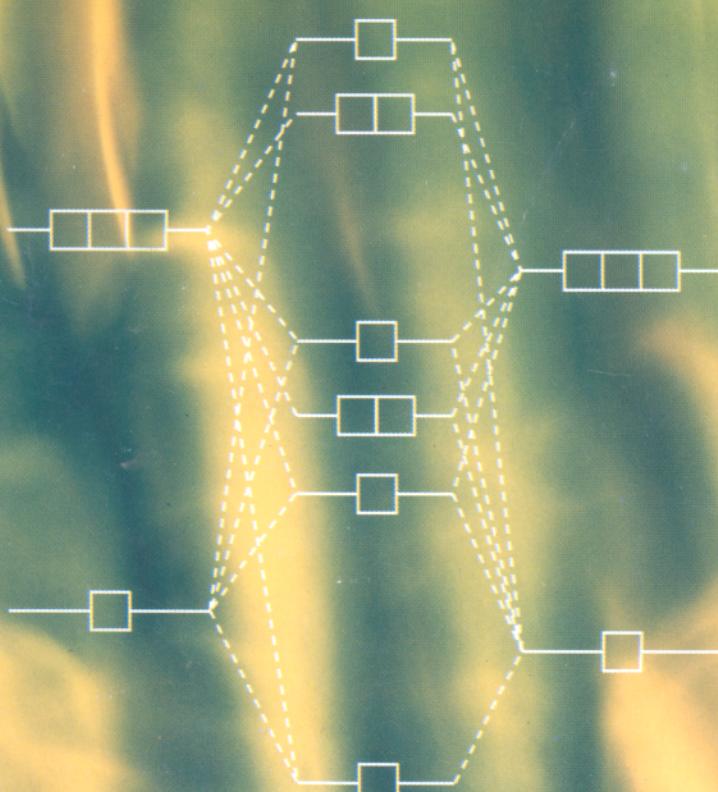


LÊ MÂU QUYỀN

HOÁ HỌC ĐẠI CƯỜNG

DÙNG CHO SINH VIÊN CÁC TRƯỜNG CAO ĐẲNG



LÊ MẬU QUYỀN

HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG

Dùng cho sinh viên các trường Cao Đẳng
(Tái bản lần thứ hai)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

Bản quyền thuộc HEVOBCO – Nhà xuất bản Giáo dục.

11 – 2007/CXB/344 – 2119/GD

Mã số : 7K621T7 – DAI

Chương 1. CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

1.1. MỞ ĐẦU

1.1.1. Thành phần của nguyên tử

Nguyên tử được cấu tạo bởi proton, neutron và electron. Proton và neutron tạo thành hạt nhân nguyên tử, trừ hạt nhân của hidro nhẹ ${}_1^1\text{H}$ không chứa neutron. Các electron chuyển động xung quanh hạt nhân nguyên tử.

Proton mang điện tích dương, electron mang điện tích âm, neutron trung hòa điện. Điện tích của mỗi proton bằng điện tích của mỗi electron nhưng ngược dấu. Trong một nguyên tử số proton bằng số electron, nên nguyên tử trung hòa về điện. Số thứ tự Z của nguyên tố trong bảng tuần hoàn đúng bằng số proton của nguyên tử nguyên tố đó.

Khối lượng của proton gần bằng khối lượng của neutron và nặng gấp khoảng 1837 lần khối lượng của electron, nên khối lượng của nguyên tử tập trung hầu hết ở hạt nhân (bảng 1.1).

Bảng 1.1. MỘT SỐ ĐẶC TÍNH CỦA PROTON, NƠTRON VÀ ELECTRON

Tên gọi	Kí hiệu	Khối lượng nghỉ		Điện tích
Proton	p	$1,673 \cdot 10^{-27}$ kg	$1,007 \text{ u}^*$	$+1,602 \cdot 10^{-19}$ C
Neutron	n	$1,675 \cdot 10^{-27}$ kg	$1,008 \text{ u}$	0
Electron	e	$9,109 \cdot 10^{-31}$ kg	$5,48 \cdot 10^{-4}$ u	$-1,602 \cdot 10^{-19}$ C

u* : đơn vị nguyên tử khối

1.1.2. Phổ nguyên tử

Cho đến năm 1913 đã có một số lớn công trình đo độ dài sóng và tần số ánh sáng có thể bị hấp thụ hay được phát ra bởi nguyên tử. Người ta đã xác định được rằng mỗi loại nguyên tử chỉ có thể hấp thụ và phát ra ánh sáng có tần số rất đặc trưng và xác định nghiêm ngặt. Từ đó nảy sinh vấn đề sau : tại sao lại như vậy, nguyên nhân gì làm xuất hiện những tần số chính xác và những tần số này thay đổi từ loại nguyên tử này đến loại nguyên tử khác ?

Những thử nghiệm trả lời các câu hỏi này đều tập trung vào nguyên tử hiđro là nguyên tử đơn giản nhất và có phổ cũng đơn giản nhất.

Các vạch phổ của nguyên tử hiđro tạo thành một số dãy. Vị trí các dãy này được biểu diễn chính xác bằng biểu thức của Ritz :

$$\sigma = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (1.1)$$

Ở đây :

σ – số sóng, nó liên hệ với bước sóng λ và tần số v bằng hệ thức :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{v}{c} \quad (1.2)$$

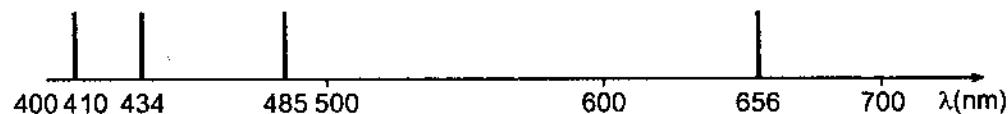
c – tốc độ ánh sáng trong chân không, $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$;

R_H – hằng số Rydberg, $R_H = 109\,677,6 \text{ cm}^{-1}$ ($1 \text{ cm}^{-1} = 11,962 \text{ J.mol}^{-1}$) ;

n và n' – những số nguyên dương, $n' > n$.

Khi $n = 1$ và $n' = 2, 3, 4, \dots$ ta có *dãy Lyman*. Các vạch phổ của dãy này nằm trong vùng tử ngoại xa. Ví dụ, $n = 2$ thì $\sigma = 82258 \text{ cm}^{-1}$, do đó $\lambda = 121,5 \text{ nm}$.

Khi $n = 2$, các vạch phổ ứng với *dãy Balmer* nằm trong vùng nhìn thấy (hình 1.1) và nhiều vạch ở miền tử ngoại gần.



Hình 1.1. Phổ phát xạ của nguyên tử hiđro trong vùng nhìn thấy

Khi $n = 3$, ứng với *dãy Paschen*; $n = 4$, *dãy Brackett* và $n = 5$ *dãy Pfund*. Ba dãy này đều nằm trong vùng hồng ngoại.

Các số liệu thực nghiệm trên rõ ràng và đơn giản, nhưng trong thời gian mười năm đầu của thế kỉ XX các nhà bác học hầu như thất vọng, vì đã không thể tìm ra được sự giải thích nào cho các số liệu đó.

Năm 1913, N. Bohr đã giả thiết rằng, không thể giải thích những số liệu đo đạc được của phổ trong khuôn khổ các thuyết đã có thời bấy giờ. Ông đã đoạn tuyệt với những khái niệm truyền thống và đưa ra giả thuyết táo bạo rằng, electron có thể quay vĩnh viễn xung quanh hạt nhân theo các quỹ đạo có bán kính xác định. Để giải thích sự tạo thành các vạch phổ, Bohr đã sử dụng thuyết lượng tử do Planck nêu ra trước đó.

Theo Planck, năng lượng bức xạ do các chất phát ra hay hấp thụ là không liên tục, mà gián đoạn, nghĩa là thành những phần riêng biệt – những lượng tử.

Năng lượng E của một lượng tử tỉ lệ với tần số bức xạ v và tuân theo hệ thức Planck :

$$E = hv \quad (1.3)$$

h – hằng số Planck, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s.

1.1.3. Thuyết Bohr giải thích phổ của nguyên tử hidro

Theo Bohr, ở trạng thái cơ bản electron độc nhất của nguyên tử hidro quay trên quỹ đạo với giá trị $n = 1$, khi đó electron có giá trị năng lượng thấp nhất. Khi bị kích thích, electron nhảy ra quỹ đạo xa hơn với $n = 2$, $n = 3, \dots$. Trạng thái kích thích này không bền, electron có xu hướng trở về quỹ đạo gần nhân hơn.

Năng lượng của electron trên quỹ đạo n được tính theo công thức :

$$E_n = - \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (1.4)$$

Trong đó : m – khối lượng của electron, kg ;

e – điện tích của electron, C, $e = -1,602 \cdot 10^{-19}$ C ;

ϵ_0 – hằng số điện môi của chân không, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ S.I. ;

h – hằng số Planck.

Giả sử electron ở trạng thái năng lượng E_n nhảy về trạng thái năng lượng $E_{n'}$ sẽ xảy ra sự phát xạ một tia sáng tần số v :

$$E_{n'} - E_n = hv$$

Nếu dùng số sóng σ thì theo các công thức (1.2) và (1.4) ta có :

$$\sigma = \frac{E_{n'} - E_n}{hc} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.5)$$

Biểu thức này giống với biểu thức của Ritz nếu đặt :

$$\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = R_H \quad (1.6)$$

Đơn vị năng lượng trong hệ S.I là đơn không thuận tiện với các biểu thức (1.4) và (1.5). Theo hệ đơn vị quốc tế S.I thì :

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -2,18 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{1}{n^2} \text{ J} \quad (1.7)$$

Nếu lấy đơn vị là electron – von (1 eV = $1,602 \cdot 10^{-19}$ J) thì :

$$E_n = -13,6 \frac{1}{n^2} \text{ eV} \quad (1.8)$$

Từ đó :

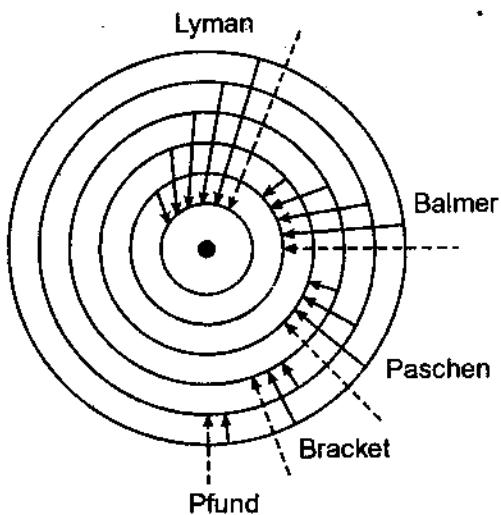
$$E_{n'} - E_n = 13,6 \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.9)$$

Thuyết Bohr áp dụng được cho cả các ion một electron (phản tử giống hidro) như He^+ , Li^{2+} , ..., khi đó :

$$E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV} \quad (1.10)$$

Ở đây : Z – số proton của phản tử được xét.

Mô hình nguyên tử Bohr chẳng bao lâu bị bác bỏ do nhiều nguyên nhân. Một mặt nó không thể mô tả được nguyên tử nhiều electron. Nhưng đó không phải là nguyên nhân chính. Những công trình kế tiếp đó đã chỉ rằng, việc khảo sát electron trong nguyên tử như phản tử gián đoạn với vị trí và tốc độ xác định nghiêm ngặt như mô hình Bohr là hoàn toàn sai lầm. Chính sự phát hiện ra *tính chất sóng* của electron, tương tự photon*, đã bác bỏ hoàn toàn mô hình nguyên tử của Bohr.



Hình 1.2. Sự xuất hiện các dãy phổ của nguyên tử hidro theo thuyết Bohr

* Về tính chất sóng – hạt của photon xem sách giáo khoa Vật lí lớp 12.

1.2. TÍNH CHẤT SÓNG – HẠT CỦA ELECTRON

Năm 1924 de Bröglie giả thiết rằng, tất cả các dạng vật chất đều thể hiện tính chất sóng. Đặc biệt các hạt vi mô, như electron, có tính chất sóng rõ rệt khi chuyển động với tốc độ v . Bước sóng λ liên hệ với khối lượng m và tốc độ v của hạt bằng hệ thức de Bröglie :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.11)$$

Trong đó : λ : mô tả tính chất sóng

m : mô tả tính chất hạt.

Ít năm sau, bằng thí nghiệm Davisson và Germer chứng minh rằng chùm electron bị nhiễu xạ bởi tinh thể hoàn toàn giống như chùm tia röntgen. Bước sóng tìm thấy của electron ứng đúng với hệ thức de Bröglie.

Một trong những hệ quả của luồng tính sóng – hạt là *nguyên lý bất định* được phát biểu bởi Heisenberg :

Không thể xác định đồng thời chính xác cả vị trí và tốc độ của vi hạt.

Chẳng hạn, một hạt chuyển động theo phương x với độ bất định về tọa độ là Δx và độ bất định về tốc độ là Δv_x thì hệ thức bất định có dạng :

$$\Delta x \cdot \Delta v_x \geq \frac{h}{m} \quad (1.12)$$

Cũng gặp hệ thức $\Delta x \cdot \Delta v_x = \frac{\hbar}{m}$ (1.13)

Trong đó : \hbar – hằng số Planck rút gọn, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Áp dụng hệ thức bất định cho nguyên tử ta thấy electron không thể quay trên quỹ đạo quanh hạt nhân chính xác như Bohr đã nghĩ. Điều đó có nghĩa là không thể áp dụng cơ học cổ điển của Newton cho các vi hạt, mà phải xây dựng một môn cơ học mới, đó là *cơ học lượng tử* (hay *cơ học sóng*).

Năm 1926 Schrödinger đã đề xuất phương trình phối hợp được tính chất hạt biểu diễn qua khối lượng m và tính chất sóng biểu diễn qua hàm sóng ψ (pxi) của vi hạt, đặt nền móng cho cơ học lượng tử.

1.3. HÀM SÓNG – PHƯƠNG TRÌNH SCHRÖDINGER

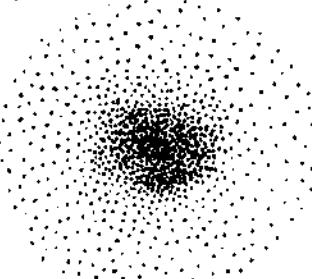
Theo cơ học lượng tử trạng thái của electron trong nguyên tử ở điểm M và thời điểm t được đặc trưng bằng hàm sóng $\psi(x, y, z, t)$. Hàm ψ chứa đựng tất cả những thông tin liên quan đến electron. Xác suất có mặt electron ở thời điểm t trong yếu tố thể tích dv là $|\psi|^2 dv$.

Xác suất tìm thấy electron trong toàn bộ không gian phải bằng 1. Vì vậy ta có :

$$\int_{\infty} |\psi|^2 dv = 1$$

Điều kiện này là điều kiện chuẩn hóa của hàm sóng.

Người ta quy ước rằng xác suất có mặt electron xung quanh hạt nhân nguyên tử khoảng 90 – 95% là *mây electron*. Ví dụ, mây electron của nguyên tử hidro là hình cầu bán kính là 0,0529 nm (hình 1.3).



Hình 1.3. Mây electron
của nguyên tử hidro

Như vậy trong cơ học lượng tử không còn khái niệm quỹ đạo mà thay bằng *obitan*. Một obitan nguyên tử là một hàm ψ của electron trong nguyên tử.

Để tìm hàm ψ , Schrödinger đã đưa ra phương trình gọi là *phương trình Schrödinger* ở trạng thái dừng (hàm ψ không phụ thuộc vào thời gian t) đối với electron khối lượng m, chuyển động trong trường thế năng V như sau :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \psi = E\psi$$

Ở đây : \hbar – hằng số Planck rút gọn :

$$\Delta \text{ – toán tử Laplace, } \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} ;$$

E – năng lượng toàn phần của electron.

Phương trình Schrödinger có thể viết gọn lại như sau :

$$H\Psi = E\Psi$$

Trong đó : $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V$

H – toán tử Hamilton.

Giải phương trình này sẽ tìm được hàm ψ của electron và năng lượng E tương ứng với nó. Rất tiếc là do tính phức tạp về mặt toán học, việc giải chính xác phương trình Schrödinger chỉ thực hiện được với nguyên tử và ion có một electron. Với các nguyên tử nhiều electron phải dùng phương pháp gần đúng. Kết quả của phương pháp này giải thích thỏa mãn các số liệu thực nghiệm.

1.4. BỐN SỐ LƯỢNG TỬ ĐẶC TRUNG CHO TRẠNG THÁI CỦA ELECTRON TRONG NGUYÊN TỬ

Kết quả giải phương trình Schrödinger cho biết rằng, hàm sóng ψ của electron phụ thuộc vào ba số lượng tử, đó là số lượng tử chính n , số lượng tử phụ l và số lượng tử từ m (cũng có thể kí hiệu m_l). Hàm ψ_{nlm} ứng với ba giá trị của n , l và m được gọi là một obitan nguyên tử (xem mục 1.5).

Những kết quả nghiên cứu lí thuyết và thực nghiệm cho thấy việc mô tả một electron trong nguyên tử là không đầy đủ khi chỉ sử dụng ba số lượng tử trên, mà cần phải đưa vào một số lượng tử nữa là số lượng tử từ spin m_s .

Sau đây chúng ta xét giá trị và ý nghĩa của bốn số lượng tử đặc trưng cho trạng thái của electron trong nguyên tử.

1.4.1. Số lượng tử chính n

Vỏ nguyên tử được chia thành các lớp electron, mỗi lớp electron được đặc trưng bằng một giá trị của số lượng tử chính n . Số lượng tử chính n nhận các giá trị nguyên dương từ 1 trở lên :

$n : 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad \dots$

Kí hiệu lớp electron : K L M N ...

Giá trị của n càng lớn, lớp electron càng xa hạt nhân.

Đối với nguyên tử hiđro hay ion một electron, n đặc trưng cho mức năng lượng E của electron trong nguyên tử hay ion và được tính bằng công thức (1.10) giống như công thức của Bohr.

Đối với nguyên tử nhiều electron, ngoài sự tương tác của electron với hạt nhân, còn sự tương tác giữa các electron với nhau, nên năng lượng của electron phụ thuộc vào hai số lượng tử, đó là số lượng tử chính n và số lượng tử phụ l . Vì vậy trong trường hợp này giá trị của n chỉ đặc trưng cho mức năng lượng trung bình của các electron trong một lớp.

1.4.2. Số lượng tử phụ l

Mỗi lớp electron từ $n = 2$ trở lên lại gồm nhiều phân lớp. Mỗi phân lớp electron đặc trưng bằng một giá trị của số lượng tử phụ l. Số phân lớp của mỗi lớp bằng đúng giá trị của n chỉ lớp đó.

Số lượng tử phụ l nhận các giá trị nguyên dương từ 0 đến $(n - 1)$:

1 : 0 1 2 3 ... $(n - 1)$

Kí hiệu các phân lớp: s p d f...

Để chỉ phân lớp thuộc lớp nào, người ta ghi giá trị của n chỉ lớp đó trước kí hiệu phân lớp. Ví dụ, lớp K ($n = 1$) có một phân lớp 1s (số 1 chỉ lớp $n = 1$, chữ s chỉ phân lớp $l = 0$).

Lớp L ($n = 2$) có hai phân lớp: 2s ($n = 2, l = 0$) và 2p ($n = 2, l = 1$).

Lớp M ($n = 3$) có ba phân lớp: 3s ($n = 3, l = 0$), 3p ($n = 3, l = 1$) và 3d ($n = 3, l = 2$).

Lớp N ($n = 4$) có bốn phân lớp: 4s ($n = 4, l = 0$), 4p ($n = 4, l = 1$), 4d ($n = 4, l = 2$) và 4f ($n = 4, l = 3$).

Ngoài ý nghĩa đặc trưng cho phân lớp electron, số lượng tử phụ l còn có ý nghĩa như sau :

- l đặc trưng cho phân mức năng lượng của các electron trong lớp electron khảo sát. Trong một lớp electron năng lượng của các electron tăng theo thứ tự ns – np – nd – nf.
- l xác định giá trị momen động lượng obitan của electron. Chính hình dạng của các obitan trong nguyên tử được rút ra từ ý nghĩa vật lí này của số lượng tử phụ l (xem hình 1.4).

1.4.3. Số lượng tử từ m

Momen động lượng obitan của electron là vectơ M, giá trị của nó được xác định bằng giá trị của số lượng tử phụ l, còn chiều của vectơ M được xác định bằng các giá trị của số lượng tử từ m. Chính từ ý nghĩa này của số lượng tử từ m mà sự định hướng của các obitan nguyên tử không thể tùy ý, nghĩa là phải theo hướng xác định (hình 1.4).

Üng với một giá trị của l có $2l + 1$ giá trị của m bắt đầu từ -1 đến $+1$. Đó là các giá trị nguyên kể cả số 0. Ví dụ :

Khi $l = 0$ chỉ có một giá trị của $m = 0$.

Khi $l = 1$ có ba giá trị của m là $-1, 0$ và $+1$

Khi $l = 2$ có năm giá trị của m là $-2, -1, 0, +1$ và $+2$

Khi $l = 3$ có bảy giá trị của m là $-3, -2, -1, 0, +1, +2$ và $+3$

1.4.4. Số lượng tử từ spin m_s

Các dữ kiện thực nghiệm và sự nghiên cứu lí thuyết cho thấy electron còn có momen động lượng nội tại (momen spin). Uhlenbeck và Goudsmit giải thích sự tồn tại của momen spin bằng sự chuyển động tự quay của electron xung quanh trục riêng của nó, tương tự như quả đất tự quay xung quanh trục của mình. Mặc dù sự giải thích này không được khoa học hiện đại chấp nhận, nhưng sự tồn tại của momen spin là một thực tế khách quan.

Hình chiếu của momen spin lên hướng đã chọn (ví dụ, lên trục z) được đặc trưng bằng số lượng tử thứ tư m_s . Số lượng tử từ spin m_s chỉ có thể có hai giá trị là $+\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$.

Bốn số lượng tử n, l, m và m_s hoàn toàn xác định trạng thái của electron trong nguyên tử.

1.5. OBITAN NGUYÊN TỬ

Mỗi hàm sóng ψ_{nlm} của electron trong nguyên tử là kết quả của lời giải phương trình Schrödinger được gọi là một *obitan nguyên tử* (AO – Atomic Orbital). Mỗi obitan nguyên tử thường được biểu diễn bằng một ô vuông và được gọi là ô lượng tử.

Ví dụ, $n = 1 \Rightarrow l = 0 \Rightarrow m = 0$: ba giá trị này ứng với obitan 1s và được biểu diễn bằng một ô lượng tử \square .

$$n = 2 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} l = 0 \Rightarrow m = 0, \text{ ta có obitan } 2s \\ l = 1 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} m = -1, \text{ ta có obitan } 2p_y \\ m = 0, \text{ ta có obitan } 2p_z \\ m = 1, \text{ ta có obitan } 2p_x \end{array} \right. \end{array} \right.$$



$$\left. \begin{array}{l} m = -1, \text{ ta có obitan } 2p_y \\ m = 0, \text{ ta có obitan } 2p_z \\ m = 1, \text{ ta có obitan } 2p_x \end{array} \right\}$$



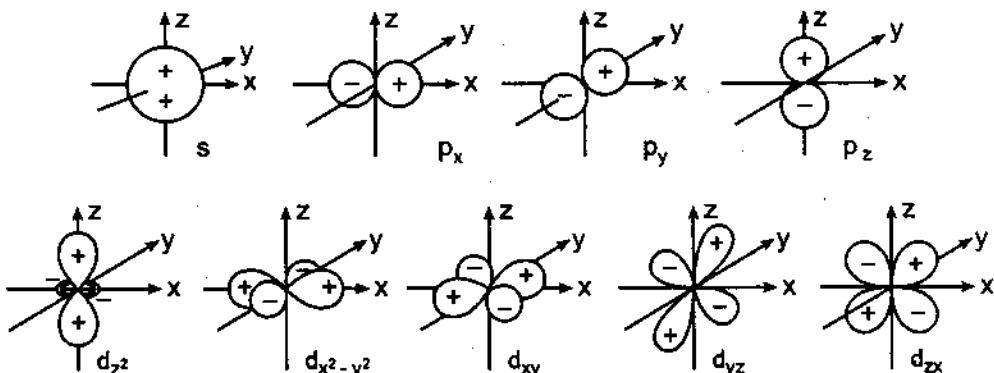
Ba obitan 2p cùng năng lượng nên được viết dưới dạng ba ô lượng tử liền nhau.

$$n = 3 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 1 = 0 \Rightarrow m = 0, \text{ta có obitan } 3s : \boxed{} \\ 1 = 1 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} m = -1, \text{ta có obitan } 3p_y \\ m = 0, \text{ta có obitan } 3p_z \\ m = 1, \text{ta có obitan } 3p_x \end{array} \right. \end{array} \right. \boxed{} \\ 1 = 2 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} m = -2, \text{obitan } 3d_{xy} \\ m = -1, \text{obitan } 3d_{yz} \\ m = 0, \text{obitan } 3d_{z^2} \\ m = 1, \text{obitan } 3d_{zx} \\ m = 2, \text{obitan } 3d_{x^2-y^2} \end{array} \right. \boxed{} \right.$$

Năm obitan 3d cùng năng lượng được viết năm ô lượng tử liền nhau.

Theo quan điểm của nhà hóa học, hình dạng của các obitan nguyên tử rất quan trọng. Như đã nói ở trên số lượng tử phụ xác định hình dạng các obitan, còn số lượng tử từ m xác định hướng của các obitan xung quanh hạt nhân nguyên tử. Các obitan s ứng với $l = 0$ và $m = 0$ có dạng hình cầu, tâm là hạt nhân nguyên tử. Các obitan p ứng với $l = 1$ gồm hai hình cầu tiếp xúc với nhau ở hạt nhân nguyên tử. Ba giá trị $m = -1, 0$ và $+1$ ứng với ba sự định hướng khác nhau của ba obitan p xung quanh hạt nhân. Các obitan d ($l = 2$) là hình khối bốn cánh tiếp xúc nhau ở hạt nhân. Có năm obitan d ứng với năm giá trị của m là $-2, -1, 0, 1$ và 2 .

Trên các mặt giới hạn biểu diễn hình dạng các obitan nguyên tử người ta ghi các dấu + và - của hàm sóng ψ (hình 1.4).



Hình 1.4. Hình dạng và sự định hướng các AO s, p và d.

1.6. SỰ PHÂN BỐ CÁC ELECTRON TRONG NGUYÊN TỬ Ở TRẠNG THÁI CƠ BẢN

Sự phân bố các electron trong nguyên tử ở trạng thái cơ bản tuân theo nguyên lý loại trừ Pauli, quy tắc Kleckopxki và quy tắc Hund.

1.6.1. Nguyên lý loại trừ Pauli

Trong một nguyên tử không thể tồn tại hai electron có cùng giá trị của bốn số lượng tử n, l, m và m_s .

Ví dụ, ở lớp K : $n = 1 \Rightarrow l = 0 \Rightarrow m = 0 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$.

Vậy ở lớp K có nhiều nhất hai electron : electron thứ nhất ứng với các giá trị $n = 1, l = 0, m = 0$ và $m_s = +\frac{1}{2}$; electron thứ hai với $n = 1, l = 0, m = 0$ và $m_s = -\frac{1}{2}$.

Hai electron này phải khác nhau ở giá trị m_s . Nếu giả thiết ở lớp K có thêm một electron thứ ba thì nó sẽ có các giá trị bốn số lượng tử trùng với một trong hai electron trên, như vậy trái với nguyên lý Pauli.

Dựa vào nguyên lý Pauli có thể tính được số electron tối đa trên một AO, trong một phân lớp và một lớp electron.

Ví dụ, lớp K đã xét ở trên ứng với $n = 1, l = 0, m = 0$ là obitan 1s có tối đa hai electron với các giá trị m_s khác dấu nhau. Hai electron trên một obitan thường được biểu diễn bằng hai mũi tên trái chiều nhau trong một ô lượng tử : $\boxed{\uparrow\downarrow}$. Hai electron như thế gọi là *hai electron đã ghép đôi* (ghép cặp).

Ví dụ khác, xét lớp L ($n = 2$) :

$$n = 2 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} l = 0 \Rightarrow m = 0 (\text{AO } 2s) \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2} \text{ và } m_s = -\frac{1}{2} : \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \\ l = 1 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} m = -1 (\text{AO } 2p_y) \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2} \text{ và } m_s = -\frac{1}{2} \\ m = 0 (\text{AO } 2p_z) \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2} \text{ và } m_s = -\frac{1}{2} \\ m = 1 (\text{AO } 2p_x) \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2} \text{ và } m_s = -\frac{1}{2} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

$\boxed{\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow}$

Vậy ở lớp L có tối đa bốn obitan (một AO 2s và 3 AO 2p), mỗi obitan có nhiều nhất hai electron ghép đôi. Về phương diện phân lớp, lớp L có

hai phân lớp : phân lớp 2s có tối đa hai electron và phân lớp 2p có tối đa sáu electron. Số electron tối đa ở lớp L là tám.

Bằng cách tính như trên ta thu được số electron tối đa ở mỗi AO là 2, ở phân lớp s là 2, phân lớp p là 6, phân lớp d là 10, phân lớp f là 14 và ở mỗi lớp là $2n^2$.

1.6.2. Quy tắc Kleckopxki

Trong một nguyên tử nhiều electron, thứ tự điền các electron vào các phân lớp sao cho tổng số $n + l$ tăng dần. Khi hai phân lớp có cùng giá trị $n + l$ thì electron điền trước tiên vào phân lớp có giá trị n nhỏ hơn.

Thứ tự điền các electron vào các phân lớp như sau :

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

Ví dụ, nguyên tử titan có 22 electron, vì nguyên tố titan ở ô thứ 22 trong bảng tuần hoàn ($Z = 22$). Sự điền các electron vào nguyên tử titan như sau :

1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d²

Từ cấu hình electron này ta có thể tính được số electron ở mỗi lớp :
Lớp K (2e) ; Lớp L (8e) ; lớp M (10e) và lớp N (2e) ;

Ti ($Z = 22$) : 1s² | 2s² 2p⁶ | 3s² 3p⁶ 3d² | 4s²

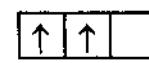
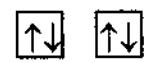
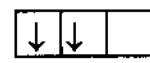
Đó là cấu hình electron của nguyên tử titan dưới dạng chữ.

Thay cho quy tắc Kleckopxki trong một số tài liệu người ta trình bày nguyên lí vững bền như sau : *Trong một nguyên tử các electron chiếm các phân lớp có năng lượng từ thấp đến cao.*

1.6.3. Quy tắc Hund

Trong một phân lớp chưa đủ số electron tối đa, các electron có xu hướng phân bố đều vào các obitan (các ô lượng tử) sao cho có số electron độc thân với các giá trị số lượng tử từ spin m_s cùng dấu là lớn nhất.

Ví dụ, nguyên tử C ($Z = 6$) ; N ($Z = 7$) và O ($Z = 8$) ở trạng thái cơ bản có cấu hình electron theo quy tắc Hund như sau :

C :  hoặc  hoặc  

$1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^2 \qquad \qquad \qquad 1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^2$

N :	$1s^2$	$2s^2$	$2p^3$	hoặc	$1s^2$	$2s^2$	$2p^3$
O :	$1s^2$	$2s^2$	$2p^4$	hoặc	$1s^2$	$2s^2$	$2p^4$

Những cách viết khác với trên đều trái với quy tắc Hund về cấu hình electron của nguyên tử ở trạng thái cơ bản. Chẳng hạn, hai cách viết cấu hình electron của nguyên tử nitơ ở trạng thái cơ bản như sau là trái với quy tắc Hund :

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\quad$	hoặc	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$
----------------------	----------------------	-----------------------------------	------	----------------------	----------------------	------------------------------

Một electron chiếm một AO (ô lượng tử) được gọi là *electron đặc thân*.

Cấu hình electron nguyên tử được viết dưới dạng ô lượng tử như trên gọi là *cấu hình electron nguyên tử dưới dạng ô lượng tử*, để phân biệt với *cấu hình electron dưới dạng chữ đã đề cập* ở trên.

Câu hỏi và bài tập

- Hãy cho biết giá trị và ý nghĩa của bốn số lượng tử đặc trưng cho trạng thái của electron trong nguyên tử.
- Mỗi orbital nguyên tử được đặc trưng bằng những số lượng tử nào ? Lấy ví dụ. Hãy biểu diễn các AO s, p_x và p_z trên tọa độ Descartes.
- Mây electron là gì ? Hãy mô tả mây electron của nguyên tử hiđro.
- Sự phân bố các electron trong nguyên tử ở trạng thái cơ bản tuân theo những nguyên lý và quy tắc nào ? Phát biểu chúng và lấy ví dụ minh họa.
- Viết cấu hình electron nguyên tử dưới dạng chữ và dạng ô lượng tử của các nguyên tố có số thứ tự 15, 26, 32 và 40.
- Hãy cho biết số thứ tự Z của các nguyên tố mà nguyên tử của chúng có các phân lớp electron ngoài cùng là 3p⁶4s²; 3d¹4s²; 4p³.
- Tính năng lượng của electron (bằng J) trong nguyên tử hiđro ở trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích khi electron ở lớp L. Nguyên tử hiđro ở trạng thái nào bền hơn ?
Tính bước sóng λ khi electron ở lớp L trở về lớp K.
ĐS : $-2,18 \cdot 10^{-18}$ J và $-5,45 \cdot 10^{-19}$ J ; 122 nm.
- Dùng nguyên lý Pauli hãy tính số electron tối đa trong các phân lớp 3d và 4f.
ĐS : 3d (10e) và 4f (14e).

Chương 2. BẢNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC

2.1. CẤU TẠO CỦA BẢNG TUẦN HOÀN

Hiện nay người ta đã biết trên 100 nguyên tố hóa học được xếp thành bảy chu kì và tám nhóm A, tám nhóm B (bảng 2.1).

Những nguyên tố trong cùng một chu kì và trong cùng một nhóm có những đặc điểm chung được trình bày dưới đây.

2.1.1. Chu kì

Các nguyên tử của các nguyên tố trong cùng một chu kì đều có *số lớp electron bằng nhau và bằng số thứ tự chu kì chứa chúng*.

Ví dụ, các nguyên tử của các nguyên tố chu kì 2 đều có hai lớp electron là lớp K và lớp L.

Các nguyên tử của các nguyên tố chu kì 3 đều có ba lớp electron là các lớp K, L và M.

2.1.2. Nhóm

Các nguyên tử của các nguyên tố trong cùng một nhóm đều có *cấu hình electron hóa trị tương tự nhau*. Đây là yếu tố cơ bản nhất quyết định tính chất tương tự nhau của các nguyên tử, các đơn chất và hợp chất trong cùng nhóm.

Nhóm A. Nguyên tử của các nguyên tố nhóm A có những đặc điểm cấu hình electron như sau :

- *Sự di chuyển electron cuối cùng vào nguyên tử theo quy tắc Kleckopxki đều xảy ra ở ns hoặc np* (n là lớp electron ngoài cùng).

Ví dụ, nguyên tử của nguyên tố Z = 3 : $1s^2 2s^1$, electron cuối cùng được di chuyển vào 2s. nên nguyên tố này thuộc nhóm A.

Nguyên tử của các nguyên tố Z = 9 : $1s^2 2s^2 2p^5$ và nguyên tố Z = 31 : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$ đều thuộc nhóm A vì sự di chuyển electron cuối cùng đều xảy ra ở np.

- Số electron ở lớp ngoài cùng của nguyên tử đúng bằng số thứ tự nhóm chứa nó. Điều này được khẳng định hoàn toàn khi số electron ở lớp ngoài cùng lớn hơn hai. Ví dụ, hai nguyên tố xét ở trên thì nguyên tố

Bảng 2.1. BẢNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYỄN TỐ HÓA HỌC

Chu kỳ	Chuỗi	(H)	Số thứ tự																		(H)	
			I A		II A		III A		IV A		V A		VI A		VII A		VIIIA		VIIIA			
Chu kỳ 1	Li	4 Be																			2 He	
2	Lif	Berili	1.0079	1s ¹	Hidrio																4.0026 1s ²	
3	Nati	Magi	22.9898	3s ¹	Scandi	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	9 Ne	
4	Kali	Carni	39.098	40.08	Vanađi	51.986	50.942	51.988	51.986	54.538	55.847	58.9332	58.9332	63.546	65.37	69.72	72.59	74.9216	78.96	83.80	Neon	
5	Rubidi	Stronfi	85.468	87.62	Zinconi	92.9064	91.224	91.906	98.9062	95.94	98.9062	101.07	102.9055	106.42	112.11	114.82	118.69	121.75	127.60	131.30	Kripton	
6	Cesi	Bari	132.9054	137.33	Tantali	178.49	180.9479	183.85	186.207	190.2	195.99	196.9665	204.87	210.19	217.60	226.9045	231.30	241.60	251.60	261.60	271.60	Xenon
7	Franzi	Radi	(223)	268.0254	Achini	227.03	(281)	Hani	—	—	—	—	—	108	109	110	—	—	—	—	Ar	
				7s ²																		

*	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Ho	Ceri	Praseodim	Neodim	Prometi	Samarani	Eropi	Gadolini	Tebi	Dyprozi	Hanomi	Ecbi	Tuli	Ytobi	Luteti
Lantan	140.12	140.9077	144.24	(145)	150.36	151.965	157.25	158.9254	162.50	164.9304	167.26	168.9343	173.04	174.967
	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ² 5d ²	4f ³ 5d ²	4f ⁴ 5d ²	4f ⁵ 6s ²	4f ⁶ 6s ²	4f ⁷ 6s ²	4f ⁸ 6s ²	4f ⁹ 6s ²	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹² 6s ²	4f ¹³ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ²
*	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
Ho	Thor	Protactini	Uran	Nepluni	Plutoni	Amenxi	Curi	Beckeli	Californi	Enstieni	Feceni	Menseleni	Nobeli	Lorenxi
Actini	232.0381	231.0359	238.029	237.0482	242.06	(243)	(247)	(247)	(251)	(257)	(258)	(259)	(260)	(261)
	6s ² 7s ²	5f ² 5d ¹ 7s ²	5f ³ 5d ¹ 7s ²	5f ⁴ 5d ¹ 7s ²	5f ⁵ 6s ²	5f ⁶ 6s ²	5f ⁷ 6s ²	5f ⁸ 7s ²	5f ⁹ 7s ²	5f ¹⁰ 7s ²	5f ¹¹ 7s ²	5f ¹² 7s ²	5f ¹³ 7s ²	5f ¹⁴ 7s ²

$Z = 9$ thuộc nhóm VII A, vì nguyên tử có bảy electron ở lớp ngoài cùng ($2s^2 2p^5$) ; nguyên tố $Z = 31$ thuộc nhóm IIIA vì nguyên tử của nó có ba electron ở lớp ngoài cùng ($4s^2 4p^1$).

Khi nguyên tử của nguyên tố có số electron ở lớp ngoài cùng ít hơn ba thì nguyên tố đó có thể ở nhóm A hoặc nhóm B. Nguyên tố loại này chỉ được khẳng định ở nhóm A khi sự điền electron cuối cùng xảy ra ở ns. Khi đó số electron ở lớp ngoài cùng của nguyên tử cũng bằng số thứ tự nhóm chứa nó.

Ví dụ, nguyên tử của nguyên tố $Z = 3$ đã xét ở trên thuộc nhóm IA ; nguyên tử của nguyên tố $Z = 12 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ thuộc nhóm IIA.

Để nhận biết một nguyên tố thuộc nhóm A nào ta dựa vào cấu hình electron nguyên tử như sau :

IA : sự điền electron cuối cùng của nguyên tử kết thúc ở ns^1 , trừ hidro có cấu hình electron nguyên tử $1s^1$ thường được coi là nguyên tố đặc biệt không thuộc nhóm nào vì tính chất của nó khác nhiều với các nguyên tố còn lại trong bảng tuần hoàn. Đôi khi ta thấy hidro được xếp vào nhóm IA vì hidro có khả năng tạo thành ion H^+ giống các nguyên tố nhóm IA hoặc được xếp vào nhóm VIIA vì hidro cũng có khả năng tạo thành ion H^- giống các nguyên tố nhóm VIIA. Các nguyên tố nhóm IA có tên gọi là các *kim loại kiềm*.

IIA : sự điền electron cuối cùng vào nguyên tử kết thúc ở ns^2 , trừ heli có cấu hình electron nguyên tử $1s^2$. Hai electron ở nguyên tử heli đã bão hòa lớp K rất bền, nên rất trơ về phương diện hóa học và được xếp vào nhóm các khí hiếm (nhóm VIIIA). Các nguyên tố Ca, Sr và Ba của nhóm này có tên là các *kim loại kiềm thổ*.

IIIA : sự điền electron vào nguyên tử kết thúc ở np^1 .

IVA : sự điền electron vào nguyên tử kết thúc ở np^2 .

VVA : sự điền electron vào nguyên tử kết thúc ở np^3 .

VIA : sự điền electron vào nguyên tử kết thúc ở np^4 .

VIIA : sự điền electron vào nguyên tử kết thúc ở np^5 . Các nguyên tố nhóm VIIA có tên gọi là các *halogen*.

VIIIA : sự điền electron vào nguyên tử kết thúc ở np^6 . Nhóm này có thêm nguyên tố heli ($Z = 2$) như đã nói ở trên. Các nguyên tố nhóm VIIIA có tên gọi là các *khí hiếm*.

Nhóm B. Các nguyên tố nhóm B có những đặc điểm cấu hình electron nguyên tử như sau :

- Sự điền electron cuối cùng vào nguyên tử của các nguyên tố nhóm B xảy ra ở $(n - 1)d$ hoặc $(n - 2)f^{(*)}$. Ví dụ, các nguyên tố $Z = 21, 30$ và 59 đều thuộc nhóm B vì cấu hình electron nguyên tử của chúng như sau :

$$Z = 21 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$$

$$Z = 30 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$$

Sự điền electron cuối cùng vào hai nguyên tử này đều xảy ra ở $(n - 1)d$.

$$Z = 59 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^3$$

Sự điền electron cuối cùng vào nguyên tử này xảy ra ở $(n - 2)f$.

- Số electron ở lớp ngoài cùng của hầu hết các nguyên tử là hai (ns^2). Một số ít nguyên tử có số electron ở lớp ngoài cùng là một (ns^1). Duy nhất một trường hợp của nguyên tử paladi ($Pd, Z = 46$) có cấu hình electron khá đặc biệt. Paladi ở chu kì 5, đáng lẽ nguyên tử của nó phải có năm lớp electron : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^8 5s^2$, nhưng thực tế chỉ có bốn lớp electron : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$. So sánh hai cấu hình electron ta thấy có hai electron ở $5s$ chuyển vào $4d$.

Vậy số electron ở lớp ngoài cùng của các nguyên tử nhóm B đều ít hơn ba.

Nếu viết cấu hình electron nguyên tử theo quy tắc Kleckopksi thì tất cả nguyên tử của các nguyên tố nhóm B đều có hai electron ở lớp ngoài cùng (ns^2). Tuy nhiên thực nghiệm xác nhận rằng ở một số nguyên tử của nguyên tố nhóm B, một electron ở ns^2 chuyển vào $(n - 1)d$, trừ một trường hợp ở paladi đã xét ở trên thì cả hai electron $5s^2$ đều chuyển vào $4d$. Sự chuyển electron như thế thường xảy ra khi phân lớp $(n - 1)d$ gần bao hòa số electron (d^{10}) hoặc gần nửa bao hòa (d^5), vì các phân lớp bao hòa hay nửa bao hòa là các phân lớp bền và năng lượng các phân lớp ns và $(n - 1)d$ xấp xỉ nhau. Ví dụ, các nguyên tử crom ($Z = 24$) và molipđen ($Z = 42$) đáng lẽ có hai phân lớp ngoài cùng là $(n - 1)d^4 ns^2$, nếu viết theo quy tắc Kleckopksi, nhưng thực tế là $(n - 1)d^5 ns^1$. Các phân lớp

* Nhiều trường hợp người ta không xếp các nguyên tố này vào nhóm nào cả.

electron ngoài cùng của các nguyên tử nhóm IB thực tế là $(n - 1)d^{10} ns^1$ thay cho $(n - 1)d^9 ns^2$ v.v..

Cấu hình electron nguyên tử của một số nguyên tố mà sự điền electron cuối cùng xảy ra ở $(n - 2)f$ cũng hơi khác so với quy tắc Kleckopksi. Ví dụ, ba phân lớp electron ngoài cùng của gadolini ($Z = 64$) thực tế là $4f^7 5d^1 6s^2$, thay cho $4f^8 5d^0 6s^2$, nghĩa là có một electron từ $4f^8$ chuyển ra $5d$. Các nửa bão hòa f^7 và bão hòa f^{14} cũng là các cấu hình bền.

Để nhận biết một nguyên tố thuộc nhóm B nào dựa vào cấu hình electron nguyên tử như sau :

IIIB : nguyên tử của các nguyên tố nhóm này có hai phân lớp electron ngoài cùng là $(n - 1)d^1 ns^2$. Người ta thường ghép các nguyên tố mà nguyên tử của chúng đang được điền ở $(n - 2)f$ vào nhóm IIIB. Tuy nhiên tính chất của các nguyên tố này khác nhiều với các nguyên tố nhóm IIIB, nên ít khi chúng được khảo sát chung với các nguyên tố nhóm IIIB.

IVB : nguyên tử có hai phân lớp ngoài cùng là $(n - 1)d^2 ns^2$

VB : nguyên tử có hai phân lớp ngoài cùng là $(n - 1)d^3 ns^2$, trừ niobi ($Nb, Z = 41$) : $4d^4 5s^1$.

VIB : nguyên tử có hai phân lớp ngoài cùng là $(n - 1)d^4 ns^2$ trừ crom ($Cr, Z = 24$) và molipđen ($Mo, Z = 42$) : $(n - 1)d^5 ns^1$.

VIIIB : nguyên tử có hai phân lớp ngoài cùng là $(n - 1)d^5 ns^2$.

VIIIB : nguyên tử có hai phân lớp ngoài cùng là $(n - 1) d^{6,7,8} ns^2$, trừ ruteni ($Ru, Z = 44$) : $4d^7 5s^1$, rodi ($Rh, Z = 45$) : $4d^8 5s^1$, paladi ($Z = 46$) : $4d^{10} 5s^0$ và platin ($Pt, Z = 78$) : $5d^9 6s^1$.

IB : nguyên tử có hai phân lớp ngoài cùng là $(n - 1)d^{10} ns^1$

IIB : nguyên tử có hai phân lớp ngoài cùng là $(n - 1)d^{10} ns^2$.

2.1.3. Nguyên tố s, p, d và f. Nguyên tố chuyển tiếp d và f

Những nguyên tố mà sự điền electron cuối cùng vào nguyên tử của chúng xảy ra ở ns gọi là các *nguyên tố s*.

Cũng định nghĩa tương tự cho các *nguyên tố p, d và f*.

Vậy các nguyên tố các nhóm IA và IIA là những nguyên tố s ; các nguyên tố các nhóm từ IIIA đến VIIIA là các nguyên tố p. Các nguyên tố d đều nằm ở các nhóm B. Các nguyên tố f có vị trí đặc biệt : có thể ghép

chúng vào nhóm IIIB, nhưng đa số các nguyên tố f có tính chất khác với các nguyên tố nhóm IIIB, nên tính chất của chúng thường được khảo sát riêng.

Các nguyên tố mà sự điền electron cuối cùng vào nguyên tử xảy ra ở 4f được gọi là *các lantanoit* hay *các nguyên tố họ lantan* (có số Z từ 58 đến 71), còn sự điền electron cuối cùng xảy ra ở 5f gọi là *các actinoit* hay *các nguyên tố họ actini* (có số Z từ 90 đến 103).

Các nguyên tố d và f còn có tên là *các nguyên tố chuyển tiếp d và f*.

2.2. BÁN KÍNH NGUYÊN TỬ VÀ ION

Theo quan điểm của cơ học lượng tử về cấu tạo nguyên tử thì bán kính nguyên tử và ion không có giá trị xác định nghiêm ngặt, vì mây electron trong nguyên tử không có giới hạn rõ rệt. Hơn nữa trạng thái của các electron trong nguyên tử tự do khác với trạng thái của các electron khi nguyên tử đã tham gia liên kết (trong phân tử, tinh thể), nên phải có quy ước về bán kính nguyên tử và ion.

Người ta thường dùng bán kính nguyên tử và ion với quy ước như sau :

- Bán kính nguyên tử cộng hóa trị bằng nửa khoảng cách giữa hai hạt nhân của hai nguyên tử giống nhau liên kết đơn cộng hóa trị với nhau ở 25°C. Ví dụ, khoảng cách giữa hai hạt nhân trong phân tử Cl₂ là 0,1998 nm^(*), nên bán kính nguyên tử cộng hóa trị của clo là 0,0994 nm ; khoảng cách giữa hai hạt nhân nguyên tử cacbon gần nhau nhất trong tinh thể kim cương là 0,1544 nm, nên bán kính nguyên tử cộng hóa trị của cacbon là 0,0772 nm.

- Bán kính nguyên tử kim loại bằng nửa khoảng cách giữa hai hạt nhân của hai nguyên tử kim loại gần nhau nhất trong tinh thể kim loại. Ví dụ, khoảng cách gần nhau nhất giữa hai hạt nhân natri trong tinh thể natri là 0,3716 nm, nên bán kính nguyên tử kim loại natri là 0,1858 nm.

- Bán kính ion được tính trong tinh thể ion. Trong tinh thể ion người ta quy ước rằng khoảng cách giữa hai tâm ion dương và ion âm gần nhau nhất bằng tổng số bán kính ion dương và ion âm đó. Như vậy, cần phải biết bán kính của một trong hai ion mới xác định được bán kính của ion kia. Trên cơ sở các số liệu lí thuyết và thực nghiệm, người ta thừa nhận rằng bán kính của ion O²⁻ là 0,140 nm và bán kính của ion F⁻ là 0,136 nm.

(*) 1nm = 10⁻⁹m

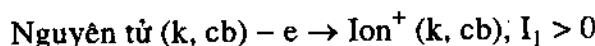
Nói chung từ trái sang phải trong một chu kì, bán kính nguyên tử giảm dần và trong chu kì nhỏ bán kính nguyên tử giảm nhanh hơn so với trong chu kì lớn.

Từ trên xuống trong một nhóm A, bán kính nguyên tử và ion cùng diện tích tăng dần, còn trong một nhóm B từ nguyên tố thứ nhất đến nguyên tố thứ hai các bán kính này thường tăng chậm, từ nguyên tố thứ hai đến nguyên tố thứ ba thường không biến đổi mấy.

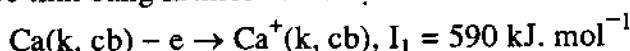
2.3. NĂNG LƯỢNG ION HÓA CỦA NGUYÊN TỬ

Phân biệt năng lượng ion hóa thứ nhất I_1 , năng lượng ion hóa thứ hai I_2 , năng lượng ion hóa thứ ba I_3 ...

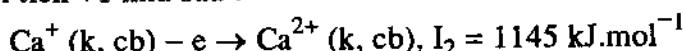
Năng lượng ion hóa thứ nhất của nguyên tử là năng lượng tối thiểu cần để bứt một electron ra khỏi nguyên tử ở trạng thái khì, cơ bản thành ion mang số điện tích +1 cũng ở trạng thái khì, cơ bản :



I thường được tính bằng kJ.mol^{-1} . Ví dụ :



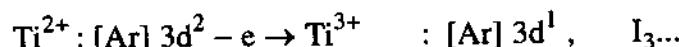
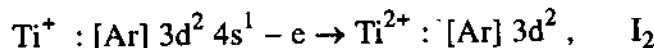
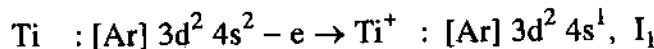
Năng lượng ion hóa thứ hai ứng với quá trình bứt electron thứ hai từ ion mang số điện tích +1 như sau :



Định nghĩa tương tự cho năng lượng ion hóa thứ ba, thứ tư, ... Luôn luôn có $I_1 < I_2 < I_3 \dots < I_n$

Khi nguyên tử bị ion hóa thì electron liên kết yếu nhất với hạt nhân bị bứt ra trước tiên, đó là electron ở lớp ngoài cùng (electron ứng với giá trị số lượng tử chính n lớn nhất) có năng lượng lớn nhất (electron ứng với giá trị số lượng tử phụ l lớn nhất). Như vậy đối với các nguyên tử nhóm B, electron bị bứt ra trước tiên khi bị ion hóa là electron ns.

Ví dụ : Cấu hình electron nguyên tử của titan ($Z = 22$) là $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$, trong đó $[\text{Ar}]$ là cấu hình electron của nguyên tử argon, khi bị ion hóa electron bị bứt ra trước là 4s, sau đó mới đến 3d :



Năng lượng ion hóa là величина đặc trưng cho khả năng nhường electron của nguyên tử khi tham gia phản ứng oxi hóa – khử. Nói chung величина này biến thiên không đơn điệu theo diện tích hạt nhân nguyên tử tăng dần, nhưng có thể rút ra một số quy luật biến thiên năng lượng ion hóa thứ nhất trong một chu kì và một nhóm như sau :

- Từ trái sang phải trong một chu kì năng lượng ion hóa thứ nhất nói chung tăng dần và đạt giá trị cực đại ở nguyên tử cuối cùng của chu kì (ở nguyên tử khí hiếm).

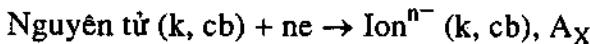
Từ nguyên tử khí hiếm của chu kì trước đến nguyên tử đầu tiên của chu kì tiếp theo, năng lượng ion hóa thứ nhất giảm xuống đột ngột, rồi sau đó lại tăng dần cho đến nguyên tử cuối cùng của chu kì, tương tự chu kì trước đó.

Quá trình biến thiên của I_1 như trên cứ lặp đi lặp lại từ chu kì này đến chu kì khác gọi là sự biến thiên tuần hoàn của I_1 .

- Từ trên xuống trong một nhóm A giá trị I_1 giảm dần, còn trong một nhóm B sự biến thiên này chậm và không đều, nhưng thường tăng dần từ trên xuống trong một nhóm.

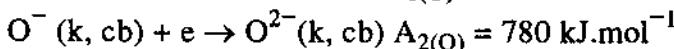
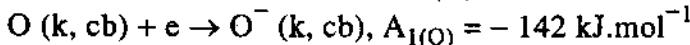
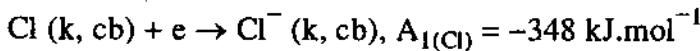
2.4. ÁI LỰC VỚI ELECTRON CỦA NGUYÊN TỬ

Ái lực với electron của nguyên tử là khả năng kết hợp electron của nguyên tử thành ion âm. Khả năng này được đặc trưng bằng năng lượng gắn kết electron của nguyên tử và được định nghĩa theo sơ đồ sau :



Ở đây A_X là năng lượng gắn kết n electron của nguyên tử X. Có thể phân biệt năng lượng gắn kết electron thứ nhất $A_{1(X)}$, thứ hai $A_{2(X)}$...

Ví dụ :



Khác với năng lượng ion hóa, giá trị của nó luôn luôn dương, còn năng lượng gắn kết electron có thể âm, dương hoặc bằng không. Ái lực với electron càng lớn thì năng lượng gắn kết electron càng nhỏ. Ái lực với

electron lớn nhất ở halogen, yếu nhất ở các nguyên tử có phân lớp electron ngoài cùng bao hòa np^6 hoặc ns^2 .

2.5. ĐỘ ĐIỆN ÂM CỦA NGUYÊN TỐ

Độ điện âm của nguyên tố là khả năng của nó hút cặp electron liên kết trong phân tử về phía mình. Độ điện âm càng lớn thì khả năng này càng lớn. Ta ký hiệu độ điện âm của nguyên tố là χ (khi).

Ví dụ, trong phân tử HCl, cặp electron liên kết bị lệch về phía Cl vì độ điện âm của Cl lớn hơn của H. Trong NaCl thì cặp electron liên kết chuyển hẳn sang Cl vì độ điện âm của Cl lớn hơn nhiều so với Na.

Một số tác giả đã đề xuất cách tính độ điện âm của các nguyên tố. Sau đây là cách tính độ điện âm của Mulliken.

Theo Mulliken thì độ điện âm của nguyên tố được tính từ năng lượng ion hóa và năng lượng gắn kết electron của nguyên tử nguyên tố đó. Ví dụ, xét sự hình thành phân tử XY từ các nguyên tử X và Y. Có thể xảy ra một trong hai trường hợp sau :

- X nhường electron chuyển thành X^+ , cần năng lượng I_X , còn Y nhận electron chuyển thành Y^- ứng với năng lượng gắn kết electron A_Y . Năng lượng của quá trình tạo thành X^+ và Y^- là $I_X + A_Y$.
- X nhận electron của Y thành X^- và Y^+ và năng lượng của quá trình này là $I_Y + A_X$.

Quá trình thực tế xảy ra là quá trình giải phóng nhiều năng lượng hơn, nghĩa là $I + A$ nhỏ hơn. Giả thiết xảy ra quá trình tạo thành X^+Y^- thì ta có :

$$I_X + A_Y < I_Y + A_X$$

hay $I_X - A_X < I_Y - A_Y$

Hiệu số $I - A$ của nguyên tử một nguyên tố là *độ điện âm* của nguyên tố đó. Trong trường hợp xét ở trên $I - A$ của Y lớn hơn so với X nên độ điện âm của Y lớn hơn X.

Một số tác giả khác cũng đề xuất các phương pháp khác để tính độ điện âm. Để phù hợp với độ điện âm của các tác giả khác nhau, độ điện âm của Mulliken được tính bằng công thức sau :

$$\chi = \frac{I - A}{516} + 0,17$$

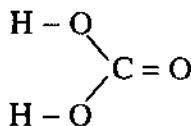
I và A là năng lượng ion hóa thứ nhất và năng lượng gắn kết electron thứ nhất của nguyên tử nguyên tố được xét, tính bằng $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Trong một chu kỳ từ trái sang phải và trong một nhóm từ dưới lên trên nói chung độ điện âm tăng dần.

2.6. SỐ OXI HÓA CỦA NGUYÊN TỐ

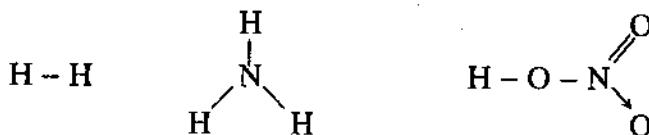
Trong hợp chất ion, số oxi hóa của nguyên tố hay nhóm nguyên tố bằng số điện tích của ion. Ví dụ, trong hợp chất Na_2SO_4 , số oxi hóa của natri là +1 và của nhóm SO_4 là -2.

Trong phân tử cộng hóa trị hay trong ion nhiều nguyên tử có liên kết cộng hóa trị thì số oxi hóa là đại lượng quy ước. Nó là điện tích có ở ion, nếu giả thiết rằng các cặp electron liên kết được chuyển hoàn toàn cho các nguyên tố có độ điện âm lớn hơn liên kết với nó. Ví dụ :



Trong H_2CO_3 số oxi hóa của hidro là +1, của oxi là -2 và của cacbon là +4.

Cần phân biệt số oxi hóa và cộng hóa trị của một nguyên tố trong phân tử. Cộng hóa trị của nguyên tố trong phân tử bằng số cặp electron dùng chung của một nguyên tử nguyên tố đó với các nguyên tử liên kết trực tiếp với nó trong phân tử. Ví dụ, xét các phân tử sau :



Cộng hóa trị của hidro trong các phân tử này đều bằng 1, của nitơ trong NH_3 bằng 3, của nitơ trong HNO_3 bằng 4. Nhưng số oxi hóa của hidro trong H_2 bằng không, của hidro trong NH_3 và HNO_3 đều bằng +1, của nitơ trong NH_3 là -3 và của nitơ trong HNO_3 bằng +5.

Số oxi hóa lớn nhất của đa số các nguyên tố bằng số thứ tự nhóm chứa chúng, trừ flo, oxi, các nguyên tố nhóm IB, đa số các nguyên tố

nhóm VIIIB, các lantanoit, các actinoit và khí hiếm*. Ví dụ, số oxi hóa lớn nhất của các nguyên tố nhóm VA và VB là +5, của các nguyên tố nhóm VII A (trừ flo) và VII B là +7.

Số oxi hóa âm hâu như chỉ có ở các phi kim và số oxi hóa thấp nhất của chúng bằng số thứ tự nhóm chứa chúng trừ đi 8, trừ B ($Z = 5$). Ví dụ, số oxi hóa thấp nhất của các halogen là $7 - 8 = -1$, của các nguyên tố nhóm VIA là $6 - 8 = -2$.

2.7. KIM LOẠI VÀ PHI KIM

Kim loại được đặc trưng bằng các tính chất sau : có ánh kim, dễ rèn, dẫn điện và dẫn nhiệt tốt, dễ nhường các electron hóa trị khi tham gia phản ứng. Ở nhiệt độ thường tất cả kim loại đều ở thể rắn, trừ thủy ngân ở thể lỏng.

Phi kim không có ánh kim, giòn, dẫn điện và dẫn nhiệt rất kém, dễ nhận electron khi tham gia phản ứng. Ở điều kiện thường đa số phi kim ở thể khí và rắn dễ nóng chảy, riêng brom ở thể lỏng. Vài phi kim có nhiệt độ nóng chảy rất cao, như kim cương, than chì, silic, bo, vì trong tinh thể của chúng các nguyên tử liên kết với nhau bằng liên kết cộng hóa trị rất bền.

Tính chất hóa học của kim loại và phi kim phụ thuộc chủ yếu vào cấu hình electron nguyên tử, đặc biệt cấu hình electron hóa trị. Nhưng đó không phải là yếu tố duy nhất, mà còn phụ thuộc vào cấu tạo phân tử, cấu tạo tinh thể và sản phẩm phản ứng.

Ta có thể nhận biết một nguyên tố là kim loại hay phi kim dựa vào cấu hình electron nguyên tử của nó.

Những nguyên tố mà nguyên tử của chúng có số electron ở lớp ngoài cùng ít hơn bốn đều là kim loại, trừ bo ($Z = 5$), hiđro ($Z = 1$) và heli ($Z = 2$). Một số nguyên tử kim loại có số electron ở lớp ngoài cùng lớn hơn ba ở cuối các nhóm IVA, VA và VIA, đó là gecmani ($Z = 32$), thiếc ($Z = 50$), chì ($Z = 82$) có bốn electron ở lớp ngoài cùng, antimon ($Z = 51$), bitmut ($Z = 83$) có năm electron ở lớp ngoài cùng và poloni ($Z = 84$) có sáu electron ở lớp ngoài cùng.

* Không kể hiđro và hiđro được coi không thuộc nhóm nào.

Những nguyên tử của những nguyên tố phi kim có số electron ở *lớp ngoài cùng* lớn hơn ba, trừ những trường hợp đã kể ở trên.

Vậy tất cả các nguyên tố nhóm B, các nhóm IA, IIA, IIIA (trừ bo, $Z = 5$) các lantanoit, các actinoit và một số nguyên tố các nhóm IVA, VA và VIA đã kể ở trên là kim loại. Còn lại là các phi kim.

Từ trái sang phải trong một chu kì nói chung tính kim loại giảm dần, đồng thời tính phi kim tăng dần.

Từ trên xuống trong một nhóm A tính kim loại tăng dần, đồng thời tính phi kim giảm dần, còn trong một nhóm B tính kim loại giảm dần.

Câu hỏi và bài tập

- 2.1. Dựa vào cấu hình electron nguyên tử làm thế nào nhận biết được một nguyên tố ở chu kì mấy, thuộc nhóm A hay nhóm B ?
- 2.2. Dựa vào cấu hình electron nguyên tử nhận biết các nguyên tố của từng nhóm A, nhóm B như thế nào ?
- 2.3. Định nghĩa nguyên tố s, p, d, f, các lantanoit, các actinoit, các nguyên tố chuyển tiếp d, f. Dùng bảng tuần hoàn hãy cho biết vị trí của các nguyên tố trên.
- 2.4. Hãy cho biết những quy ước về bán kính nguyên tử và ion ; những định nghĩa năng lượng ion hóa, năng lượng gắn kết electron, ái lực với electron của nguyên tử, độ điện âm của nguyên tố.
- 2.5. Phân biệt số oxi hóa và cộng hóa trị của một nguyên tố trong phân tử. Lấy ví dụ. Số oxi hóa lớn nhất của các nguyên tố và số oxi hóa thấp nhất của các phi kim được tính như thế nào ?
- 2.6. Dựa vào cấu hình electron nguyên tử của các nguyên tố làm thế nào nhận biết được nguyên tố là kim loại hay phi kim ? Hãy cho biết vị trí của các nguyên tố kim loại và phi kim trong bảng tuần hoàn.
- 2.7. Sự biến thiên của bán kính nguyên tử, của I_1 , của độ điện âm và của tính kim loại và phi kim trong một chu kì và một nhóm A, một nhóm B như thế nào ?
- 2.8. Viết cấu hình electron nguyên tử dưới dạng chữ của các nguyên tố có số thứ tự 25, 30, 35, 36, 37 và cho biết (không dùng bảng tuần hoàn) :
 - Chu kì, nhóm (A, B) chứa chúng
 - Kim loại, phi kim hay khí hiếm

- Số oxi hóa cao nhất, số oxi hóa thấp nhất có giá trị âm (nếu có)
 - Cation hay anion nào dễ được tạo thành nhất khi tham gia phản ứng ?
- Viết cấu hình electron của cation và anion đó.

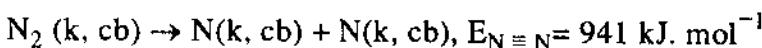
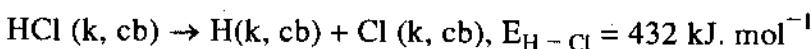
- 2.9. Nguyên tố X là phi kim ở chu kì 4, tạo được oxit XO_3 , trong đó X có số oxi hóa cao nhất. Hãy viết cấu hình electron nguyên tử của X và cho biết X thuộc nhóm (A, B) nào và số thứ tự của nó trong bảng tuần hoàn ?
- 2.10. Nguyên tử X có bốn lớp electron, tạo được oxit X_2O_7 , trong đó X có số oxi hóa cao nhất, X có hai electron ở lớp ngoài cùng. Hãy viết cấu hình electron nguyên tử của X và cho biết X thuộc nhóm (A, B) nào ?
- 2.11. Ion X^{3+} có phân lớp electron ngoài cùng là $3d^2$:
• Hãy viết cấu hình electron của ion X^{3+} và nguyên tử X.
• Xác định số thứ tự, chu kì, nhóm (A, B) của X.
• Hai electron $3d^2$ có thể ứng với những giá trị nào của các số lượng tử n, l, m và m_s ?
- 2.12. Ion X^{2-} có phân lớp electron ngoài cùng là $3p^6$. Hãy :
• Xác định số thứ tự, chu kì, nhóm (A, B) của X.
• Viết công thức oxit trong đó X có số oxi hóa cao nhất và công thức phân tử khí chứa hiđro trong đó X có số oxi hóa thấp nhất.
- 2.13. Nguyên tử của nguyên tố X có năm electron ở lớp ngoài cùng và thuộc chu kì 4 :
• Viết cấu hình electron nguyên tử của X và xác định nhóm (A, B) của X.
• Viết cấu hình electron nguyên tử của R cùng chu kì và cùng nhóm với X (nghĩa là nếu X là nhóm A thì R là nhóm B và ngược lại).
- 2.14. Hãy xác định số thứ tự, chu kì, nhóm (A, B) của nguyên tố mà nguyên tử của nó có bảy electron 3d.

Chương 3. LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ

3.1. NHỮNG ĐẶC TRUNG CƠ BẢN CỦA LIÊN KẾT HÓA HỌC

3.1.1. Năng lượng liên kết

Đối với phân tử hai nguyên tử AB hoặc A₂ thì năng lượng liên kết là năng lượng cần thiết để phá vỡ liên kết giữa hai nguyên tử trong phân tử ở trạng thái khí, cơ bản thành các nguyên tử cũng ở trạng thái khí, cơ bản. Nó thường được tính bằng kJ.mol⁻¹. Ví dụ :



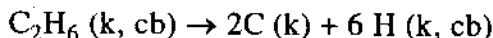
Đối với phân tử nhiều nguyên tử kiểu AB_n, ví dụ, phản ứng sau :

CH₄ (k, cb) → C (k, cb) + 4 H (k, cb), cần năng lượng 1649 kJ cho một mol CH₄. Vì một mol CH₄ có 4 mol liên kết C – H, nên năng lượng liên kết C – H trong trường hợp này bằng :

$$E_{\text{C} - \text{H}} = \frac{1649}{4} = 412 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

Cần lưu ý rằng mol ở đây là mol liên kết.

Đối với phân tử nhiều nguyên tử có số nguyên tố lớn hơn hai, ví dụ, xét một mol C₂H₆ ta có :



Quá trình này đã phá vỡ một mol liên kết C – C và sáu mol liên kết C – H, năng lượng của phản ứng là E_{C – C} + 6 E_{C – H}

3.1.2. Độ dài liên kết

Độ dài liên kết là khoảng cách giữa hai tâm nguyên tử liên kết trực tiếp với nhau trong phân tử. Ví dụ, độ dài liên kết giữa hai nguyên tử hidro trong phân tử H₂ là 0,074 nm ; độ dài liên kết giữa nguyên tử hidro và oxi trong phân tử H₂O là 0,0957 nm.

3.1.3. Góc liên kết

Góc liên kết là góc được tạo thành bởi một nguyên tử liên kết trực tiếp với hai nguyên tử khác trong phân tử. Ví dụ, góc liên kết $\widehat{\text{HOH}}$ trong phân tử H_2O là $104,5^\circ$; góc liên kết $\widehat{\text{HCH}}$ trong phân tử CH_4 là $109^\circ 28'$ (hình 3.1).

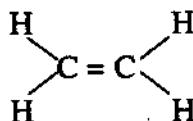


Hình 3.1. Góc liên kết trong các phân tử H_2O và CH_4

3.1.4. Độ bội liên kết theo phương pháp liên kết hóa trị*

Độ bội liên kết giữa hai nguyên tử trong phân tử là số cặp electron chung để tạo liên kết giữa hai nguyên tử đó trong phân tử.

Ví dụ, độ bội liên kết giữa hai nguyên tử nitơ trong phân tử N_2 là ba : $\text{N} \equiv \text{N}$; độ bội liên kết giữa hai nguyên tử cacbon trong phân tử etilen là hai, giữa cacbon và hiđro là một :



Khi độ bội liên kết bằng ba được gọi là liên kết ba, độ bội liên kết bằng hai gọi là liên kết đôi (liên kết kép), độ bội liên kết bằng một là liên kết đơn.

3.2. LIÊN KẾT ION

Liên kết ion là liên kết được tạo thành khi một kim loại mạnh có độ điện âm rất bé (như kim loại kiềm, Ca, Sr, Ba, Mg, Al) tác dụng với một phi kim mạnh có độ điện âm rất lớn (như halogen, oxi), khi đó kim loại nhường hẳn electron cho phi kim tạo thành các ion trái dấu và các ion này liên kết với nhau bằng lực tĩnh điện.

* Xem mục 3.3.2

Vậy bản chất của liên kết ion là lực tĩnh điện giữa các ion trái dấu. Liên kết ion có một số đặc điểm sau :

- Mỗi ion đều tạo ra điện trường xung quanh nó, nên liên kết ion xảy ra theo mọi hướng, hay thường nói liên kết ion là *liên kết không có hướng*.
- *Không bão hòa*, nghĩa là mỗi ion có thể liên kết được nhiều ion xung quanh nó.
- Liên kết ion rất bền.

Do các đặc điểm trên mà hợp chất ion ở điều kiện thường là chất rắn, gồm một tập hợp rất nhiều ion dương và âm, có nhiệt độ nóng chảy cao. Ví dụ các halogenua và các oxit kim loại mạnh.

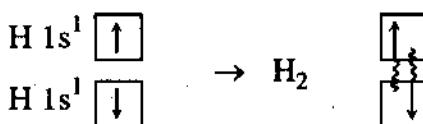
3.3. LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ. PHƯƠNG PHÁP LIÊN KẾT HÓA TRỊ

Hiện tồn tại hai phương pháp giải thích bản chất của liên kết cộng hóa trị là phương pháp liên kết hóa trị (còn gọi là phương pháp VB, viết tắt từ chữ Valence Bond) và phương pháp obitan phân tử (còn gọi là phương pháp MO, viết tắt từ chữ Molecular Orbital).

3.3.1. Sự tạo thành phân tử H_2 từ hai nguyên tử H

Heitler và London lần đầu tiên đã áp dụng cơ học lượng tử để giải thích bản chất của liên kết cộng hóa trị trên cơ sở nghiên cứu sự tạo thành phân tử H_2 từ hai nguyên tử H. Kết quả cho biết :

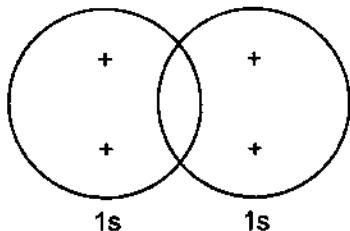
- Liên kết giữa hai nguyên tử hiđro chỉ được hình thành khi hai electron của hai nguyên tử có giá trị số lượng tử từ spin m_s trái dấu nhau, nghĩa là một electron có giá trị $m_s = +\frac{1}{2}$, còn electron kia có giá trị $m_s = -\frac{1}{2}$:



Những đường lượn sóng trên sơ đồ biểu thị sự tạo thành liên kết cộng hóa trị. Công thức cấu tạo của H_2 là $H : H$ hoặc $H - H$ được gọi là *công thức Lewis*.

- Khi hình thành liên kết, các obitan hóa trị của hai nguyên tử xen phủ nhau (hình 3.2), nên mật độ mây electron ở khu vực không gian giữa hai hạt nhân tăng lên. Điều này thể hiện rõ khi so sánh khoảng cách giữa hai hạt nhân trong phân tử H_2 và tổng số bán kính của hai nguyên tử hidro :

$$d_{H-H} = 0,074 \text{ nm} < 2r_H = (0,0529 \times 2) \text{ nm}$$

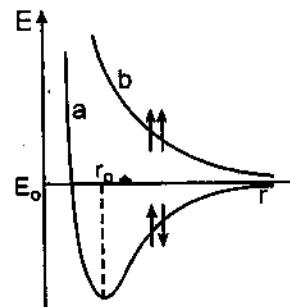


Hình 3.2. Sự xen phủ các obitan 1s trong phân tử H_2

Những kết quả tính toán về năng lượng khi tạo thành phân tử H_2 từ hai nguyên tử H được trình bày trên hình 3.3.

Hình 3.3. Sơ đồ năng lượng tạo thành phân tử H_2 :

- a – sự tạo liên kết từ hai electron với các giá trị m_s khác dấu ;
 - b – hai nguyên tử đẩy nhau khi các giá trị m_s của hai electron cùng dấu ;
- $r_o = 0,074 \text{ nm}$ là khoảng cách cân bằng giữa hai nguyên tử trong phân tử.



3.3.2. Những luận điểm cơ bản của phương pháp liên kết hóa trị

Kết quả nghiên cứu sự tạo thành liên kết cộng hóa trị trong phân tử H_2 có thể áp dụng cho các phân tử khác và phương pháp này được gọi là phương pháp liên kết hóa trị (phương pháp VB). Những luận điểm cơ bản của phương pháp liên kết hóa trị như sau :

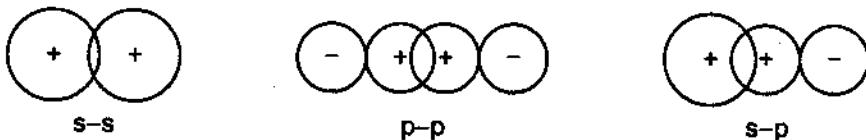
- Mỗi liên kết cộng hóa trị được tạo thành bằng sự góp chung hai electron độc thân có các giá trị m_s khác dấu của hai nguyên tử tham gia liên kết.

Hai electron này thuộc sở hữu của cả hai nguyên tử.

- Khi tạo liên kết xảy ra sự xen phủ các obitan hóa trị của hai nguyên tử tham gia liên kết. Sự xen phủ càng lớn thì liên kết càng bền.

- Liên kết cộng hóa trị là liên kết có hướng. Hướng của liên kết là hướng có độ xen phủ các obitan hóa trị là lớn nhất.

Hình 3.4 là hướng xen phủ lớn nhất của các obitan s và p.



Hình 3.4. Hướng xen phủ lớn nhất của các obitan s và p

3.3.3. Hóa trị của nguyên tố theo phương pháp liên kết hóa trị

Từ luận điểm thứ nhất của phương pháp VB ta thấy rằng, điều kiện trước tiên để tạo liên kết hóa học giữa hai nguyên tử là chúng phải có electron độc thân.

Ví dụ, nitơ ($Z = 7$) có cấu hình electron nguyên tử như sau :



Nguyên tử nitơ có ba electron độc thân, nên nó có hóa trị ba, chẳng hạn trong N_2 ($N \equiv N$), trong NH_3 , trong NF_3 .

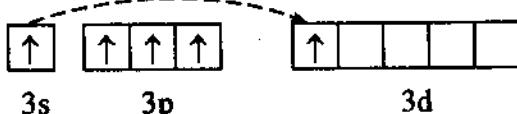
Nguyên tử photpho ở trạng thái cơ bản cũng có ba electron độc thân như nitơ :



Vì vậy photpho có hóa trị ba như nitơ, chẳng hạn trong PH_3 , PF_3 .

Tuy nhiên photpho còn có hóa trị năm như trong PF_5 , PCl_5 , nghĩa là trong trường hợp này photpho phải có năm electron độc thân. Quá trình tạo ra năm electron độc thân được giải thích như sau. Ở lớp electron ngoài cùng (lớp M) của nguyên tử photpho có năm obitan d trống ($3s^2 \ 3p^3 \ 3d^0$), khi photpho tham gia phản ứng hóa học thì các electron đã ghép đôi trong cùng lớp M ($3s^2$) hấp thụ năng lượng của phản ứng chuyển một electron ra $3d$ làm cho số electron độc thân tăng lên. Trạng thái này của photpho được gọi là trạng thái kích thích và được kí hiệu bằng dấu sao (*) trên đầu kí hiệu nguyên tố.

P* :



Nitơ ở cùng nhóm với photpho, nhưng nitơ không có hóa trị năm, vì muốn có hóa trị đó một electron ở 2s phải chuyển ra lớp thứ ba (lớp M). Quá trình này cần một năng lượng lớn không được bù bằng năng lượng của phản ứng.

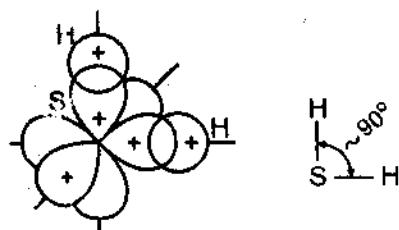
Từ ví dụ của nitơ và photpho ta hiểu được tại sao oxi không có các hóa trị 4, 6 như S, Se và Te ở cùng nhóm. Tương tự như vậy flo không có các hóa trị 3, 5 và 7 như Cl, Br và I.

Từ các ví dụ trên ta thấy rằng số liên kết cộng hóa trị của một nguyên tố là có hạn, nghĩa là có *tính bão hòa*, khác với trường hợp liên kết ion.

3.3.4. Tính định hướng của liên kết cộng hóa trị

Như đã trình bày ở trên khi tạo liên kết các obitan hóa trị xen phủ nhau theo hướng có độ xen phủ lớn nhất. Đó là *tính có hướng* của liên kết cộng hóa trị.

Từ tính có hướng này ta có thể dự đoán được cấu trúc hình học của phân tử. Ví dụ, trong phân tử H₂S, nguyên tử S có hai electron độc thân ở 3p⁴. Hai electron này tạo thành hai liên kết cộng hóa trị với hai nguyên tử hidro theo hướng vuông góc trên tọa độ Descartes, vì ở đó sự xen phủ các obitan 3p của S với các obitan 1s của hidro là lớn nhất, nên phân tử H₂S có dạng gấp khúc (hình 3.5).

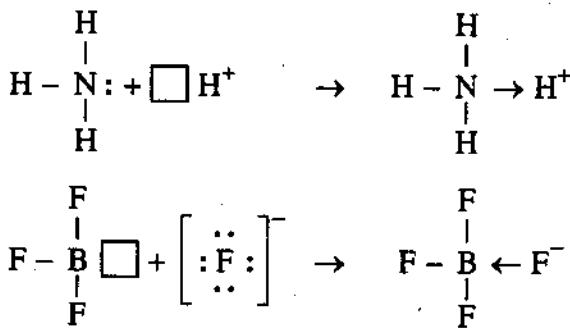


Hình 3.5. Sự xen phủ các obitan hóa trị trong phân tử H₂S

3.3.5. Liên kết cho – nhận

Liên kết cho – nhận là liên kết cộng hóa trị, nhưng cặp electron chung để tạo liên kết chỉ do một nguyên tử (hay ion) cung cấp.

Để có thể tạo được liên kết cho – nhận, một nguyên tử (hay ion) phải có cặp electron hóa trị chưa tham gia liên kết, còn nguyên tử (hay ion) kia còn obitan hóa trị trống. Một số ví dụ :

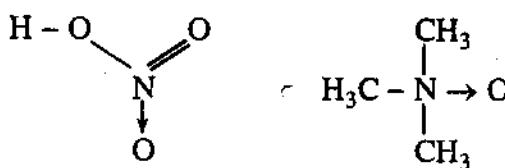


Liên kết cho – nhận được biểu diễn bằng mũi tên hướng từ nguyên tố "cho" cặp electron sang nguyên tố "nhận" cặp electron đó.

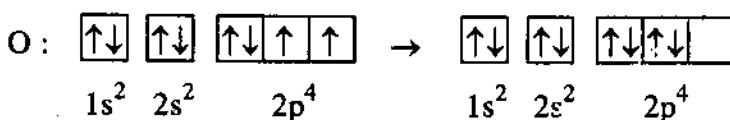
Liên kết cho – nhận trong NH_4^+ và BF_4^- có giá trị tương đương với ba liên kết còn lại trong chúng, vì các liên kết này đều có cùng bản chất chung cặp electron.

Trong phân tử CO, liên kết giữa C và O là liên kết ba, trong đó hai liên kết được tạo thành do sự góp chung hai electron độc thân của hai nguyên tử, còn liên kết thứ ba là liên kết cho – nhận được tạo thành bằng cặp electron hóa trị chưa tham gia liên kết của oxi và obitan hóa trị trống 2p của cacbon : $\text{C} \equiv \text{O}$

Liên kết cho – nhận được tạo thành đôi khi do sự sắp xếp lại các electron hóa trị của phân tử nhận để tạo ra obitan hóa trị trống. Ví dụ :



Ở đây, trong nguyên tử oxi có sự sắp xếp lại các electron hóa trị để tạo ra một obitan hóa trị trống tạo điều kiện cho việc "nhận" cặp electron liên kết :

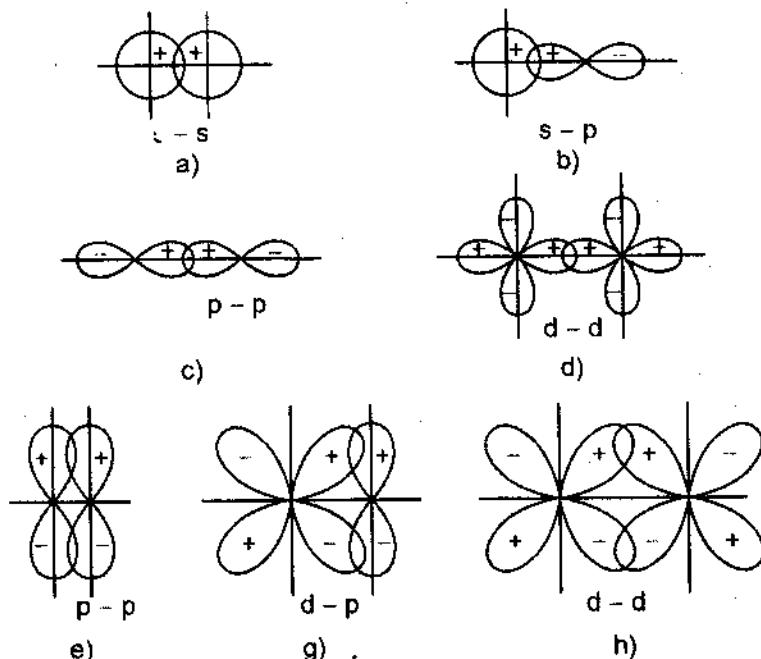


Năng lượng cần cho sự sắp xếp lại này được bù bằng năng lượng của phản ứng hóa học.

3.3.6. Liên kết σ và liên kết π

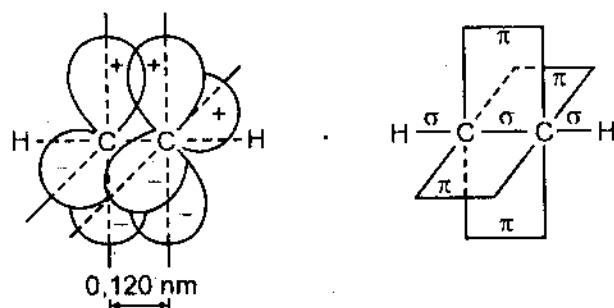
- Liên kết σ là liên kết được tạo thành do sự xen phủ các obitan hóa trị của hai nguyên tử dọc theo trục nối hai hạt nhân (hình 3.6).

- Liên kết π là liên kết được tạo thành do sự xen phủ các obitan hóa trị của hai nguyên tử ở hai phía của trục nối hai hạt nhân (hình 3.6)



Hình 3.6. Sự xen phủ σ (a, b, c, d) và π (e, g, h) của các obitan nguyên tử

Ví dụ, trong phân tử C_2H_2 , giữa hai nguyên tử cacbon tạo thành một liên kết σ và hai liên kết π (hình 3.7)



Hình 3.7. Sơ đồ示意 sự tạo thành các liên kết σ và π trong phân tử axetilen

3.4. THUYẾT LAI HÓA

3.4.1. Điều kiện ra đời của thuyết lai hóa

Xét sự tạo liên kết trong phân tử CH_4 . Nguyên tử cacbon ở trạng thái hóa trị bốn có bốn electron độc thân : $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Bốn electron này tạo thành bốn liên kết C – H, trong đó có ba liên kết p – s, nghĩa là ba obitan 2p của cacbon xen phủ với ba obitan 1s của ba nguyên tử hidro, tạo thành ba góc liên kết $\hat{\text{HCH}}$ bằng 90° . Liên kết thứ tư C – H được tạo thành do sự xen phủ giữa obitan 2s của cacbon và obitan 1s của hidro không có hướng xác định trong không gian, vì độ xen phủ giữa các obitan s với nhau là như nhau theo mọi hướng. Nếu coi rằng liên kết thứ tư này phải cách đều ba liên kết kia thì góc liên kết $\hat{\text{HCH}}$ thứ tư phải bằng $125^\circ 14'$. Kết quả này còn dẫn đến độ bền của một liên kết C – H (do sự xen phủ s – s) khác với độ bền của ba liên kết C – H còn lại (do sự xen phủ p – s).

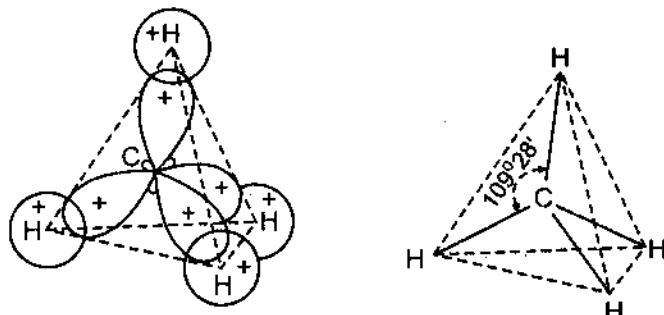
Tuy nhiên thực nghiệm xác nhận rằng bốn góc liên kết $\hat{\text{HCH}}$ trong phân tử CH_4 đều bằng nhau và bằng $109^\circ 28'$ (góc bốn mặt đều) và độ bền của bốn liên kết C – H đều như nhau.

Để giải quyết khó khăn này của phân tử CH_4 và của nhiều phân tử khác, người ta bổ sung thuyết lai hóa vào các luận điểm của phương pháp liên kết hóa trị đã trình bày ở trên.

Đối với phân tử CH_4 , người ta cho rằng khi tạo liên kết giữa cacbon và hidro, một obitan 2s và ba obitan 2p của cacbon lai hóa (trộn lẫn) với nhau tạo thành bốn obitan lai hóa sp^3 giống hệt nhau. Bốn obitan sp^3 này hướng tới bốn đỉnh của hình bốn mặt đều, ở đó chúng xen phủ với bốn obitan 1s của bốn nguyên tử hidro (hình 3.8). Vậy bốn liên kết C – H phải giống nhau và bốn góc $\hat{\text{HCH}}$ phải bằng nhau và bằng góc của hình bốn mặt đều.

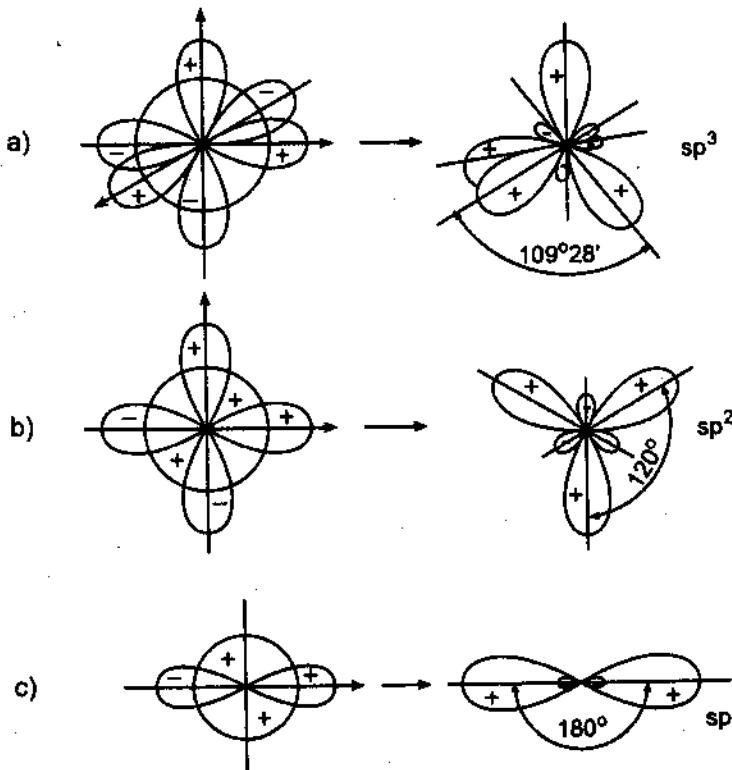
Hình 3.8.

Cấu trúc hình học
của phân tử CH_4
theo thuyết lai hóa.



3.4.2. Các kiểu lai hóa giữa các obitan ns và np

- Lai hóa sp^3 .* Một obitan ns lai hóa với ba obitan np tạo thành bốn obitan sp^3 giống hệt nhau. Bốn obitan này hướng tới bốn đỉnh của hình bốn mặt đều, tạo thành góc giữa các obitan lai hóa là $109^\circ 28'$ (hình 3.9a)



Hình 3.9. Hướng phân bố các obitan lai hóa xung quanh hạt nhân nguyên tử :

a) sp^3 ; b) sp^2 ; c) sp

- Lai hóa sp^2 .* Một obitan ns và hai obitan np lai hóa với nhau tạo thành ba obitan lai hóa sp^2 giống hệt nhau. Ba obitan này hướng tới ba đỉnh của hình tam giác đều, hình thành góc giữa các obitan lai hóa bằng 120° (hình 3.9b).

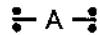
- Lai hóa sp .* Một obitan ns và một obitan np lai hóa với nhau tạo thành hai obitan lai hóa sp giống hệt nhau. Hai obitan này nằm trên một đường thẳng tạo thành góc giữa hai obitan lai hóa bằng 180° (hình 3.9c).

3.4.3. Dự đoán kiểu lai hóa và cấu trúc hình học của phân tử

Để có thể dự đoán được kiểu lai hóa ta dựa vào mô hình đẩy các cặp electron hóa trị như sau :

Các cặp electron hóa trị liên kết và không liên kết phân bố xung quanh nguyên tử A trong phân tử sao cho lực đẩy giữa chúng là nhỏ nhất.

Ta kí hiệu số cặp electron hóa trị liên kết và không liên kết xung quanh A trong phân tử là n và chỉ hạn chế xét số cặp electron n bằng 2, 3 và 4 ta có :

n	Hình học của n cặp electron
2	 , cấu trúc thẳng
3	 , tam giác đều
4	 , bốn mặt đều

Trường hợp có liên kết đôi, liên kết ba thì ảnh hưởng của chúng là nhỏ và được coi như liên kết đơn để tính giá trị n.

Dựa vào mô hình này ta có thể dự đoán được kiểu lai hóa các obitan hóa trị của nguyên tử A bất kì trong phân tử bằng cách tính tổng số n như sau :

n là tổng số nguyên tử liên kết trực tiếp với nguyên tử A trong phân tử và số cặp electron (đôi khi chỉ là một electron) hóa trị của A chưa tham gia liên kết

Nếu $n = 4$: có lai hóa sp^3

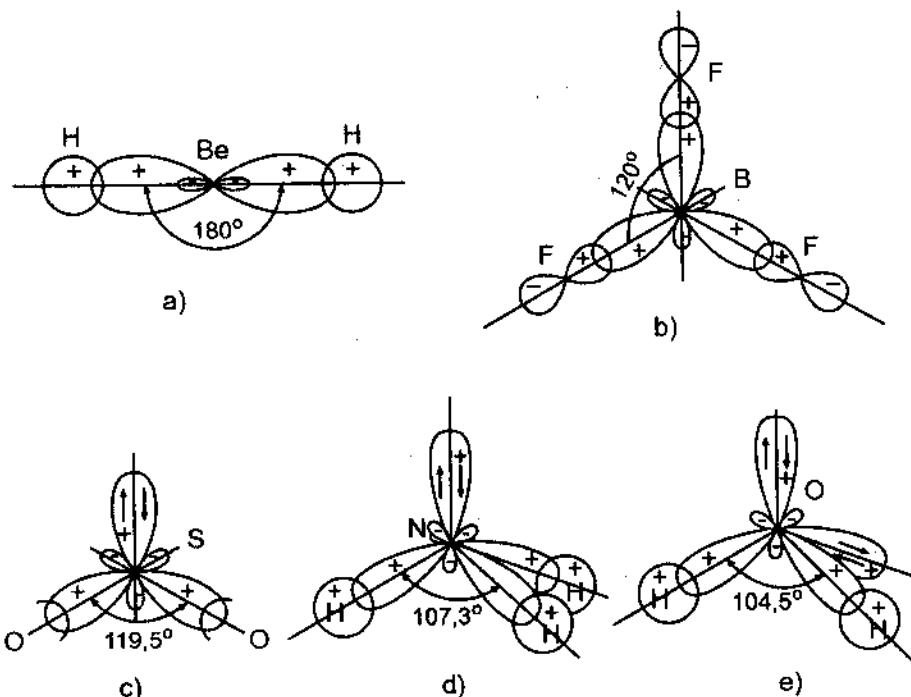
$n = 3$: có lai hóa sp^2

$n \approx 2$: có lai hóa sp.

Một số ví dụ :

Xét phân tử BeH_2 . Cấu hình electron của nguyên tử Be là $1s^2 2s^2$, nghĩa là có hai electron hóa trị $2s^2$. Hai electron này đã tham gia liên kết cùng với hai electron $1s^1$ của hai nguyên tử hidro. Công thức Lewis của phân tử BeH_2 là $\text{H} - \text{Be} - \text{H}$. Xung quanh Be có 2 nguyên tử liên kết với nó, nguyên tử Be không còn electron hóa trị nào không tham gia liên kết.

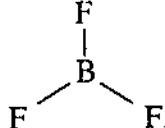
Vậy tổng số $n = 2 + 0 = 2$, nên các AO hóa trị của Be có lai hóa sp. Hai obitan lai hóa này xen phủ lớn nhất với hai obitan 1s của hai nguyên tử H ở hai đầu của hai obitan lai hóa sp. Do đó phân tử BeH_2 có cấu trúc thẳng, góc liên kết HBeH là 180° (hình 3.10a).



Hình 3.10. Các kiểu lai hóa và cấu trúc hình học của phân tử :

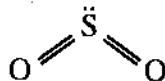
a) BeH_2 ; b) BF_3 ; c) SO_2 ; d) NH_3 ; e) H_2O

Nguyên tử B có cấu hình electron $1s^2 2s^2 2p^1$. Khi tạo thành phân tử BF_3 , cả ba electron hóa trị ($2s^2 2p^1$) đều tham gia liên kết. Công thức Lewis của BF_3 là :



Ở đây tổng số $n = 3 + 0 = 3$, các AO hóa trị của B có lai hóa sp^2 . Phân tử BF_3 có cấu dạng tam giác đều, góc FBF là 120° (hình 3.10b).

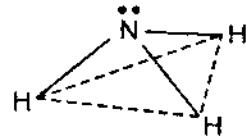
Nguyên tử S có cấu hình electron $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Trong phân tử SO_2 , bốn trong số sáu electron hóa trị ($3s^2 3p^4$) của S đã tham gia liên kết với hai nguyên tử oxi, công thức Lewis của SO_2 là :



S còn một cặp electron hóa trị chưa liên kết. Vậy $n = 2 + 1 = 3$, các AO hóa trị của S có lai hóa sp^2 . Hai trong ba obitan lai hóa đã liên kết với hai nguyên tử oxi, còn một obitan sp^2 chứa một cặp electron hóa trị của S chưa tham gia liên kết. Do đó cấu trúc hình học của phân tử SO_2 là gấp khúc (hình 3.10c).

Nguyên tử N có cấu hình electron $1s^2 2s^2 2p^3$ với năm electron hóa trị. Khi tạo thành phân tử NH_3 vẫn còn một cặp electron hóa trị chưa liên kết :

Tổng số $n = 3 + 1 = 4$. Các AO hóa trị của N có lai hóa sp^3 , trong đó ba obitan sp^3 đã liên kết với ba nguyên tử H ở ba đỉnh của hình bốn mặt, còn một obitan sp^3 chứa một cặp electron hóa trị hướng tới đỉnh thứ tư của hình bốn mặt. Do đó cấu trúc hình học của phân tử NH_3 là tháp tam giác (hình 3.10d).



Phân tử H_2O có cấu trúc gấp khúc như sau :



$n = 2 + 2 = 4$, các AO hóa trị của oxi có lai hóa sp^3 , nhưng cấu trúc hình học của phân tử H_2O là gấp khúc (hình 3.10 e).

Lưu ý rằng khi số nguyên tử liên kết với nguyên tử trung tâm A ít hơn số obitan lai hóa của A thì góc liên kết trong phân tử bị thu hẹp lại đôi chút so với góc giữa các obitan lai hóa, vì cặp electron hóa trị trên obitan lai hóa chưa tham gia liên kết có tác dụng đẩy mạnh hơn so với cặp electron trên obitan lai hóa đã tham gia liên kết. Ví dụ, góc O \ddot{S} O trong phân tử SO_2 là $119,5^\circ$ nhỏ hơn góc 120° giữa các obitan lai hóa sp^2 . Góc H \ddot{N} H trong NH_3 là $107,3^\circ$ và góc H \ddot{O} H trong H_2O là $104,5^\circ$ đều nhỏ hơn góc $109^\circ 28'$ giữa các obitan lai hóa sp^3 (hình 3.9 và 3.10).

3.5. PHƯƠNG PHÁP OBITAN PHÂN TỬ

Phương pháp liên kết hóa trị (bao gồm cả sự lai hóa các obitan) một cách định tính giải thích đơn giản và dễ hiểu sự tạo thành các liên kết cộng hóa trị và cấu trúc hình học của phân tử. Tuy nhiên có nhiều sự

kiện thuyết liên kết hóa trị không giải thích được. Ví dụ như sự tồn tại của ion H_2^+ , trong đó liên kết cộng hóa trị được tạo thành chỉ bằng một electron ; như tính thuận từ của các phân tử B_2 , O_2 . Tính *thuận từ* là tính chất của chất cấu tạo từ những phân tử hay ion còn chứa electron độc thân. Các chất thuận từ bị từ trường hút. Ngược lại, những chất cấu tạo từ những phân tử hay ion không chứa electron độc thân bị từ trường đẩy gọi là những chất *nghịch từ*.

Theo phương pháp liên kết hóa trị, trong phân tử B_2 và O_2 không còn electron độc thân vì các electron độc thân trong các nguyên tử B, O đã đưa ra góp chung để tạo thành liên kết $B - B$ và $O = O$.

Một phương pháp khác ra đời có kết quả hơn, đó là *phương pháp obitan phân tử*, gọi tắt là phương pháp MO (viết tắt từ chữ Molecular Orbital). Tuy nhiên phương pháp này rất phức tạp, nhất là đối với phân tử nhiều nguyên tử, hơn nữa phương pháp MO cũng không giải thích được tất cả các vấn đề của liên kết hóa học, nên hiện nay vẫn tồn tại song song cả hai phương pháp.

Do tính phức tạp của phương pháp MO, nên người ta phải dùng các phương pháp gần đúng. Phương pháp gần đúng đơn giản nhất là phương pháp obitan phân tử – tổ hợp tuyến tính các obitan nguyên tử, gọi tắt là phương pháp MO – LCAO (Molecular Orbitals – Linear Combination of Atomic Orbitals).

3.5.1. Những giả thiết gần đúng của phương pháp MO – LCAO

Theo phương pháp MO – LCAO, các hạt nhân nguyên tử trong phân tử được coi như đứng yên và liên kết được tạo thành chỉ bằng các electron hóa trị.

Phương pháp MO – LCAO coi rằng trạng thái của mỗi electron trong phân tử được đặc trưng bằng hàm sóng ϕ (phi). Hàm ϕ gọi là obitan phân tử (MO). Obitan phân tử ϕ phân bố trong toàn phân tử và được tạo thành bằng tổ hợp tuyến tính các obitan nguyên tử ψ . Sự tạo thành các MO được lập luận như sau. Xét phân tử gồm hai nguyên tử 1 và 2. Khi electron chuyển động gần nguyên tử 1, nó chịu tác động chủ yếu của nguyên tử 1 và được đặc trưng bằng AO ψ_1 của nguyên tử 1, nhưng chịu ảnh hưởng của nguyên tử bên cạnh, nên phải có một hệ số bổ sung vào biểu thức xác định MO. Tương tự như vậy, khi electron chuyển động gần

nguyên tử 2, nó chịu tác động chủ yếu của nguyên tử 2 và được đặc trưng bằng AO ψ_2 của nguyên tử 2 kèm theo một hệ số bổ sung vào biểu thức xác định MO do ảnh hưởng của nguyên tử 1. Từ đó MO ϕ được tạo thành bằng tổ hợp tuyến tính các AO ψ_1 và ψ_2 :

$$\phi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2$$

Đặt ϕ vào phương trình Schrödinger rồi giải ta sẽ tìm được hàm ϕ và năng lượng E tương ứng với nó:

$$H\phi = E\phi$$

Sự tổ hợp n AO sẽ tạo thành đúng n MO.

Dưới đây ta chỉ khảo sát định tính sự tạo thành các phân tử hai nguyên tử đơn giản nhất.

3.5.2. Điều kiện tổ hợp các orbital nguyên tử

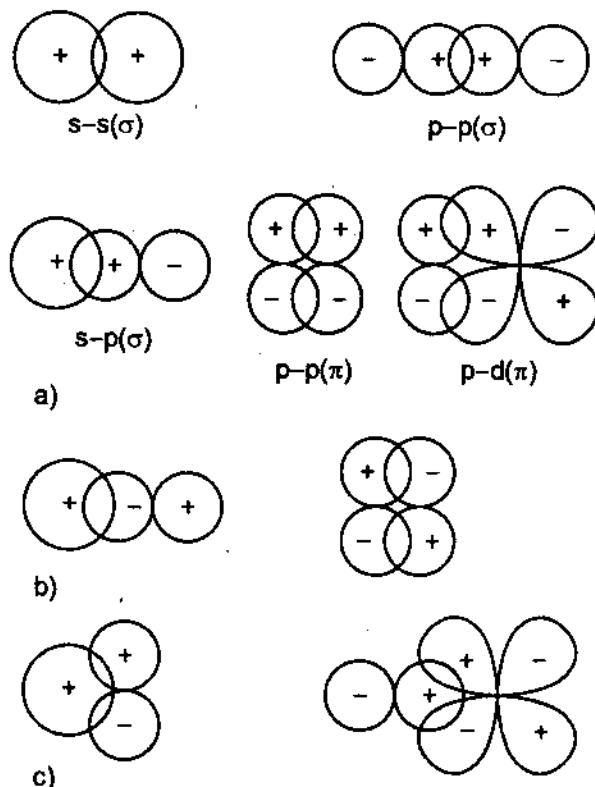
Để có thể tổ hợp được các AO phải có các điều kiện sau :

- Các AO phải có cùng tính chất đối xứng ;
- Năng lượng các AO phải xấp xỉ nhau ;
- Các AO phải xen phủ nhau rõ rệt.

Về mặt định tính để xét xem các AO có cùng tính chất đối xứng hay không ta có thể dựa vào sự xen phủ dương, âm hay bằng không của các AO.

Sự xen phủ dương nếu miền xen phủ của hai AO có cùng dấu (hình 3.11a)

Sự xen phủ âm nếu miền xen phủ của hai AO khác dấu (hình 3.11b)



Hình 3.11. Sự xen phủ dương (a), âm (b) và bằng không (c) của các AO.

Sự xen phủ bằng không khi các miền xen phủ dương và âm bằng nhau (hình 3.11c)

Các AO có cùng tính chất đối xứng khi có sự xen phủ dương.

3.5.3. Phương pháp MO – LCAO đối với H_2^+ , H_2 , He_2^+ và He_2

Xét trường hợp $H + H^+ \rightarrow H_2^+$

Hai AO 1s của hai hidro có sự xen phủ dương và là liên kết σ (hình 3.12a). Tổ hợp hai AO này như sau :

$$\phi_s = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2$$

Vì hai AO giống nhau cùng năng lượng tổ hợp với nhau, nên chúng tham gia vào hàm sóng chung với cùng một trọng lượng thống kê. Từ điều kiện chuẩn hóa của hàm sóng ta có thể tính được $C_1 = \pm C_2 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$,

nghĩa là sự tổ hợp hai AO 1s cho ta hai hàm sau :

$$\phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2) \text{ và } \phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_2)$$

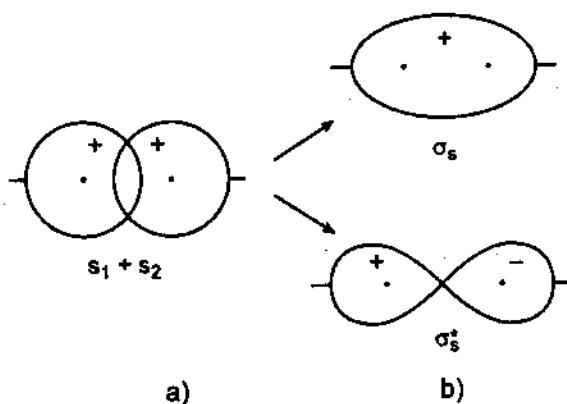
Hàm ϕ_+ – MO σ_s liên kết có năng lượng thấp hơn năng lượng các AO tham gia tổ hợp. Hàm ϕ_- – MO σ_s^* phản liên kết (viết tắt là σ_s^*) có năng lượng cao hơn năng lượng các AO tham gia tổ hợp.

Kí hiệu σ_s có nghĩa là MO tạo thành từ liên kết σ , còn chỉ số s là được tạo thành từ các AO s.

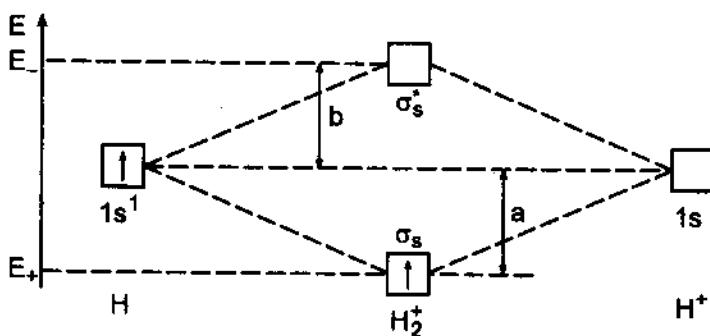
Hình 3.12b là hình dạng các MO σ_s và σ_s^*

Hình 3.12.

- a) Sự xen phủ các AO s
- b) Hình dạng các MO σ_s và σ_s^* , dấu + và – là dấu của hàm sóng ϕ .



Các kết quả tạo thành ion H_2^+ từ H và H^+ được trình bày trên giản đồ gọi là *giản đồ năng lượng các MO* (hình 3.13).



Hình 3.13. Giản đồ năng lượng các MO của ion H_2^+

Electron duy nhất của H_2^+ tất nhiên sẽ chiếm MO có năng lượng thấp, nên *cấu hình electron* của ion H_2^+ là σ_s^1 . MO σ_s có năng lượng thấp hơn năng lượng các AO tham gia tổ hợp, nên liên kết trong H_2^+ bền, nghĩa là phương pháp MO giải thích được sự tồn tại của H_2^+ . Người ta đã xác định được năng lượng liên kết của H_2^+ là 256 kJ. mol^{-1} và độ dài liên kết là $0,106 \text{ nm}$.

Theo phương pháp MO bậc liên kết (độ bội liên kết) giữa hai nguyên tử trong phân tử hai nguyên tử A_2 hay AB được tính bằng công thức sau :

$$p_{rs} = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

Trong đó : p_{rs} – bậc liên kết giữa hai nguyên tử r và s ;

n – số electron trên MO liên kết ;

n^* – số electron trên MO phản liên kết.

Đối với ion H_2^+ ta có :

$$p_{rs} = \frac{1}{2}(1 - 0) = 0,5$$

Theo phương pháp MO bậc liên kết có thể là số thập phân, khác với phương pháp liên kết hóa trị.

Đối với các trường hợp H_2 , He_2^+ và He_2 các AO tham gia tổ hợp cũng là hai AO 1s, nên cũng tạo ra hai MO là σ_s và σ_s^* . Ta cũng có giản đồ

năng lượng của MO giống như ion H_2^+ . Tuy nhiên số electron điền vào các MO nhiều hơn.

Quy tắc điền electron vào các MO giống như điền electron vào các AO trong nguyên tử, nghĩa là electron điền vào các MO có năng lượng từ thấp đến cao, mỗi MO có tối đa hai electron có spin đối song song, khi các MO có cùng năng lượng thì sự điền electron vào các MO đó sao cho các số electron độc thân với các spin song song là lớn nhất.

Dưới đây là những số liệu về đặc tính liên kết của các hệ đang xét (bảng 3.1)

Bảng 3.1. Đặc tính liên kết của H_2^+ , H_2 , He_2^+ VÀ He_2

Hệ	Cấu hình electron	Bậc liên kết, P_{rs}	Năng lượng liên kết, kJ.mol^{-1}	Độ dài liên kết, nm
H_2^+	σ_s^1	0,5	256	0,106
H_2	σ_s^2	1	432	0,074
He_2^+	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*1}$	0,5	251	0,108
He_2	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2}$	0	0	-

Bậc liên kết của He_2 bằng không, nghĩa là không tồn tại phân tử He_2 . Phân tử H_2 có bậc liên kết lớn hơn, nên năng lượng liên kết lớn hơn và độ dài liên kết ngắn hơn so với ion H_2^+ .

3.5.4. Phương pháp MO - LCAO đối với các phân tử A_2 của chu kỳ 2.

Mỗi nguyên tử của nguyên tố ở chu kỳ 2 đều có bốn orbital hóa trị: một AO 2s và ba AO 2p. Các MO được tạo thành từ các AO hóa trị khi tạo thành phân tử A_2 bằng các tổ hợp sau:

Tổ hợp thứ nhất giữa hai AO 2s của hai nguyên tử. Tổ hợp này tương tự tổ hợp giữa hai AO 1s của hai nguyên tử hidro đã xét ở trên:

$$\phi_s = C_1 \psi_{s_1} + C_2 \psi_{s_2}$$

→ $\phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{s_1} - \psi_{s_2})$: MO σ_s

▲ $\phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{s_1} + \psi_{s_2})$: MO σ_s^*

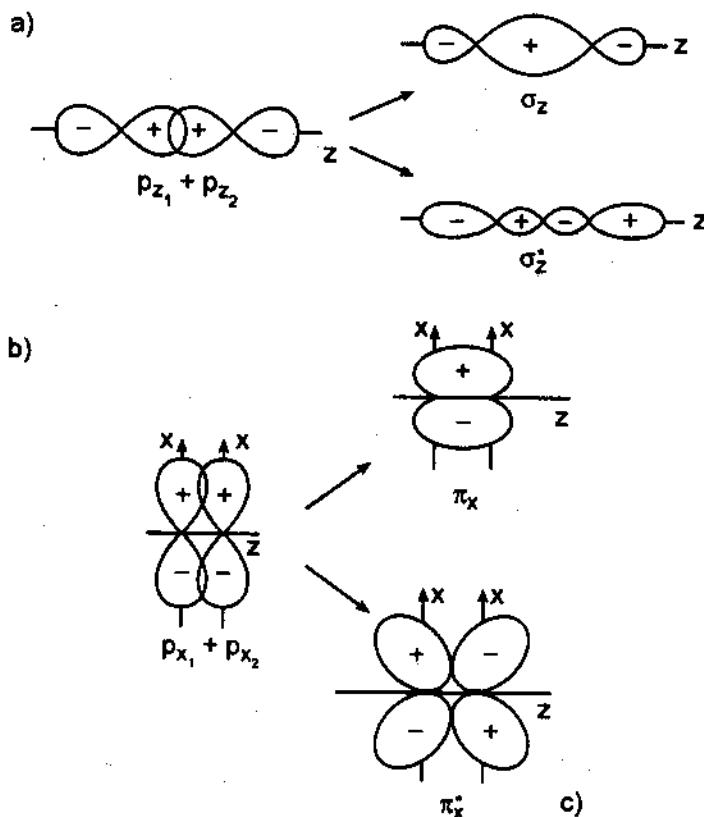
Tổ hợp thứ hai ứng với sự xen phủ σ giữa AO $2p_z$ (hình 3.14a). Tổ hợp này cũng tạo ra hai MO, đó là MO σ_z có năng lượng thấp hơn và MO σ_z^* có năng lượng cao hơn AO $2p_z$ của nguyên tử A.

$$\phi_z = C_3 \psi_{z_1} + C_4 \psi_{z_2}$$

$$\phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{z_1} - \psi_{z_2}) : \text{MO } \sigma_z^*$$

$$\phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{z_1} + \psi_{z_2}) : \text{MO } \sigma_z$$

Hình dạng các MO σ_z và σ_z^* trên hình 3.14c.



Hình 3.14. a) Sự xen phủ σ của hai AO $2p_z$; b) Sự xen phủ π của hai AO $2p_x$.
c) Hình dạng các MO σ_z , σ_z^* và π_x , π_x^* .

Tổ hợp thứ ba là giữa các AO $2p_x$. Tổ hợp này ứng với sự xen phủ π của hai AO $2p_x$ (hình 3.14b). Hai MO được tạo thành từ sự tổ hợp này là

MO π_x có năng lượng thấp hơn AO $2p_x$ và MO π_x^* có năng lượng cao hơn AO $2p_x$:

$$\phi_x = C_5 \psi_{x_1} + C_6 \psi_{x_2}$$

$$\phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{x_1} - \psi_{x_2}) : \text{MO } \pi_x^*$$

$$\phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{x_1} + \psi_{x_2}) : \text{MO } \pi_x$$

Tổ hợp thứ tự giữa các AO $2p_y$ giống hoàn toàn như tổ hợp giữa các AO $2p_x$:

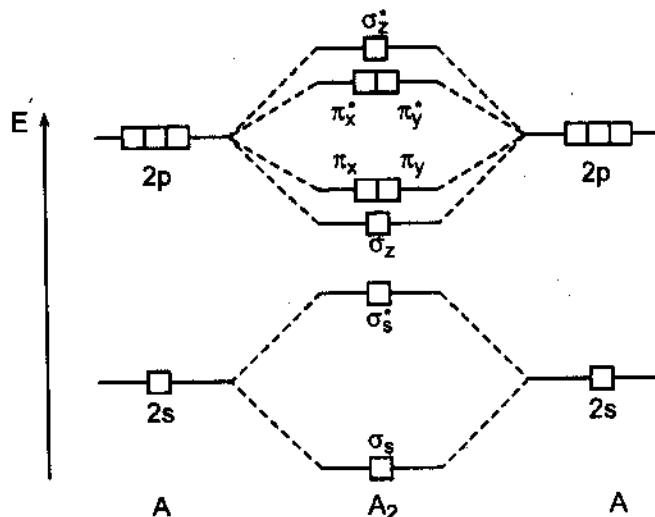
$$\phi_y = C_7 \psi_{y_1} + C_8 \psi_{y_2}$$

$$\phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{y_1} - \psi_{y_2}) : \text{MO } \pi_y^*$$

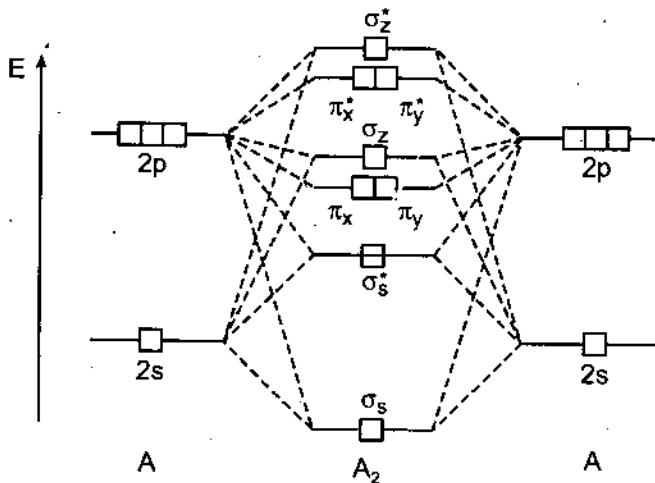
$$\phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{y_1} + \psi_{y_2}) : \text{MO } \pi_y$$

Hình dạng các MO π và π^* trên hình 3.14c.

Như vậy có tám MO được tạo thành từ tám AO hóa trị của hai nguyên tử. Các kết quả được trình bày trên giản đồ năng lượng các MO (hình 3.15).



Hình 3.15a. Giản đồ năng lượng các MO của các cấu tử A_2^{n+}
(A là O, F, Ne)



Hình 3.15b. Giản đồ năng lượng các MO của các cấu tử $A_2^{n\pm}$
A là Li, Be, B, C và N

Giản đồ 3.15a dùng cho các phân tử O_2 , F_2 , Ne_2 và các ion tạo thành từ chúng như O_2^+ , O_2^{2-} , F_2^+ ... Thứ tự dãy năng lượng tăng dần của các MO như sau :

$$(KK) \sigma_s \sigma_s^* \sigma_z \pi_x = \pi_y \pi_x^* = \pi_y^* \sigma_z^* \quad (\text{hình 3.15a})$$

Kí hiệu (KK) chỉ rằng có 4 electron ở lớp K của hai nguyên tử không tham gia tổ hợp tạo thành các MO. Khi viết cấu hình electron của phân tử A_2 đôi khi người ta bỏ qua các kí hiệu (KK).

Giản đồ năng lượng 3.15b dùng cho các phân tử Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 và các ion tạo thành từ chúng. Thứ tự dãy năng lượng tăng dần của các MO như sau :

$$(KK) \sigma_s \sigma_s^* \pi_x = \pi_y \sigma_z \pi_x^* = \pi_y^* \sigma_z^* \quad (\text{hình 3.15b})$$

So với dãy năng lượng trên, ở đây có sự đảo ngược thứ tự của các MO π_x , π_y và σ_z . Sự thay đổi này được giải thích như sau. Ở các nguyên tử đầu chu kì từ Li đến N hiệu năng lượng các obitan 2p và 2s nhỏ, nên khi tạo thành phân tử A_2 có sự tương tác $\sigma_s - \sigma_z$, trong khi đó ở các nguyên tử cuối chu kỳ (O, F, Ne), hiệu năng lượng này lớn nên hầu như không có sự tương tác đó.

Dựa vào thứ tự mức năng lượng các MO trên ta có thể viết được cấu hình electron của phân tử A_2 hoặc ion $A_2^{n\pm}$ bất kì của chu kỳ hai. Một số ví dụ :

Cấu hình electron của phân tử B_2 là (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^1 = \pi_y^1$.

Cấu hình electron của phân tử O_2 là (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*1} = \pi_y^{*1}$.

Phân tử B_2 và phân tử O_2 đều có hai electron độc thân, nên chúng có tính thuận từ mà theo phương pháp liên kết hóa trị không giải thích được.

Cấu hình electron của các ion O_2^+ và O_2^{2-} là :

$O_2^+ : (KK) \sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*1}$.

$O_2^{2-} : (KK) \sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*2} = \pi_y^{*2}$.

Từ các cấu hình electron ta dễ dàng tính được bậc liên kết :

$B_2 : p_{rs} = \frac{1}{2}(4 - 2) = 1$, có liên kết đơn giữa hai nguyên tử.

$O_2 : p_{rs} = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$, liên kết đôi.

$O_2^+ : p_{rs} = \frac{1}{2}(8 - 3) = 2,5$, bậc liên kết là 2,5.

$O_2^{2-} : p_{rs} = \frac{1}{2}(8 - 6) = 1$, liên kết đơn.

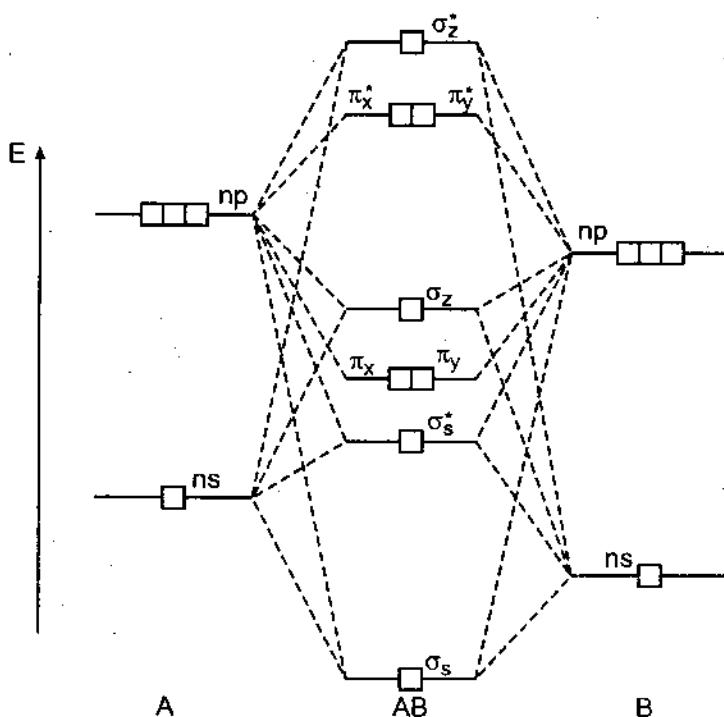
So sánh liên kết giữa các cấu hình $O_2^{n\pm}$ ta thấy bậc liên kết giảm theo thứ tự $O_2^+ > O_2 > O_2^{2-}$. Kết quả này dẫn đến độ bền liên kết giảm và độ dài liên kết tăng theo thứ tự trên.

3.5.5. Phương pháp MO – LCAO đối với các phân tử AB của các chu kì 1 và 2

Các MO trong phân tử AB của chu kì 2 như CO, NO, CN, ... được tạo thành từ các tổ hợp tuyến tính giữa các AO hóa trị 2s và 2p giống như trong phân tử A_2 của chu kì 2. Sự khác nhau duy nhất ở chỗ năng lượng các AO 2s cũng như năng lượng các AO 2p của A và B không bằng nhau (xem hình 3.16). Số MO được tạo thành trong phân tử AB giống như trong phân tử A_2 . Thứ tự mức năng lượng các MO trong phân tử AB giống thứ tự mức năng lượng các MO trong các phân tử A_2 đầu chu kì 2 (từ Li_2 đến N_2 : giản đồ năng lượng 3.15b), như trên hình 3.16 :

$$(KK) \sigma_s \sigma_s^* \pi_x = \pi_y \sigma_z \pi_x^* = \pi_y^* \sigma_z^*$$

Dựa vào thứ tự năng lượng này ta có thể viết được cấu hình electron của các phân tử AB hoặc $AB^{n\pm}$ của chu kì 2.



Hình 3.16. Giản đồ năng lượng các MO của phân tử AB chu kì 2.
B có độ điện âm lớn hơn A, nên năng lượng các AO tương ứng thấp hơn.

Ví dụ, cấu hình electron của phân tử CO :

(KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 = \pi_y^2 \sigma_z^2$: phân tử CO nghịch từ vì không có electron độc thân.

$$\text{Bậc liên kết : } p_{rs} = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3.$$

Cấu hình electron của ion CO^+ :

(KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 = \pi_y^1 \sigma_z^1$: ion CO^+ thuận từ vì có electron độc thân.

$$\text{Bậc liên kết : } p_{rs} = \frac{1}{2}(7 - 2) = 2,5.$$

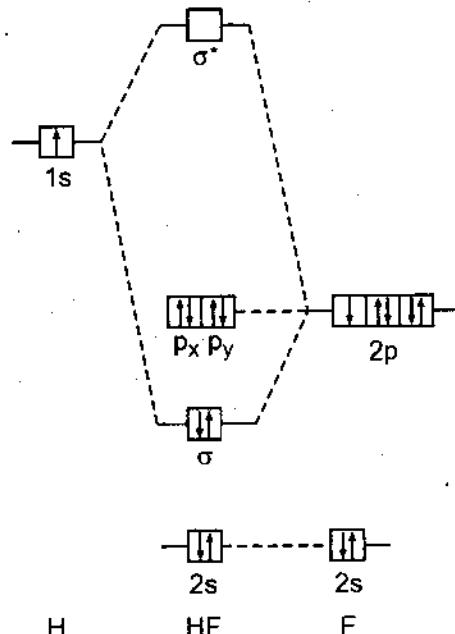
Vậy liên kết trong phân tử CO bền hơn trong CO^+ , độ dài liên kết trong CO ngắn hơn trong CO^+ .

Ta xét thêm một trường hợp HF, trong đó H ở chu kỳ 1, F ở chu kỳ 2. Các AO hóa trị của hai nguyên tử là không giống nhau. Hidro chỉ có một AO hóa trị 1s, flo có bốn AO hóa trị 2s và 2p, năng lượng AO 2s của flo thấp hơn nhiều so với năng lượng AO 1s của hidro, nên chúng không tổ hợp được với nhau. Chỉ có một tổ hợp được tạo thành giữa AO 1s của hidro và AO 2p_z của flo tạo thành một MO σ liên kết và một MO σ^* . Các AO 2s và 2p_x, 2p_y của flo trong phân tử HF không tham gia liên kết, nên chúng ở trong phân tử HF là các MO *không liên kết*. Các MO không liên kết này có năng lượng bằng đúng năng lượng các AO tương ứng trong nguyên tử flo (hình 3.17).

Cấu hình electron của phân tử HF như sau :

$$1s^2 2s^2 \sigma^2 p_x^2 p_y^2$$

$$\text{Bậc liên kết là } p_{rs} = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1.$$



Hình 3.17. Giản đồ năng lượng các MO của phân tử HF

3.6. PHÂN TỬ PHÂN CỤC VÀ PHÂN TỬ KHÔNG PHÂN CỤC

Trước khi nghiên cứu phân tử phân cực và phân tử không phân cực ta hãy xét liên kết cộng hóa trị không phân cực và liên kết cộng hóa trị phân cực.

3.6.1. Liên kết cộng hóa trị không phân cực và liên kết cộng hóa trị phân cực

Như đã trình bày ở trên khi nguyên tử A liên kết với nguyên tử B có thể tạo thành liên kết ion hay liên kết cộng hóa trị. Nếu độ điện âm của B

lớn hơn nhiều so với độ điện âm của A thì nguyên tử A nhường hàn electron cho nguyên tử B và *liên kết ion* được tạo thành.

Khi độ điện âm của A và B bằng nhau hay khác nhau không lớn thì giữa hai nguyên tử có chung cặp electron hóa trị để tạo liên kết gọi là *liên kết cộng hóa trị*.

Ta phân biệt hai loại liên kết cộng hóa trị đó là liên kết cộng hóa trị không phân cực và liên kết cộng hóa trị phân cực.

Khi độ điện âm của A và B bằng nhau thì cặp electron chung phân bố đều giữa hai nguyên tử nên liên kết tạo thành được gọi là *liên kết cộng hóa trị không phân cực*. Ví dụ liên kết trong các phân tử đơn chất như H_2 , N_2 , ...

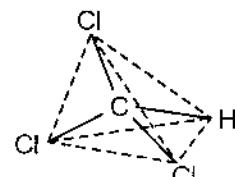
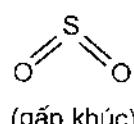
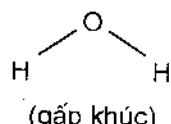
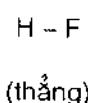
Khi độ điện âm của B lớn hơn A thì cặp electron chung lệch về B, nên nguyên tử B có dư điện tích âm, nguyên tử A có dư điện tích dương và liên kết tạo thành gọi là *liên kết cộng hóa trị phân cực*. Ví dụ, liên kết trong phân tử $H - F$, cặp electron chung lệch về F có độ điện âm lớn hơn H. Ở đây $\delta < 1e$ vì hiđro không nhường hàn electron cho flo.

3.6.2. Phân tử phân cực và phân tử không phân cực

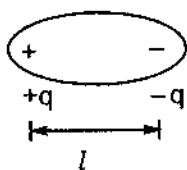
Trong phân tử ta có thể tìm được trọng tâm điện tích dương của các hạt nhân và trọng tâm điện tích âm của các electron. Nếu hai trọng tâm này trùng nhau thì phân tử là không phân cực, còn nếu hai trọng tâm không trùng nhau ta có phân tử phân cực.

Những phân tử không phân cực là những phân tử có *cấu trúc hình học hoàn toàn đối xứng*, như các phân tử đơn chất A_2 , các phân tử bốn mặt đều AB_4 , các phân tử tam giác phẳng AB_3 , các phân tử thẳng AB_2 , ...

Các phân tử phân cực có *cấu trúc hình học không đối xứng*, như các phân tử HF , H_2O , SO_2 , $CHCl_3$, ...



Phân tử phân cực thường được biểu diễn như hình 3.8 :



Hình 3.8. Sơ đồ một phân tử phân cực
q : giá trị tuyệt đối của trọng tâm điện tích dương
hoặc âm của phân tử.

l : khoảng cách giữa hai trọng tâm điện tích, gọi
là độ dài lưỡng cực.

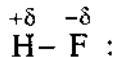
Đại lượng đặc trưng cho độ phân cực của phân tử phân cực là momen lưỡng cực của phân tử và được tính bằng công thức :

$$\mu = ql$$

q được tính bằng coulomb (C), l được tính bằng mét (m). Momen lưỡng cực μ có đơn vị C.m. Momen lưỡng cực tính bằng C.m rất nhỏ, không thuận tiện, nên người ta thường dùng một đơn vị khác là Debye (D) :

$$1D = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} C.m \approx 3,33 \cdot 10^{-30} C.m$$

Momen lưỡng cực phân tử là đại lượng đo được bằng thực nghiệm. Ví dụ, momen lưỡng cực của phân tử HF (với độ dài liên kết l = 0,092 nm) đo được là 1,83D. Từ giá trị này ta có thể tính được độ ion của liên kết



Giả thiết rằng liên kết H – F là 100% ion, nghĩa là electron từ nguyên tử hiđro chuyển hẳn cho nguyên tử flo, từ đó q = δ = 1e và momen lưỡng cực bằng :

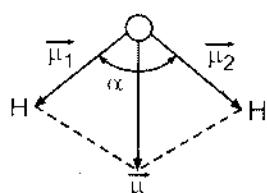
$$\mu = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 0,092 \cdot 10^{-9} = 1,472 \cdot 10^{-29} C.m$$

hay $\frac{1,472 \cdot 10^{-29}}{3,33 \cdot 10^{-30}} = 4,42D$

Độ ion của liên kết H – F là : $\frac{1,83}{4,42} = 0,41$, hay 41% ion, nghĩa là $q = \delta = 0,41e$.

Momen lưỡng cực là đại lượng có hướng và được quy ước hướng từ âm sang dương. Momen lưỡng cực của phân tử là tổng các vectơ momen

lưỡng cực của các liên kết. Chẳng hạn, momen lưỡng cực của phân tử H_2O là tổng hai momen lưỡng cực O – H (hình 3.9)* :



Hình 3.9. Momen lưỡng cực của phân tử H_2O ,

$$\alpha = 104,5^\circ, l_{\text{O} - \text{H}} = 0,0957 \text{ nm}$$

$$\mu = \mu_1 \cos \frac{\alpha}{2} + \mu_2 \cos \frac{\alpha}{2} = 2\mu_1 \cos 52,25$$

Bằng thực nghiệm đã xác định được μ của H_2O là 1,85 D. Từ đó momen lưỡng cực của liên kết O – H là :

$$\mu_1 = \frac{1,85}{2 \cos 52,25} = 1,51 \text{ D}$$

Độ ion của liên kết O – H là :

$$\frac{1,51 \cdot 3,33 \cdot 10^{-30}}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 0,0957 \cdot 10^{-9}} = 0,328 \text{ hay } 32,8\%.$$

3.7. NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT YẾU

3.7.1. Tương tác Van der waals

Mọi chất đều có thể chuyển trạng thái từ khí sang lỏng và từ lỏng sang rắn. Điều đó cho thấy giữa các phân tử tồn tại lực hút được gọi là tương tác Van der Waals.

Tương tác Van der Waals gồm ba kiểu là tương tác định hướng, tương tác cảm ứng và tương tác khuếch tán.

Tương tác định hướng là tương tác giữa các phân tử có momen lưỡng cực khác không, nó càng mạnh khi momen lưỡng cực của phân tử càng lớn và giảm khi nhiệt độ tăng, vì sự chuyển động nhiệt phá vỡ sự định hướng giữa các phân tử. Tương tác này được tính bằng công thức sau :

$$U_{dh} = - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{2\mu^4}{3kT R^6}$$

* Ở đây ta bỏ qua sự đóng góp của momen do các cặp electron không liên kết của oxi tạo ra.

Trong đó : μ – momen lưỡng cực của phân tử, C.m ;
 k – hằng số Boltzmann, $k = 1,38 \cdot 10^{-35}$ J.K⁻¹ ;
 T – nhiệt độ tuyệt đối, K ;
 R – khoảng cách giữa hai phân tử, m ;
 ϵ_0 – hằng số điện môi của chân không, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ S.I

Nếu phân tử có $\mu = 0$ thì giữa các phân tử không có tương tác định hướng.

Khi các phân tử phân cực tương tác định hướng với nhau sẽ làm biến dạng phân tử và dẫn đến tương tác bổ sung được gọi là *tương tác cảm ứng*.

Tương tác cảm ứng được tính bằng công thức :

$$U_{cu} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{2\alpha\mu^2}{R^6}$$

Ở đây α – độ phân cực (độ biến dạng) của phân tử, m³. Phân tử có kích thước càng lớn càng dễ bị biến dạng và tương tác cảm ứng càng mạnh.

Hai kiểu tương tác trên chưa giải thích được hiện tượng hóa lỏng và hóa rắn của những chất gồm những phân tử không phân cực (momen lưỡng cực bằng không), như H₂, CO₂, CH₄, ...

Sự chuyển động không ngừng của các electron trong phân tử không cực làm cho có thời điểm trọng tâm điện tích dương và trọng tâm điện tích âm của phân tử không trùng nhau, lúc đó phân tử có momen lưỡng cực tạm thời và tạo ra lực hút giữa các phân tử. Kiểu tương tác này gọi là *tương tác khuếch tán*.

Tương tác khuếch tán được tính bằng công thức :

$$U_{kt} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{3I_1\alpha^2}{4R^6}$$

Trong đó : I_1 – năng lượng ion hóa thứ nhất của phân tử, J.mol⁻¹.

Dưới đây là giá trị tương tác Van der Waals giữa một số phân tử (bảng 3.2).

Bảng 3.2. TƯƠNG TÁC VAN DER WAALS CỦA MỘT SỐ PHÂN TỬ Ở
KHOẢNG CÁCH 0,5nm VÀ NHIỆT ĐỘ 298K (kJ.mol⁻¹)

Phân tử	μ, D	$-U_{dh}$	$-U_{cu}$	$-U_{kt}$
He	0	0	0	0,0029
Ar	0	0	0	0,176
Xe	0	0	0	1,09
CO	0,12	$1,26 \cdot 10^{-5}$	$2,22 \cdot 10^{-4}$	0,293
HCl	1,03	0,07	0,022	0,46
NH ₃	1,5	0,32	0,038	0,335
H ₂ O	1,84	0,72	0,039	0,155

Từ các số liệu trong bảng 3.2 ta thấy tương tác định hướng và cảm ứng mạnh đối với chất cấu tạo từ những phân tử có momen lưỡng cực lớn và kích thước lớn, còn tương tác khuếch tán mạnh đối với chất gồm các phân tử có kích thước lớn.

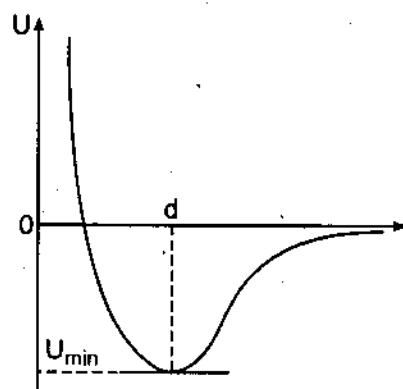
Những chất gồm các phân tử không phân cực ($\mu = 0$) chỉ có tương tác khuếch tán. Những chất cấu tạo từ các phân tử phân cực ($\mu > 0$) có đủ ba loại tương tác :

$$U_{dh} + U_{cu} + U_{kt} = -\frac{A}{d^6}$$

Tương tác Van der Waals làm cho các phân tử lại gần nhau, nhưng chỉ tới một giới hạn khi mà các obitan của các phân tử xen phủ nhau thì xuất hiện lực đẩy và các phân tử ở trạng thái cân bằng. Lực đẩy này là số dương, nó tỉ lệ với d^{-12} . Vậy năng lượng tương tác toàn phần giữa hai phân tử khoảng cách d là :

$$U = -\frac{A}{d^6} + \frac{B}{d^{12}}$$

Hình 3.18 là năng lượng tương tác giữa hai phân tử.



Hình 3.18. Năng lượng tương tác giữa hai phân tử, d – khoảng cách cân bằng giữa hai phân tử ứng với năng lượng cực tiểu U_{min} .

Chúng ta lấy ví dụ trường hợp agon (Ar). Phân tử agon chỉ gồm một nguyên tử, năng lượng cực tiểu U_{\min} là $1,05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ứng với khoảng cách là d là $0,390 \text{ nm}$. Từ đó người ta định nghĩa bán kính Van der Waals của nguyên tử agon là :

$$r = \frac{d}{2} = \frac{0,390}{2} = 0,195 \text{ nm}$$

Năng lượng liên kết Van der Waals rất nhỏ (bảng 3.2) so với năng lượng liên kết cộng hóa trị (khoảng $150 - 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), nên nó ảnh hưởng chủ yếu đến tính chất lí học của các chất.

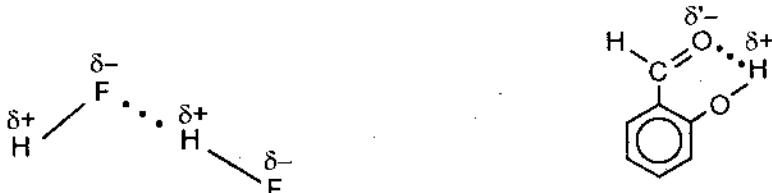
Tương tác Van der Waals lớn đối với các chất cấu tạo từ các phân tử có momen lưỡng cực lớn, kích thước lớn, khối lượng lớn, nên chúng có nhiệt bay hơi, nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao.

Ví dụ, nhiệt độ nóng chảy và sôi của các halogen (momen lưỡng cực của các phân tử halogen X_2 bằng không) tăng dần theo kích thước và khối lượng phân tử :

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	At_2
Nhiệt độ nóng chảy, $^{\circ}\text{C}$	-219,6	-101,0	-7,3	113,6	227
Nhiệt độ sôi, $^{\circ}\text{C}$	-188,1	-34,1	59,2	185,5	317

3.7.2. Liên kết hidro

Nguyên tử hidro khi đã liên kết với nguyên tử của nguyên tố có độ điện âm lớn như flo, oxi, nitơ, nó còn có khả năng tạo liên kết phụ với nguyên tử của nguyên tố khác cũng có độ điện âm lớn trong phân tử hay phân tử khác. Liên kết phụ đó gọi là *liên kết hidro*. Liên kết hidro thường được biểu diễn bằng những dấu chấm. Ví dụ, liên kết hidro giữa các phân tử HF và trong phân tử andehit salixylic như sau :

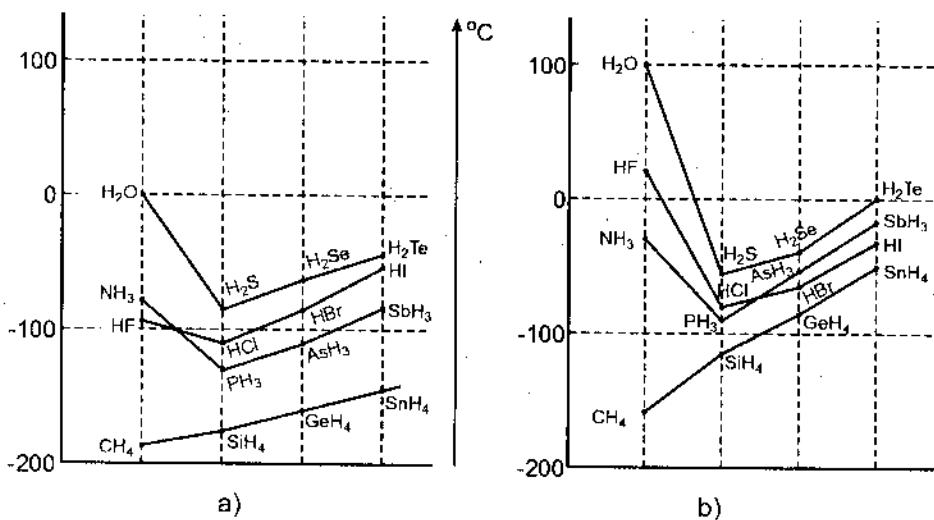


Liên kết hidro có bản chất tĩnh điện. Chẳng hạn, khi tạo liên kết cộng hóa trị có cực giữa nguyên tử hidro và nguyên tử flo trong phân tử HF thì

cặp electron liên kết bị lệch nhiều về phía flo. Kết quả là flo có điện tích âm lớn, còn hidro gần như chỉ còn trơ có proton. Giữa proton tích điện dương và flo tích điện âm của phân tử HF bên cạnh xuất hiện lực hút, dẫn đến tạo liên kết hidro.

Liên kết hidro thể hiện mạnh nhất ở các hợp chất của flo, oxi, yếu hơn ở các hợp chất của nitơ và yếu hơn nhiều ở các hợp chất của clo và lưu huỳnh.

Năng lượng liên kết hidro nhỏ hơn nhiều so với năng lượng liên kết cộng hóa trị. Liên kết hidro bằng khoảng $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ở các hợp chất của nitơ và đạt được gần $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ở các hợp chất của flo. Tuy nhiên năng lượng này đủ để gây nên sự liên hợp các phân tử tạo thành các dime, polime. Chính sự liên hợp này mà nhiệt bay hơi, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi của các hợp chất cao bất thường so với các hợp chất cùng loại. Ví dụ, nhiệt độ nóng chảy và sôi của các hợp chất H_nX ở hình 3.19 như sau :



Hình 3.19. a) Nhiệt độ nóng chảy ; b) Nhiệt độ sôi

Ở nhóm IVA từ CH_4 đến SnH_4 nhiệt độ nóng chảy và sôi tăng theo kích thước và khối lượng phân tử, vì các phân tử này có momen lưỡng cực bằng không, nhưng kích thước và khối lượng phân tử tăng dần, dẫn đến năng lượng liên kết Van der Waals tăng dần.

Khác với nhóm IVA, ở các nhóm VA, VIA và VIIA, từ hợp chất thứ nhất đến hợp chất thứ hai nhiệt độ nóng chảy và sôi giảm xuống, sau đó từ hợp chất thứ hai trở xuống nhiệt độ nóng chảy và sôi mới tăng dần, vì ở các hợp chất NH_3 , H_2O và HF đều các nhóm tồn tại liên kết hidro giữa các phân tử.

HF tan trong nước theo tỉ lệ bất kì, NH_3 tan rất nhiều trong nước (700 lít NH_3 trong 1 lít nước ở điều kiện thường) cũng do sự đóng góp lớn của liên kết hidro được tạo thành giữa các phân tử hòa tan và các phân tử nước.

Nước có nhiệt dung cao bất thường ($4,184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) cũng do tồn tại liên kết hidro, điều này có ý nghĩa to lớn đối với cuộc sống trên Trái Đất. Do có nhiệt dung lớn, về ban đêm cũng như khi chuyển từ mùa hè sang mùa đông, nước ngoài đi chậm, còn về ban ngày hoặc khi chuyển từ mùa đông sang mùa hè nước bị nóng lên chậm như thế, như vậy nước là chất điều hòa nhiệt độ trên Trái Đất.

3.8. LIÊN KẾT HÓA HỌC TRONG TINH THỂ

Tinh thể là chất rắn trong đó các ion, nguyên tử hay phân tử sắp xếp theo trật tự xác định tạo nên những tinh thể có hình dáng hoàn toàn xác định.

Dựa theo bản chất của liên kết hóa học trong tinh thể có thể chia các tinh thể khác nhau thành bốn loại, đó là tinh thể ion, tinh thể nguyên tử, tinh thể phân tử và tinh thể kim loại.

- Trong tinh thể ion tồn tại các ion dương và ion âm, chúng liên kết với nhau bằng lực tĩnh điện (hình 3.20a). Liên kết ion rất bền, nên các hợp chất ion có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao. Ví dụ, hợp chất ion NaCl có nhiệt độ nóng chảy 800°C và nhiệt độ sôi 1454°C .

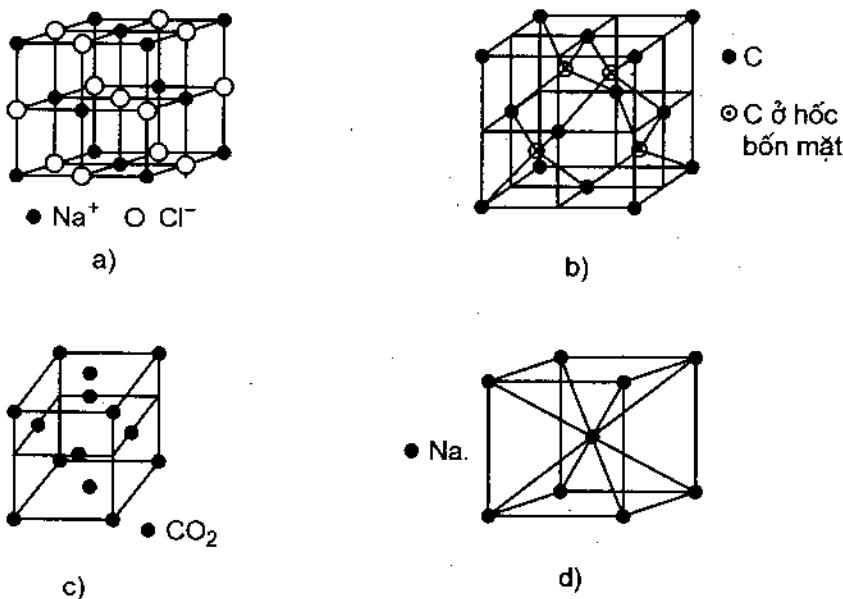
Hợp chất ion khan không dẫn điện và dẫn nhiệt

- Trong tinh thể nguyên tử các nguyên tử liên kết với nhau bằng liên kết cộng hóa trị rất bền, nên các tinh thể nguyên tử có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao. Ví dụ, tinh thể nguyên tử của silic có nhiệt độ nóng chảy 1420°C và nhiệt độ sôi 3300°C . Tinh thể kim cương (hình 3.20b), silic cacbua (SiC) cũng thuộc loại cấu trúc tinh thể nguyên tử.

Các tinh thể nguyên tử không dẫn điện và dẫn nhiệt

- Trong tinh thể phân tử các phân tử liên kết với nhau bằng liên kết Van der Waals. Trong một số tinh thể loại này tồn tại cả liên kết hidro, như trong tinh thể nước đá. Các liên kết này đều yếu, nên các chất tinh thể phân tử có nhiệt độ nóng chảy và sôi thấp. Tinh thể CO_2 (hình 3.20C), halogen, đa số các hợp chất hữu cơ thuộc loại này.

Các tinh thể phân tử không dẫn điện và dẫn nhiệt.



Hình 3.20. Cấu trúc tinh thể của một số chất :

- Tinh thể ion NaCl ;
- Tinh thể nguyên tử kim cương ;
- Tinh thể phân tử CO_2 ;
- Tinh thể kim loại Na .

- Liên kết giữa các nguyên tử trong kim loại là liên kết kim loại, nó có bản chất cộng hóa trị, nhưng khác liên kết cộng hóa trị thông thường ở chỗ các electron hóa trị của các nguyên tử trong tinh thể thuộc sở hữu chung toàn khối kim loại, chúng rất linh động nên kim loại dẫn điện và dẫn nhiệt tốt. Nói chung liên kết kim loại bền, nên đa số kim loại có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao. Ở nhiệt độ thường tất cả kim loại đều ở thể rắn, trừ thủy ngân ở thể lỏng. Vốn dĩ kim loại có nhiệt độ nóng chảy cao nhất (3390°C). Hình 3.20d là cấu trúc của tinh thể natri, đó là một loại cấu trúc tinh thể kim loại phổ biến.

Câu hỏi và bài tập

- 3.1. Hãy cho biết điều kiện để hai nguyên tử kết hợp với nhau tạo thành liên kết ion (minh họa bằng ví dụ), bản chất và đặc điểm của liên kết ion.
- 3.2. Những điều kiện để hai nguyên tử có thể kết hợp với nhau tạo thành liên kết cộng hóa trị. Lấy ví dụ minh họa.
- 3.3. Lấy ví dụ minh họa liên kết cộng hóa trị là liên kết có hướng.
- 3.4. Hãy cho biết các trạng thái hóa trị của O, S, F và Cl theo phương pháp VB.
- 3.5. Hãy phân biệt liên kết σ và liên kết π . Lấy ví dụ minh họa.
- 3.6. Điều kiện tạo liên kết cho – nhận là gì ? Liên kết cho – nhận có phải là liên kết cộng hóa trị không ? Lấy ví dụ.
- 3.7. Dựa vào mô hình đầy các cặp electron hóa trị, dự đoán các kiểu lai hóa sp , sp^2 và sp^3 của các AO hóa trị của nguyên tử trong phân tử như thế nào ? Cho ví dụ.
- 3.8. Hãy cho biết các AO hóa trị của nguyên tử trung tâm trong các phân tử và ion sau có lai hóa gì và cấu trúc hình học của chúng ra sao : CO_2 , SO_2 , NH_4^+ , BF_4^- , OF_2 , HCN ?
- 3.9. Tại sao phương pháp VB không giải thích được sự tồn tại của ion H_2^+ và tính thuận từ của các phân tử B_2 và O_2 ?
- 3.10. Những giả thiết gần đúng của phương pháp MO – LCAO là gì ?
- 3.11. Nêu những điều kiện để các AO có thể tổ hợp được với nhau. Về mặt định tính có thể dựa vào tiêu chuẩn gì để nhận biết hai AO có cùng tính chất đối xứng ? Lấy ví dụ.
- 3.12. Những tổ hợp nào có thể có và những MO nào được tạo thành khi hai nguyên tử A thuộc chu kì 1 và chu kì 2 tạo thành phân tử A_2 ? Cũng câu hỏi tương tự khi hai nguyên tử A và B thuộc chu kì hai tạo thành phân tử AB.
- 3.13. Tổ hợp nào được tạo thành khi nguyên tử hiđro liên kết với nguyên tử flo tạo thành phân tử HF ?
- 3.14. Hãy vẽ các giản đồ năng lượng các MO của các phân tử A_2 , AB, HF. Các nguyên tử A, B đều thuộc chu kì 2. Từ đó viết các dãy năng lượng các MO theo chiều năng lượng tăng dần.
- 3.15. Sự điền các electron vào các MO tuân theo những nguyên lý và quy tắc nào ? Lấy ví dụ trường hợp của N_2 , O_2 , CO , NO^+ , CN^- , HF.
- 3.16. Cách tính bậc (độ bội) liên kết theo phương pháp VB và phương pháp MO như thế nào ? Lấy ví dụ trường hợp của N_2 , CO, F_2 , HF.

- 3.17. Tại sao không tồn tại các phân tử He_2 , Ne_2 ? Giải thích bằng hai phương pháp : VB và MO.
- 3.18. Dựa vào phương pháp MO – LCAO so sánh bậc liên kết, độ bền liên kết, độ dài liên kết : giữa NO và NO^+ , giữa CN và CN^- . Trong số các phân tử và ion trên, phân tử và ion nào là thuận từ, nghịch từ?
- 3.19. Dựa vào phương pháp MO – LCAO so sánh năng lượng ion hóa thứ nhất : giữa phân tử O_2 và nguyên tử O ; giữa phân tử NO và nguyên tử N, nguyên tử O.
- 3.20. Thế nào là phân tử phân cực, phân tử không phân cực? Những phân tử sau đây, phân tử nào là phân tử phân cực, không phân cực : BeCl_2 , H_2S , CCl_4 , BCl_3 , PF_3 , HCN , SO_2 , SO_3 , N_2 , HBr .
- Trong các phân tử trên phân tử nào có momen lưỡng cực lớn hơn không, phân tử nào có momen lưỡng cực bằng không?
- 3.21. Xác định % đặc tính ion và điện tích mà nguyên tử mang trong các phân tử sau : HCl và HI , biết rằng $\mu(\text{HCl}) = 1,08\text{D}$, $\mu(\text{HI}) = 0,44\text{D}$, độ dài liên kết $l(\text{HCl}) = 0,127 \text{ nm}$, $l(\text{HI}) = 0,161 \text{ nm}$.
- ĐS : $\text{H} - \text{X}$: HCl : 18%, $|\delta| = 0,18e$; HI : 6%, $|\delta| = 0,06e$.
- 3.22. Tại sao nói, liên kết hidro và tương tác Van der Waals hầu như chỉ ảnh hưởng đến tính chất lí học của các chất?
- 3.23. So sánh nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi giữa CH_4 và CCl_4 , giữa $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ và CH_3OCH_3 . Giải thích.
- 3.24. Dựa vào bản chất của liên kết có thể phân ra mấy loại tính chất và đặc điểm của mỗi loại như thế nào?

Chương 4.

ÁP DỤNG NGUYÊN LÍ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀO HÓA HỌC. NHIỆT HÓA HỌC

Hầu hết các phản ứng hóa học xảy ra đều kèm theo sự hấp thụ hoặc giải phóng năng lượng dưới dạng nhiệt. Ví dụ, khi vôi sống (CaO) tác dụng với nước tạo thành vôi tôi $[Ca(OH)_2]$ tỏa rất nhiều nhiệt. Ngược lại, khi nung đá vôi, $CaCO_3$ phân hủy tạo thành CaO và CO_2 là phản ứng thu nhiệt, nếu ngừng đun nóng thì phản ứng ngừng ngay.

Nhiệt hóa học là phân hóa học nghiên cứu định lượng hiệu ứng nhiệt của các phản ứng hóa học. Cơ sở lý thuyết của nhiệt hóa học là nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học.

4.1. MỘT SỐ KHÁI NIÊM

4.1.1. Khí lí tưởng

Chất khí được coi là khí lí tưởng khi mà khoảng cách giữa các phân tử khí ở xa nhau, có thể bỏ qua sự tương tác giữa chúng và coi thể tích riêng của phân tử khí là không đáng kể. Vậy có thể coi khí ở áp suất thấp là khí lí tưởng.

Nếu có n mol khí ở áp suất P , nhiệt độ T chiếm một thể tích V thì phương trình trạng thái khí lí tưởng có dạng :

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT$$

Ở đây : m – khối lượng của khí, g ;

M – khối lượng mol của khí, g ;

R – hằng số khí lí tưởng, $R = 0,082 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, nghĩa là thể tích được dùng là dm^3 (hay lít), áp suất là atmophe (atm) và nhiệt độ tuyệt đối, $T = (t^\circ C + 273)K$.

Hằng số R sẽ có giá trị khác nếu dùng các đơn vị khác của thể tích và áp suất^(*).

^(*) $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 760 \text{ mmHg}$

Nếu trong bình kín có một hỗn hợp khí thì mỗi khí gây nên một áp suất gọi là *áp suất riêng phần* của khí đó và được kí hiệu của P_i . Tổng tất cả áp suất riêng phần của các khí trong hỗn hợp bằng áp suất chung P của hỗn hợp khí.

Nếu gọi V là thể tích chung của hỗn hợp khí (bằng dung tích của bình chứa khí) thì phương trình trạng thái khí lí tưởng có dạng :

$$P = \sum P_i = \frac{\sum n_i RT}{V}$$

Trong đó : $\sum n_i$ – tổng số mol khí trong hỗn hợp.

Áp suất riêng phần P_i của khí i trong hỗn hợp có thể tính theo công thức :

$$P_i = n_i \frac{RT}{V} \text{ hoặc } P_i = \chi_i P \text{ với } \chi_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Ở đây : V – thể tích chung của hỗn hợp khí ;

n_i – số mol khí i có trong hỗn hợp ;

χ_i – nồng độ mol phần của khí i trong hỗn hợp ;

P – áp suất chung của hỗn hợp khí

4.1.2. Hệ và môi trường

Hệ là phần của vũ trụ được tách ra để nghiên cứu. Đối với nhà hóa học, hệ luôn bao gồm các chất với những quá trình biến đổi lí, hóa trong đó. Phần còn lại của vũ trụ nằm ngoài hệ được gọi là *môi trường*.

Ta phân biệt các loại hệ sau :

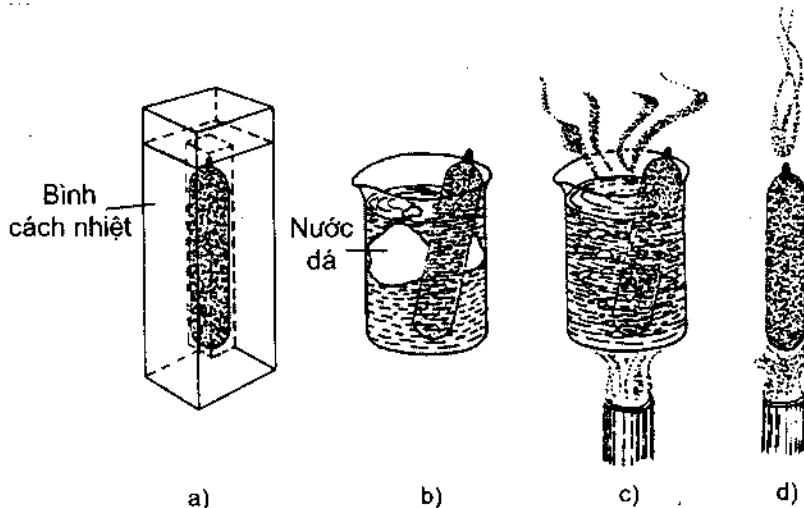
- *Hệ cô lập* là hệ không trao đổi chất và năng lượng với môi trường, nghĩa là khối lượng và năng lượng của hệ là hằng số (hình 4.1a)

- *Hệ đóng (kín)* là hệ chỉ trao đổi năng lượng với môi trường, không trao đổi chất với môi trường, nghĩa là năng lượng của hệ biến đổi, còn khối lượng của hệ không biến đổi^(*) (hình 4.1b,c).

^(*) Sự biến đổi khối lượng do sự biến đổi năng lượng trong phản ứng hóa học là không đáng kể.

- **Hệ mở (hở)** là hệ trao đổi cả năng lượng và chất với môi trường, nghĩa là cả năng lượng và khối lượng của hệ đều biến đổi (hình 4.1d).

- **Hệ đồng thể và hệ dị thể.** Hệ đồng thể là hệ mà các thông số trạng thái của nó hoặc không đổi hoặc biến đổi đều đặn liên tục từ điểm này qua điểm kia, không có bề mặt phân chia^(*) trong hệ. Ví dụ : hệ gồm các chất khí, hệ là dung dịch. Nếu trong hệ có bề mặt phân chia là hệ dị thể. Ví dụ : hệ gồm nước lỏng và nước đá ; hệ gồm các chất rắn như SiO_2 và CaO .



Hình 4.1. a) Hệ cô lập ; b, c) Hệ đóng ; d) Hệ mở

4.1.3. Quy ước dấu của năng lượng trao đổi giữa hệ và môi trường

Trong quá trình biến đổi nếu hệ nhận năng lượng của môi trường thì năng lượng mà hệ nhận là dương. Ví dụ, khi nước lỏng bay hơi phải nhận nhiệt của môi trường. Hiệu ứng nhiệt của quá trình một mol nước (18g) lỏng chuyển hoàn toàn thành hơi ở 25°C và 1 atm là + 44010 J.

Ngược lại khi hệ biến đổi mà nhường năng lượng cho môi trường thì năng lượng mà hệ nhường là âm. Ví dụ, hiệu ứng nhiệt của quá trình một mol hơi nước chuyển hoàn toàn thành lỏng ở 25°C và 1 atm là - 44010 J.

(*) Bề mặt phân chia là bề mặt vật lí mà khi qua nó có sự thay đổi đột ngột thông số trạng thái nào đó của hệ.

4.1.4. Thông số trạng thái

Trạng thái vĩ mô của một hệ được đặc trưng bằng một tập hợp các đại lượng xác định có thể đo được trực tiếp hay xác định một cách gián tiếp, như nhiệt độ, áp suất, thể tích, khối lượng, thành phần hóa học, ... Những đại lượng này được gọi là các *thông số trạng thái*.

Các thông số trạng thái đặc trưng cho một hệ không độc lập với nhau, mà liên hệ với nhau bằng một phương trình trạng thái, nên trạng thái của hệ được xác định không phải bằng tất cả thông số trạng thái của nó. Ví dụ, n mol khí lí tưởng ở nhiệt độ T, áp suất P, chiếm một thể tích V liên hệ với nhau bằng hệ thức :

$$PV = nRT$$

Vậy để xác định trạng thái của hệ chỉ cần biết ba trong số bốn thông số trạng thái n, T, P, V.

Cần phân biệt hai loại thông số trạng thái, đó là thông số trạng thái khuếch (dung) độ và thông số trạng thái cường độ.

Thông số trạng thái khuếch độ là đại lượng tỉ lệ với lượng chất, như thể tích, khối lượng, ...

Thông số trạng thái cường độ là đại lượng không phụ thuộc vào lượng chất, như nhiệt độ, áp suất, nồng độ, ...

4.1.5. Trạng thái cân bằng của một hệ

Một hệ ở trạng thái cân bằng khi các giá trị của các thông số trạng thái đặc trưng cho hệ đó không biến đổi theo thời gian. Trong trường hợp này tồn tại đồng thời cân bằng nhiệt, cân bằng cơ và cân bằng hóa học.

4.1.6. Biến đổi thuận nghịch và biến đổi bất thuận nghịch

Một hệ đang ở trạng thái cân bằng nếu ta biến đổi giá trị của một trong các giá trị thông số trạng thái đặc trưng của hệ thì hệ sẽ biến đổi chuyển sang một trạng thái cân bằng mới ứng với những giá trị mới của các thông số trạng thái.

Nếu hệ chuyển từ một trạng thái cân bằng này sang một trạng thái cân bằng khác vô cùng chậm qua liên tiếp các trạng thái cân bằng thì sự biến đổi này được gọi là *sự biến đổi thuận nghịch*. Đặc trưng của quá trình này là công hệ sinh là cực đại và không phụ thuộc vào đường đi, chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối.

Khác với quá trình thuận nghịch là sự *biến đổi bất thuận nghịch*. Đó là sự biến đổi với tốc độ đáng kể. Những sự biến đổi xảy ra trong thực tế đều là bất thuận nghịch.

4.1.7. Hàm trạng thái

Một hàm là hàm trạng thái nếu giá trị của nó chỉ phụ thuộc vào các thông số trạng thái đặc trưng cho hệ, không phụ thuộc vào những sự biến đổi trước đó của hệ.

Ví dụ : có n mol khí lí tưởng :

- Ở trạng thái 1 được đặc trưng bằng $P_1 = \frac{nRT_1}{V_1}$
- Ở trạng thái 2 được đặc trưng bằng $P_2 = \frac{nRT_2}{V_2}$

P là hàm trạng thái, nó không phụ thuộc vào cách biến đổi từ trạng thái 1 sang trạng thái 2.

4.1.8. Công và nhiệt

Công W và nhiệt Q là hai hình thức truyền năng lượng giữa hệ và môi trường. Đơn vị thường dùng của công và nhiệt là jun (J).

Công và nhiệt không phải là các hàm trạng thái vì giá trị của chúng phụ thuộc vào cách biến đổi. Chẳng hạn, công của sự giãn nở khí lí tưởng từ thể tích V_1 đến thể tích V_2 ở nhiệt độ không đổi trong một xi lanh kín nhờ một pittông được tính bằng công thức :

$$W = - \int_1^2 P_n dV \quad (4.1)$$

P_n – áp suất bên ngoài tác dụng lên phía ngoài pittông.

Nếu sự biến đổi là bất thuận nghịch thì P_n bằng áp suất khí quyển và là hằng số. Từ đó công của sự biến đổi bất thuận nghịch là :

$$W_{bin} = - P_n \int_1^2 dV = -P_n(V_2 - V_1) \quad (4.2)$$

$V_1 < V_2$ nên $W < 0$, nghĩa là hệ sinh công.

Nếu sự biến đổi là thuận nghịch, nghĩa là giảm P_n bằng những lượng vô cùng nhỏ để thể tích khí tăng lên với những lượng vô cùng bé, khi đó P_n ở mỗi lúc thực tế bằng áp suất khí trong xi lanh P_k :

$$P_n = P_k = \frac{nRT}{V}$$

Thay vào công thức (4.1) ta sẽ tính được công của sự biến đổi thuận nghịch :

$$W_{in} = - \int_1^2 nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.3)$$

Đơn vị dùng trong các công thức (4.2) và (4.3) là : P(Pa), V(m³), W(J) và R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹, T(K).

So sánh (4.2) với (4.3) ta thấy W_{in} khác W_{bvn}.

Các quá trình thuận nghịch có ý nghĩa to lớn, vì chúng sinh công cực đại khi hệ biến đổi từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 và lượng công này đúng bằng lượng công khi đưa hệ từ trạng thái 2 về trạng thái 1.

4.2. NỘI NĂNG. NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

4.2.1. Nội năng

Năng lượng của một hệ gồm động năng chuyển động có hướng (chuyển động cơ) của toàn hệ, thế năng của hệ trong trường lực và nội năng của hệ.

Trong nhiệt động học chỉ khảo sát nội năng của hệ tức là phần năng lượng ứng với sự vận động bên trong hệ bao gồm động năng chuyển động hỗn loạn của các phân tử (tịnh tiến và quay), thế năng tương tác giữa các phân tử, động năng và thế năng chuyển động dao động của các nguyên tử trong phân tử, năng lượng của các electron và hạt nhân nguyên tử.

Nội năng của hệ phụ thuộc vào bản chất, số lượng, áp suất, nhiệt độ, thể tích và thành phần của nó, nên *nội năng là đại lượng khuếch dộ*.

Đối với khí lí tưởng nội năng của hệ khảo sát chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, vì trong trường hợp này sự biến đổi áp suất và thể tích không làm biến đổi tổng động năng chuyển động nhiệt của các phân tử trong hệ.

4.2.2. Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học

Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học là một trường hợp riêng của nguyên lý bảo toàn và chuyển hóa năng lượng áp dụng vào quá trình nhiệt. Nó là một tiên đề được rút ra từ kinh nghiệm thực tiễn của loài người.

Giả sử có một hệ đóng ở trạng thái 1 với nội năng U_1 chuyển sang trạng thái 2 với nội năng U_2 . Trong quá trình chuyển này hệ chỉ trao đổi với môi trường một công W và nhiệt Q , nguyên lí thứ nhất khẳng định tổng $W + Q$ là không đổi dù sự biến đổi đó theo cách nào.

Biểu thức của nguyên lí thứ nhất có thể viết :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q = \text{const} \quad (4.4)$$

ΔU là sự biến thiên nội năng của hệ khi chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2. U là hàm trạng thái, nên ΔU không phụ thuộc vào con đường chuyển trạng thái.

Khi hệ thực hiện một quá trình vô cùng nhỏ, biểu thức của nguyên lí thứ nhất có dạng :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (4.5)$$

dU là vi phân toàn chỉnh, δW và δQ là vi phân không toàn chỉnh.

Nếu công được thực hiện chỉ do sự biến đổi thể tích (công thể tích) thì :

$$\delta W = -PdV \quad (4.6)$$

Từ đó :

$$dU = \delta Q - PdV \quad (4.7)$$

$$\Rightarrow \Delta U = Q - \int_1^2 PdV \quad (4.8)$$

4.2.3. Nhiệt đẳng tích và nhiệt đẳng áp

Nếu hệ biến đổi ở thể tích không đổi ($V = \text{const}$) thì $dV = 0$ và từ hệ thức (4.8) ta có :

$$\Delta U = Q_v \quad (4.9)$$

Vậy Q_v là hàm trạng thái, được gọi là *nhiệt đẳng tích*. Nó là *hàm khuếch dộ*.

Nếu sự biến đổi ở áp suất không đổi ($P = \text{const}$) thì từ (4.8) ta có :

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q_p - P(V_2 - V_1) \\ \Rightarrow U_2 - U_1 &= Q_p - PV_2 + PV_1 \\ \Rightarrow (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) &= Q_p \end{aligned} \quad (4.10)$$

Q_p là *nhiệt đẳng áp*.

$$\text{Đặt : } H = U + PV \quad (4.11)$$

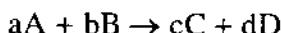
$$\text{Ta có : } H_2 - H_1 = \Delta H = Q_p \quad (4.12)$$

H gọi là entanpi, nó là hàm trạng thái vì *U* và *PV* đều là hàm trạng thái. ΔH là sự biến thiên entanpi của hệ, thường gọi tắt là entanpi của hệ. ΔH là hàm trạng thái nên nó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ. ΔH là đại lượng khuếch dộ.

4.3. NHIỆT PHẢN ỨNG

4.3.1. Nhiệt phản ứng đẳng áp và nhiệt phản ứng đẳng tích

Xét phản ứng sau xảy ra trong hệ đóng :



Nhiệt phản ứng đẳng áp của phản ứng này là lượng nhiệt trao đổi với môi trường khi *a* mol chất A phản ứng hoàn toàn với *b* mol chất B tạo thành *c* mol chất C và *d* mol chất D ở áp suất không đổi và nhiệt độ không đổi. Nhiệt phản ứng đẳng áp còn gọi là entanpi của phản ứng và được kí hiệu là ΔH hay Q_p .

Nhiệt phản ứng đẳng tích khác nhiệt phản ứng đẳng áp ở chỗ là phản ứng được thực hiện ở thể tích không đổi và nhiệt độ không đổi và được kí hiệu là ΔU hay Q_v . Nhiệt phản ứng đẳng tích còn được gọi là nội năng của phản ứng.

ΔH và ΔU chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu (trạng thái các chất phản ứng) và trạng thái cuối (trạng thái các sản phẩm phản ứng) và là các đại lượng khuếch dộ.

4.3.2. Phản ứng tỏa nhiệt và phản ứng thu nhiệt

Phản ứng nhường năng lượng cho môi trường dưới dạng nhiệt gọi là phản ứng tỏa nhiệt, nghĩa là $\Delta H < 0$ hoặc $\Delta U < 0$.

Phản ứng nhận năng lượng của môi trường dưới dạng nhiệt gọi là phản ứng thu nhiệt, nghĩa là $\Delta H > 0$ hoặc $\Delta U > 0$.

4.3.3. Quan hệ giữa nhiệt phản ứng đẳng áp và nhiệt phản ứng đẳng tích

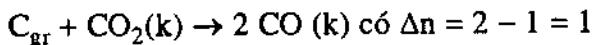
Từ hệ thức (4.11) ta có :

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + PV_2 - PV_1$$

với $PV_2 = n_2 RT$ và $PV_1 = n_1 RT \Rightarrow PV_2 - PV_1 = (n_2 - n_1)RT = \Delta n RT$

Vậy $\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$ (4.13)

Ở đây Δn – hiệu số giữa số mol khí ở về sản phẩm phản ứng và số mol khí ở về các chất phản ứng. Số mol khí này được tính từ *hệ số* các chất khí trong phương trình phản ứng. Ví dụ :



Khi $\Delta n = 0$ thì $\Delta H = \Delta U$

Nếu ΔH và ΔU được tính bằng J thì $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. T là nhiệt độ tuyệt đối.

4.4. CÁC TRẠNG THÁI CHUẨN

4.4.1. Trạng thái chuẩn của một chất

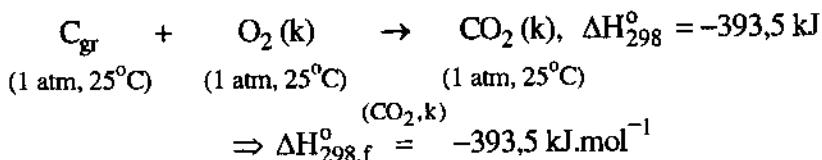
Trạng thái chuẩn ở nhiệt độ T của *chất khí* là trạng thái của khí đó được coi là lí tưởng ở nhiệt độ T và áp suất chuẩn (*)

Trạng thái chuẩn ở nhiệt độ T của *chất ngưng tụ* (lỏng hoặc tinh thể) là trạng thái của chất đó ở nhiệt độ T và áp suất chuẩn 1 atm.

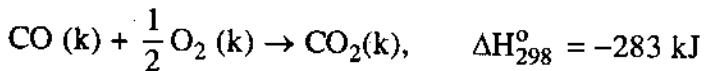
Khái niệm trạng thái chuẩn của một chất ở nhiệt độ T không đòi hỏi trạng thái vật lí của nó bền nhất ở nhiệt độ đó. Ví dụ ở 50°C và 1 atm, nước lỏng là bền, nhưng trạng thái chuẩn của nước có thể là hơi nước hoặc nước đá.

4.4.2. Entanpi tạo thành chuẩn của một chất

Entanpi tạo thành chuẩn của một chất ở nhiệt độ T (ki hiệu là $\Delta H_{T,f}^0$) và ở trạng thái vật lí xác định là entanpi của phản ứng tạo thành một mol chất đó ở nhiệt độ T và trạng thái chuẩn từ các đơn chất bền nhất cùng ở nhiệt độ T và trạng thái chuẩn. Ví dụ :



(*) Trong một số tài liệu áp suất chuẩn là 1 bar ($1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$), sự khác nhau này là không đáng kể.



- 283 kJ không phải là entanpi tạo thành chuẩn của CO₂ ở 25°C vì CO không phải là đơn chất.

Từ định nghĩa trên, entanpi tạo thành chuẩn của đơn chất bền ở nhiệt độ T bằng không : ΔH_{T,f}^o = 0.

4.5. ENTANPI CHUYỂN PHA

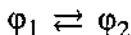
4.5.1. Định nghĩa pha

Pha là tập hợp những phần đồng thể giống nhau của hệ và được giới hạn với những phần khác bằng những bề mặt phân chia. Ví dụ, hệ họp bởi nước lỏng và nước đá là hệ có hai pha là pha nước lỏng và pha nước đá (nước đá có thể tồn tại trong hệ dưới dạng một mẩu hay nhiều mẩu).

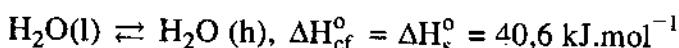
4.5.2. Entanpi chuyển pha

Quá trình chuyển trạng thái vật lí của các chất (rắn, lỏng, hơi, chuyển cấu trúc tinh thể) được gọi là *sự chuyển pha*. Lượng nhiệt trao đổi với môi trường khi một mol chất chuyển pha ở nhiệt độ và áp suất không đổi gọi là *entanpi chuyển pha*, nếu áp suất không đổi là 1 atm thì gọi là *entanpi chuẩn chuyển pha* và được kí hiệu là ΔH_{T,cf}^o.

Ở áp suất không đổi khi một chất nguyên chất chuyển pha (nóng chảy, sôi, thăng hoa, chuyển cấu trúc tinh thể) thì trong quá trình *đang chuyển pha* nhiệt độ không biến đổi, khi đó tồn tại cân bằng giữa hai pha :



Ví dụ, ở áp suất chuẩn (1 atm) nước sôi ở 100°C, khi đó có cân bằng sau :



ΔH_{cf}^o trong trường hợp này được kí hiệu là ΔH_s^o và gọi là entanpi chuẩn của quá trình sôi của nước.

4.6. ĐỊNH LUẬT HESS VÀ CÁC HỆ QUẢ

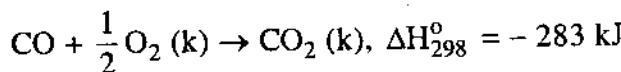
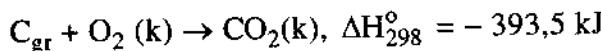
4.6.1. Định luật Hess

ΔU hay ΔH của phản ứng hóa học (nếu không thực hiện một công nào khác ngoài công thể tích) chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu (trạng thái các chất phản ứng) và trạng thái cuối (trạng thái các sản phẩm), không phụ thuộc vào các giai đoạn trung gian chuyển từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối.

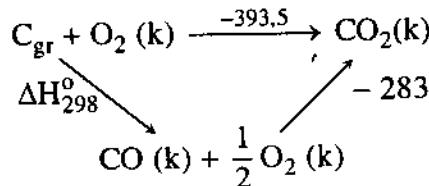
Ví dụ, tính ΔH_{298}° của phản ứng sau :



Cho biết :



Theo định luật Hess ta có thể viết :



Từ đó :

$$\begin{aligned} -393,5 &= \Delta H_{298}^{\circ} + (-283) \\ \Rightarrow \Delta H_{298}^{\circ} &= -393,5 + 283 = -110,5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

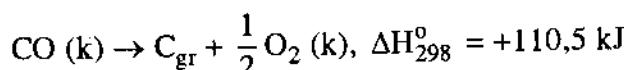
Định luật Hess được tìm ra trước khi có nguyên lí thứ nhất, bây giờ chúng ta hiểu nó là hệ quả của nguyên lí thứ nhất.

4.6.2. Các hệ quả của định luật Hess

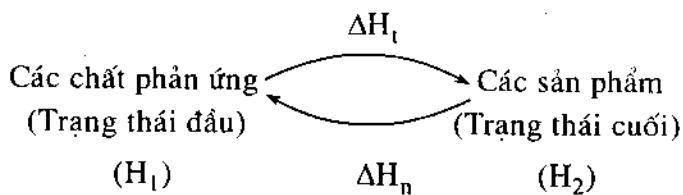
• Hệ quả thứ nhất

Entanpi của phản ứng thuận bằng entanpi của phản ứng nghịch nhưng ngược dấu.

Ví dụ, nếu phản ứng (a) ở trên được viết ngược lại thì ΔH_{298}° sẽ là :



Tồn tại hệ quả này là tất yếu vì hàm entanpi là hàm trang thái :



Phản ứng thuận có $\Delta H_f = H_2 - H_1$

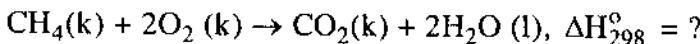
Phản ứng nghịch có $\Delta H_p = H_1 - H_2 = - \Delta H_f$

• Hết quả thứ hai

Entanpi của phản ứng bằng tổng entanpi tạo thành của các sản phẩm trừ đi tổng entanpi tạo thành của các chất phản ứng :

$$\Delta H = \sum \Delta H_f (\text{sản phẩm}) - \sum \Delta H_f (\text{chất phản ứng}) \quad (4.14)$$

Ví dụ, tính entanpi của phản ứng sau ở 1 atm và 25°C :



Cho biết entanpi tạo thành chuẩn ở 25°C của $\text{CH}_4(\text{k})$; $\text{CO}_2(\text{k})$ và $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ lần lượt là $-74,85$; $-393,5$ và $-285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Giai :

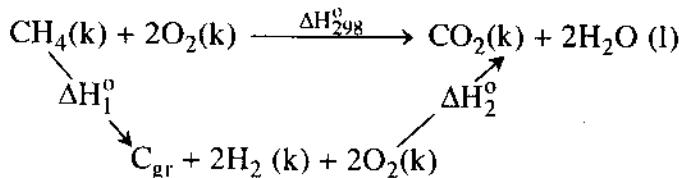
$$\Delta H_{298}^o = \Delta H_{298,f}^o (\text{CO}_2, k) + 2 \Delta H_{298,f}^o (\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta H_{298,f}^o (\text{CH}_4, k)$$

($\Delta H_{298,f}^{\circ}$ của $O_2(k) = 0$)

$$\Rightarrow \Delta H_{298}^{\circ} = -393,5 + 2(-285,8) - (-74,85)$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -890,3 \text{ kJ}$$

Ta chứng minh công thức (4.14) qua ví dụ này như sau :



$$\begin{aligned}\Delta H_1^{\circ} &= -\Delta H_{298,f}^{\circ}(\text{CH}_4, k) \text{ và } \Delta H_2^{\circ} = \Delta H_{298,f}^{\circ}(\text{CO}_2, k) + 2\Delta H_{298,f}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, l) \\ \Rightarrow \Delta H_{298}^{\circ} &= \Delta H_1^{\circ} + \Delta H_2^{\circ} \\ &= \Delta H_{298,f}^{\circ}(\text{CO}_2, k) + 2\Delta H_{298,f}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta H_{298,f}^{\circ}(\text{CH}_4, k)\end{aligned}$$

4.7. SỰ PHỤ THUỘC CỦA NHIỆT PHẢN ỨNG VÀO NHIỆT ĐỘ. ĐỊNH LUẬT KIRCHHOFF

4.7.1. Nhiệt dung mol đẳng áp và nhiệt dung mol đẳng tích

Nhiệt dung mol đẳng áp là lượng nhiệt để nâng một mol chất lên 1°C (hay 1K) ở áp suất không đổi và trong khoảng nhiệt độ đó không có sự chuyển pha.

Nếu Q là lượng nhiệt cần để chuyển một mol chất từ T_1 lên T_2 ở áp suất không đổi thì *nhiệt dung mol đẳng áp trung bình* \bar{C}_p trong khoảng từ T_1 đến T_2 là :

$$\bar{C}_p = \frac{Q_p}{T_2 - T_1} = \frac{Q_p}{\Delta T}$$

Nếu $\Delta T \Rightarrow 0$, $Q \Rightarrow \delta Q$ ta sẽ có *nhiệt dung mol đẳng áp thực* C_p ở nhiệt độ T :

$$C_p = \frac{\partial Q_p}{\partial T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (4.15)$$

Vậy đơn vị của C_p là $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Tương tự như nhiệt dung mol đẳng áp thực, ta có *nhiệt dung mol đẳng tích thực* C_v , là quá trình thực hiện ở thể tích không đổi :

$$C_v = \frac{\partial Q_v}{\partial T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (4.16)$$

4.7.2. Sự phụ thuộc của nhiệt phản ứng vào nhiệt độ. Định luật Kirchhoff

Xét phản ứng sau được thực hiện bằng hai con đường (không có sự chuyển pha) :



Theo định luật Hess ta có :

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta H_a + \Delta H_b$$

Từ công thức (4.15) :

$$\Delta H_a = \int_{T_2}^{T_1} (n_1 C_{p_A} + n_2 C_{p_B}) dT = - \int_{T_1}^{T_2} (n_1 C_{p_A} + n_2 C_{p_B}) dT$$

$$\Delta H_b = \int_{T_1}^{T_2} (n_3 C_{p_C} + n_4 C_{p_D}) dT$$

$$\begin{aligned} \text{Vậy : } \Delta H_{T_2} &= \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} [(n_3 C_{p_C} + n_4 C_{p_D}) - (n_1 C_{p_A} + n_2 C_{p_B})] dT \\ \Rightarrow \Delta H_{T_2} &= \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \end{aligned} \quad (4.17)$$

(4.17) là biểu thức của *định luật Kirchhoff*.

Biểu thức (4.17) thường được dùng dưới dạng :

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p^o dT$$

Ở đây : ΔH_{298}^o – entanpi chuẩn của phản ứng ở nhiệt độ 298K.

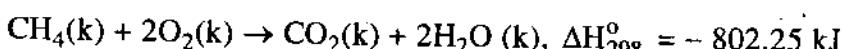
$$\Delta C_p^o = \sum C_p^o (\text{sản phẩm}) - \sum C_p^o (\text{chất phản ứng}).$$

C_p^o – nhiệt dung mol chuẩn đẳng áp.

Có thể thiết lập biểu thức tương tự cho nhiệt phản ứng đẳng tích :

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT \quad (4.18)$$

Ví dụ, tính entanpi chuẩn ở 1500°C của phản ứng :



Cho biết C_p^o ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

$$\text{CH}_4(\text{k}) : 23,64 + 47,86 \cdot 10^{-3}T - 1,92 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{k}) : 30,54 + 10,29 \cdot 10^{-3}T$$

$$O_2(k) : 29,96 + 4,18 \cdot 10^{-3}T - 1,67 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$CO_2(k) : 44,22 + 8,79 \cdot 10^{-3}T - 8,62 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Giải

$$\Delta C_p^o = C_p^o(CO_2, k) + 2C_p^o(H_2O, k) - [C_p^o(CH_4, k) + 2C_p^o(O_2, k)]$$

$$\Delta C_p^o = (21,74 - 26,85 \cdot 10^{-3}T - 3,36 \cdot 10^5 T^{-2}) J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta H_{1773}^o = -802,25 \cdot 10^3 + \int_{298}^{1773} (21,74 - 26,85 \cdot 10^{-3}T - 3,36 \cdot 10^5 T^{-2}) dT$$

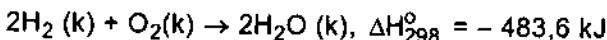
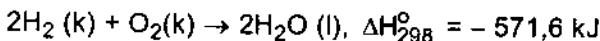
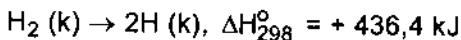
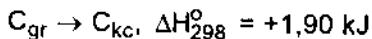
$$\begin{aligned} \Delta H_{1773}^o &= -802,25 \cdot 10^3 + [21,74T]_{298}^{1773} - \\ &\quad - \left[\frac{1}{2} 26,85 \cdot 10^{-3} T^2 \right]_{298}^{1773} + \left[\frac{3,36 \cdot 10^5}{T} \right]_{298}^{1773} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{1773}^o = -812\,130 J.$$

Câu hỏi và bài tập

- 4.1. Phát biểu các định nghĩa sau : hệ, môi trường, hệ cô lập, hệ đóng, hệ mở, hệ đồng thể, hệ dị thể, thông số trạng thái, thông số trạng thái khuếch độ, thông số trạng thái cường độ, trạng thái cân bằng của hệ, biến đổi thuận nghịch, biến đổi bất thuận nghịch, hàm trạng thái.
- 4.2. Viết biểu thức toán học của nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học và nêu ý nghĩa của những đại lượng trong biểu thức đó.
- 4.3. Nhiệt phản ứng đẳng áp (entanpi phản ứng) và nhiệt phản ứng đẳng tích là gì và biểu thức liên hệ giữa hai đại lượng này như thế nào ?
- 4.4. Công W, nhiệt Q, entanpi H, nội năng U có phải đều là những hàm trạng thái không ?
- 4.5. Thế nào là phản ứng tỏa nhiệt, phản ứng thu nhiệt ? Quy ước dấu của hiệu ứng nhiệt đối với hai loại phản ứng này như thế nào ?
- 4.6. Trạng thái như thế nào là trạng thái chuẩn của một chất (khí, lỏng, tinh thể).
- 4.7. Thế nào là entanpi chuẩn của phản ứng, entanpi tạo thành chuẩn của một chất ở nhiệt độ T ? Kí hiệu của hai đại lượng này như thế nào ? Entanpi tạo thành chuẩn của C_{gr}, H₂(k), O₂(k) bằng bao nhiêu ?

Dựa vào số liệu của các phản ứng sau, hãy cho biết entanpi tạo thành chuẩn của C_{KC}, H (k), H₂O (l), H₂O (k) ở 25°C bằng bao nhiêu ?



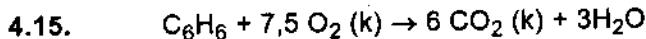
- 4.8.** Pha là gì ? Entanpi chuyển pha là gì ? Lấy ví dụ.
- 4.9.** Phát biểu định luật Hess và các hệ quả của nó. Lấy ví dụ.
- 4.10.** Nhiệt dung mol đẳng áp, nhiệt dung mol đẳng tích của một chất là gì ? Hãy viết công thức tính lượng nhiệt cần để nâng nhiệt độ của n mol chất có nhiệt dung mol C_p⁰ từ T₁ lên T₂ ở áp suất chuẩn (1 atm).
- 4.11.** Hãy viết biểu thức Kirchhoff về ảnh hưởng của nhiệt độ đến entanpi chuẩn của phản ứng.
- 4.12.** Entanpi chuẩn của quá trình sôi (ΔH_s°), entanpi chuẩn của quá trình nóng chảy (ΔH_{nc}°) một chất là gì ?
- 4.13.** Tính công của sự biến đổi đẳng nhiệt thuận nghịch và bất thuận nghịch của 42g khí N₂ ở nhiệt độ 300K khi :
- a) Giãn nở từ 5 atm xuống 1 atm ;
 - b) Nén từ 1 atm đến 5 atm.
- Coi khí là lỏng. So sánh các kết quả và rút ra kết luận.
- D.S.**
- a) W_{tn} = -6021J ; W_{btn} = - 2993J
 - b) W_{tn} = 6021 J ; W_{btn} = 14965 J
- 4.14.** C₄H₁₀ (k) + 6,5 O₂ (k) → 4CO₂(k) + 5H₂O (k)
- a) Tính entanpi của phản ứng ở 1 atm và 25°C, biết rằng entanpi chuẩn tạo thành của các chất ở 25°C như sau :

	C ₄ H ₁₀ (k)	CO ₂ (k)	H ₂ O (k)
$\Delta H_{298,f}^{\circ} (\text{kJ.mol}^{-1})$	-124,8	-393,5	-241,8

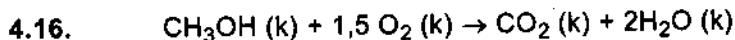
- b) Tính ΔH_{298}° của phản ứng nếu H₂O tạo thành ở thể lỏng, biết rằng 1 mol H₂O (l) bay hơi ở 25°C và 1 atm tiêu tốn 44,0 kJ.

c) Tính ΔU_{298}° của phản ứng trên

D.S. a) 2658 kJ ; b) 2878 kJ ; c) 2662 kJ



Ở nhiệt độ 300 K có $\Delta H^{\circ} - \Delta U^{\circ} = 1245$ J. Hỏi C_6H_6 và H_2O trong phản ứng ở trạng thái lỏng hay khí ?

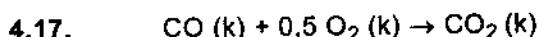


	CO ₂ (k)	H ₂ O (k)	O ₂ (k)	CH ₃ OH (k)
$\Delta H_{298,f}^{\circ}$ (kJ.mol ⁻¹)	-393,51	-241,83	-	-201,17
C_p° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	37,129	33,572	29,372	49,371

a) Tính ΔH_{298}° của phản ứng.

b) Thiết lập phương trình $\Delta H_T^{\circ} = f(T)$ và tính ΔH° của phản ứng ở 227°C, coi C_p° là hằng số trong khoảng nhiệt độ khảo sát.

D.S. a) -676 kJ ; b) $\Delta H_T^{\circ} = -679231,5 + 10,844T$; $\Delta H_{500}^{\circ} = -673809,5$ J



Các dữ kiện:

	CO (k)	CO ₂ (k)
$\Delta H_{298,f}^{\circ}$ (kJ.mol ⁻¹)	-110,52	-393,51

C_p° (J. K⁻¹. mol⁻¹) như sau :

$$C_p^{\circ} (CO, k) : 26,53 + 7,7 \cdot 10^{-3}T - 1,17 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$C_p^{\circ} (CO_2, k) : 26,78 + 42,26 \cdot 10^{-3}T - 14,23 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$C_p^{\circ} (O_2, k) : 26,52 + 13,6 \cdot 10^{-3}T - 4,27 \cdot 10^{-6}T^2$$

Tính ΔH° của phản ứng ở nhiệt độ 473 K.

D.S. $\Delta H_{473}^{\circ} = - 283\,876$ J.

4.18. Tính lượng nhiệt cần thiết để nâng nhiệt độ của 0,5 mol nước từ -50°C lên 500°C ở áp suất 1 atm. Entanpi chuẩn nóng chảy của nước ở 273 K là $\Delta H_{\text{nc}}^{\circ} = 6004 \text{ J.mol}^{-1}$, entanpi chuẩn bay hơi của nước ở 373 K là $\Delta H_{\text{s}}^{\circ} = 40660 \text{ J.mol}^{-1}$, $C_p^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{tt}) = 35,56 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $C_p^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $C_p^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{k}) = 30,2 + 10^{-2} \text{ T.J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

D.S. 35172 J.

4.19. Tính nhiệt độ của ngọn lửa CO cháy trong hai trường hợp sau :

a) Cháy trong oxi tinh khiết.

b) Cháy trong không khí (20% oxi và 80% N_2 theo thể tích).

Lượng oxi vừa đủ cho phản ứng :



Nhiệt độ ban đầu là 25°C . Nhiệt dung mol các chất ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) như sau :

$$C_p^{\circ}(\text{CO}_2, \text{k}) = 30,5 + 2 \cdot 10^{-2} T$$

$$C_p^{\circ}(\text{N}_2, \text{k}) = 27,2 + 4,2 \cdot 10^{-3} T$$

D.S. a) 4098K ; b) 2555K.

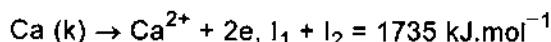
4.20. Tính năng lượng mạng lưới của CaCl_2 (U_{CaCl_2}) từ các số liệu sau :

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{CaCl}_2, \text{tt}) = -795 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

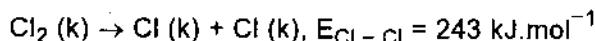
Entanpi nguyên tử hóa Ca :



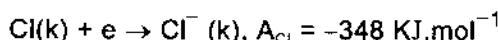
Năng lượng ion hóa Ca :



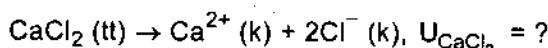
Năng lượng liên kết Cl – Cl :



Năng lượng gắn kết electron của Cl :



Năng lượng mạng lưới của CaCl_2 là năng lượng của quá trình sau :



D.S. 2269 kJ.mol^{-1} .

Chương 5. ÁP DỤNG NGUYÊN LÍ THỨ HAI CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀO HÓA HỌC. CHIỀU VÀ GIỚI HẠN TỰ DIỄN BIẾN CỦA CÁC QUÁ TRÌNH

Trong tự nhiên, các quá trình lí học và hóa học đều *tự xảy ra* theo *chiều* hoàn toàn xác định. Ví dụ, nhiệt *tự* truyền từ vật nóng hơn sang vật lạnh hơn, khí *tự* chuyển từ áp suất cao hơn sang áp suất thấp hơn, HCl tác dụng với NaOH tạo thành NaCl và H_2O ... Các quá trình này được gọi là các quá trình *tự diễn biến*. Các quá trình ngược lại là các quá trình không tự diễn biến, vì để tự nhiên chúng không thể tự xảy ra được..

Các quá trình tự diễn biến sẽ tiến hành cho tới khi đạt tới *trạng thái cân bằng* (trạng thái giới hạn) thì quá trình sẽ dừng.

Tiên đoán chiều và giới hạn của các quá trình chỉ có thể giải quyết trên cơ sở của nguyên lí thứ hai của nhiệt động học.

5.1. NGUYÊN LÍ THỨ HAI CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC. ENTROPI

5.1.1. Nguyên lí thứ hai của nhiệt động học

Nguyên lí thứ hai cũng là một tiên đề. Nó gắn liền với *hàm trạng thái entropi* (S):

Một hệ đóng biến đổi thuận nghịch vô cùng nhỏ trong đó hệ trao đổi với môi trường ở nhiệt độ T một lượng nhiệt δQ_{tn} thì sự biến đổi entropi trong quá trình này được xác định bởi biểu thức :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{tn}}}{T} \quad (5.1)$$

Nếu sự biến đổi là *bất thuận nghịch* (quá trình tự diễn biến) thì :

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{bin}}}{T} \quad (5.2)$$

Vì entropi là hàm trạng thái, nên khi hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 bằng biến đổi thuận nghịch hay bất thuận nghịch ta đều có :

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{tn}}}{T} \quad (5.3)$$

Nghĩa là $\Delta S_{\text{bin}} = \Delta S_{\text{tn}}$.

ĐỊ NHIÊN ;

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{btm}}}{T}$$

Biểu thức tổng quát của nguyên lí thứ hai nhiệt động học như sau :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} ; \Delta S \geq \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} \quad (5.4)$$

Dấu = ứng với quá trình thuận nghịch, dấu > ứng với quá trình bất thuận nghịch.

Thứ nguyên của entropi là $J.K^{-1}.mol^{-1}$

Entropi là đại lượng *khuếch dộ*, nghĩa là phụ thuộc vào lượng chất.

5.1.2. Sự biến thiên entropi trong hệ cô lập

Đối với hệ cô lập, $\delta Q = 0$, nên :

$$\text{Theo (5.1)} \quad dS = 0 \quad (5.5)$$

$$\text{Theo (5.2)} \quad dS > 0 \quad (5.6)$$

nghĩa là trong hệ cô lập, nếu xảy ra quá trình thuận nghịch, entropi của hệ không đổi, nếu xảy ra quá trình bất thuận nghịch (quá trình tự xảy ra), entropi của hệ tăng và tăng cho đến khi đạt giá trị cực đại thì hệ sẽ ở trạng thái cân bằng.

Như vậy sự biến thiên entropi là tiêu chuẩn định lượng xác định chiều và giới hạn của quá trình trong hệ cô lập. Tiêu chuẩn đó như sau :

Trong hệ cô lập :

Nếu $dS > 0$ (entropi tăng) : hệ tư diễn biến

$$\left. \begin{array}{l} \text{Nếu } dS = 0 \\ \text{và } d^2S < 0 \end{array} \right\} \text{(entropi cực đại) : hệ ở trạng thái cân bằng} \quad (5.7)$$

5.1.3. Ý nghĩa thống kê của entropi

Trạng thái của một tập hợp phân tử cô lập có thể được đặc trưng bằng hai cách :

- Bằng những thông số trạng thái như nhiệt độ, áp suất... Những thông số này là những giá trị trung bình của những phân tử chuyển động hỗn độn. Trạng thái này gọi là trạng thái vĩ mô (vĩ thái) của hệ.

- Bằng những giá trị đặc trưng tức thời của mỗi phân tử (ví trí, tốc độ, chiều chuyển động). Trạng thái này gọi là trạng thái vi mô (vi thái) của hệ.

Vì một hệ gồm một số rất lớn phân tử, nên mỗi vi thái có thể ứng với một số rất lớn vi thái.

Số vi thái ứng với một vi thái gọi là *xác suất nhiệt động* của hệ

Theo Boltzmann :

$$S = k \ln \Omega \quad (5.8)$$

k – hằng số Boltzmann, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$, Ω – số vi thái ứng với một vi thái. Số vi thái này càng nhiều khi số phân tử trong hệ càng lớn, nghĩa là entropi càng lớn.

Từ hệ thức (5.8) và theo nguyên lí thứ hai ta có thể phát biểu như sau :

Một hệ có lập tự diến biến đến trạng thái có xác suất nhiệt động lớn nhất, nghĩa là đến trạng thái vi mô ứng với số trạng thái vi mô lớn nhất.

5.1.4. Entropi và độ hỗn độn

Xét một hệ cô lập gồm hai bình có dung tích bằng nhau. Bình thứ nhất chứa khí heli, bình thứ hai chứa khí argon. Áp suất khí ở hai bình bằng nhau và đều thấp, chúng được coi là khí lí tưởng. Nhiệt độ hai bình bằng nhau. Hai bình được nối với nhau bằng ống dẫn khí có khóa. Khi mở khóa hai khí sẽ khuếch tán vào nhau cho đến khi có sự phân bố đồng đều hai khí trong toàn dung tích của hai bình.

Sự khuếch tán các khí lí tưởng vào nhau là quá trình đẳng nhiệt $Q = 0$, do đó $\Delta S > 0$. Rõ ràng rằng độ hỗn độn của trạng thái cuối (hỗn hợp hai khí) đặc trưng bằng entropi S_2 lớn hơn độ hỗn độn của trạng thái đầu (mỗi khí ở một bình riêng biệt) đặc trưng bằng entropi S_1 . Từ thí nghiệm này ta rút ra kết luận :

Trong hệ cô lập quá trình tự xảy ra theo chiều tăng độ hỗn độn của hệ, tức là chiều tăng entropi (chiều $\Delta S > 0$). Quá trình ngược lại : mỗi khí tách khỏi hỗn hợp để trở lại mỗi khí ở mỗi bình riêng biệt là không thể tự xảy ra.

Vậy entropi là thước đo độ hỗn độn. Độ hỗn độn của một chất hay một hệ càng lớn khi chất hay hệ đó gồm nhiều hạt và sự chuyển động, dao động của các hạt càng mạnh (khi liên kết giữa các hạt càng yếu). Ví dụ :

$$S_{H_2O(l)} < S_{H_2O(l)} \ll S_{H_2O(g)}$$

$$S_{H_2(g)} < S_{O_2(g)} < S_{O_3(g)}$$

5.1.5. Sự biến thiên entropi khi chuyển pha của chất nguyên chất

Khi chất nguyên chất chuyển pha (nóng chảy, sôi, thăng hoa, chuyển dạng tinh thể) ở áp suất không đổi thì trong suốt quá trình *đang* chuyển pha nhiệt độ không đổi. Đây là quá trình đẳng nhiệt – đẳng áp, nên theo (5.1) ta có :

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{in}}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad (5.9)$$

Ở đây : ΔS – sự biến thiên entropi của quá trình chuyển pha, $J.K^{-1}.mol^{-1}$;

ΔH – entanpi của quá trình chuyển pha, $J.mol^{-1}$;

T – nhiệt độ chuyển pha, K.

5.1.6. Sự biến thiên entropi của quá trình giãn nở đẳng nhiệt khí lí tưởng

Xét n mol khí lí tưởng giãn nở từ thể tích V_1 đến thể tích V_2 ở nhiệt độ không đổi. Vì nội năng của khí lí tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nên trong sự biến đổi này ta có :

$$\Delta U = Q_{bin} + W_{bin} = Q_{in} + W_{in} = 0$$

$$\Rightarrow Q_{in} = -W_{in}$$

Theo (4.3) :

$$Q_{in} = -W_{in} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Ở nhiệt độ $T = \text{const}$, theo (5.3) ta suy ra :

$$\Delta S = \frac{Q_{in}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (5.10)$$

5.1.6. Sự biến thiên entropi của chất nguyên chất theo nhiệt độ

Khi đun nóng một chất nguyên chất từ T_1 đến T_2 ở áp suất không đổi và trong khoảng nhiệt độ này không có sự chuyển pha thì theo (5.3) ta có :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{in}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{T}$$

Thay (4.15) vào ta có biểu thức tính ΔS cho n mol chất :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC_p \frac{dT}{T} \quad (5.11)$$

Trong khoảng hẹp của nhiệt độ, nếu C_p được coi là không đổi thì (5.11) trở thành :

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (5.12)$$

Tương tự đối với quá trình đẳng tích :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC_v \frac{dT}{T} \quad (5.13)$$

Khi $C_v = \text{const}$ đối với nhiệt độ :

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (5.14)$$

5.2. NGUYÊN LÍ THỨ BA CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

Nội dung của nguyên lí thứ ba của nhiệt động học hay nguyên lí Nernst như sau :

Entropi của mọi chất nguyên chất kết tinh hoàn thiện bằng không ở không độ tuyệt đối (0K) :

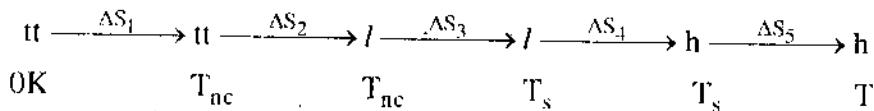
$$S_{\text{tinh thết}}(T) = 0$$
$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}}$$

Như vậy, nguyên lí thứ ba cho phép xác định entropi của chất nguyên chất ở mọi nhiệt độ, đó là *entropi tuyệt đối*.

Ví dụ, tính entropi của một chất nguyên chất ở nhiệt độ T nào đó, ta hình dung chất đó được đun nóng từ không độ tuyệt đối đến nhiệt độ T ở áp suất không đổi. Khi đó theo (5.11) ta có :

$$\Delta S = S_T - S_{T=0} = S_T = \int_0^T nC_p \frac{dT}{T} \quad (5.15)$$

Nếu trong quá trình đun nóng có sự chuyển pha (chẳng hạn nóng chảy, sôi) thì phải cộng thêm quá trình chuyển pha :



(tt : tinh thể, l : lỏng, h : hơi, nc : nóng chảy, s : sôi)

$$\Delta S = S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5$$

Trong đó : ΔS_2 – sự biến thiên entropi khi nóng chảy,

ΔS_4 – sự biến thiên entropi khi sôi,

ΔS_2 và ΔS_4 được tính theo (5.9). Các ΔS còn lại được tính theo (5.11) :

$$S_T = \int_0^{T_{nc}} nC_{p(tt)}^{(*)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{nc}}{T_{nc}} + \int_{T_{nc}}^{T_s} nC_{p(l)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_s}{T_s} + \int_{T_s}^T nC_{p(h)} \frac{dT}{T}$$

Giá trị entropi được xác định ở áp suất 1 atm và nhiệt độ không đổi T được gọi là entropi chuẩn ở nhiệt độ T và kí hiệu là S_T° . Người ta đã xác định được entropi chuẩn của các chất khác nhau ở nhiệt độ 298K và đưa ra dưới dạng bảng trong các sổ tay hóa học, tính bằng $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ với kí hiệu là S_{298}° . Ví dụ :

$$S_{298}^\circ (\text{I}_2, \text{tt}) = 116,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ (\text{I}_2, \text{l}) = 150,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ (\text{I}_2, \text{k}) = 260,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

5.3. SỰ BIẾN THIÊN ENTROPI CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Giả thiết có phản ứng sau được thực hiện ở áp suất và nhiệt độ không đổi :



Vì entropi là hàm trạng thái và là đại lượng khuếch dộ, nên sự biến thiên entropi của phản ứng được tính theo công thức sau :

$$\Delta S = (cS_C + dS_D) - (aS_A + bS_B)$$

nghĩa là :

$$\Delta S = \sum S(\text{sản phẩm}) - \sum S(\text{chất phản ứng}) \quad (5.16)$$

$$(*) C_p(15K) \approx C_v = aT^3$$

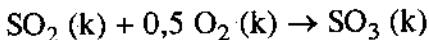
$$\Rightarrow S_{15K} = \int_0^{15K} aT^3 \frac{dT}{T} = \int_0^{15K} aT^2 dT = \frac{1}{3} a(T_{15})^3 = \frac{1}{3} C_{15}. \text{ Với etilen :}$$

$$S_{15K}^\circ = \frac{2,85}{3} = 0,95 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

Nếu phản ứng thực hiện ở điều kiện chuẩn và nhiệt độ 298K :

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum S_{298}^{\circ} (\text{sản phẩm}) - \sum S_{298}^{\circ} (\text{chất phản ứng}) \quad (5.17)$$

Vì entropi của chất khí lớn hơn nhiều entropi của chất rắn và chất lỏng, nên nếu số mol *khí* ở về sản phẩm lớn hơn số mol *khí* ở về các chất phản ứng thì $\Delta S > 0$ và ngược lại. Nếu số mol *khí* ở hai về bằng nhau hoặc phản ứng không có chất khí thì ΔS khác không lớn. Ví dụ :

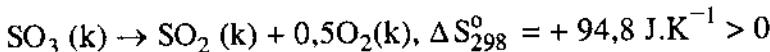


$$\Delta S_{298}^{\circ} = S_{298}^{\circ} (SO_3, k) - [S_{298}^{\circ} (SO_2, k) + 0,5 S_{298}^{\circ} (O_2, k)]$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = -94,8 \text{ J.K}^{-1} < 0$$

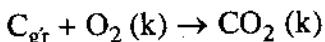
Phản ứng trên có số mol khí ở về sản phẩm là 1, ít hơn số mol khí ở về các chất phản ứng là $1 + 0,5 = 1,5$ ($\Delta n = 1 - 1,5 = -0,5 < 0$), nên $\Delta S < 0$.

Nếu phản ứng trên được viết ngược lại :



ΔS của phản ứng lớn hơn không vì $\Delta n = 1,5 - 1 = 0,5 > 0$.

Xét phản ứng có số mol khí ở hai về bằng nhau :



$$\Delta S_{298}^{\circ} = S_{298}^{\circ} (CO_2, k) - [S_{298}^{\circ} (C_{gr}) + S_{298}^{\circ} (O_2, k)]$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 2,92 \text{ J.K}^{-1}$$

ΔS° nhỏ vì số mol khí ở hai về bằng nhau ; $\Delta n = 1 - 1 = 0$.

5.4. THẾ NHIỆT ĐỘNG. TIÊU CHUẨN TỰ DIỄN BIẾN VÀ GIỚI HẠN CỦA QUÁ TRÌNH ĐẲNG NHIỆT – ĐẲNG ÁP VÀ ĐẲNG NHIỆT – ĐẲNG TÍCH

Trong hóa học thường không gặp hệ cô lập, mà thường gặp hệ đẳng nhiệt – đẳng áp hoặc hệ đẳng nhiệt – đẳng tích. Để có thể dùng tiêu chuẩn entropi để xét chiều và giới hạn của các quá trình này, ta gộp hệ nghiên cứu và môi trường thành hệ cô lập :

$$\Delta S_{\text{cô lập}} = \Delta S + \Delta S_{\text{mt}}$$

Ở đây : ΔS – sự biến thiên entropi của hệ ;

ΔS_{mt} – sự biến thiên entropi của môi trường.

Theo (5.7) tiêu chuẩn tự diễn biến là :

$$\Delta S + \Delta S_{\text{mt}} > 0$$

và ở trạng thái cân bằng $\Delta S + \Delta S_{\text{mt}} = 0$

(5.18)

Để thuận tiện người ta dùng một hàm trạng thái khác thay cho tổng số $\Delta S + \Delta S_{\text{mt}}$. Hàm trạng thái mới đó là *thế nhiệt động*.

5.4.1. Thế nhiệt động – đẳng nhiệt – đẳng áp

Xét một hệ xảy ra sự biến đổi ở áp suất và nhiệt độ không đổi, trong quá trình đó sự biến thiên entropi của hệ là ΔS và sự biến thiên entropi của môi trường là ΔS_{mt} . Vì là quá trình đẳng nhiệt – đẳng áp nên theo (5.9) ta có :

$$\Delta S_{\text{mt}} = \frac{\Delta H_{\text{mt}}}{T} = -\frac{\Delta H}{T} \quad . \quad (5.19)$$

ΔH_{mt} và ΔH của hệ là ngược dấu nhau, vì nếu hệ tỏa nhiệt thì môi trường nhận nhiệt và ngược lại.

Thay (5.19) vào (5.18) ta được :

$$\begin{aligned} \text{Hệ tự diễn biến : } \Delta S - \frac{\Delta H}{T} &> 0 \Rightarrow \Delta H - T\Delta S < 0 \\ \text{Hệ ở trạng thái cân bằng : } \Delta H - T\Delta S &= 0 \end{aligned} \quad . \quad (5.20)$$

Vì $T = \text{const}$ nên $T\Delta S = \Delta(TS)$, do đó :

$$\Delta H - T\Delta S = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta(H - TS)$$

H và S là các hàm trạng thái, T là thông số trạng thái, nên $\Delta(H - TS)$ cũng là một hàm trạng thái. Ta đặt :

$$G = H - TS \quad . \quad (5.21)$$

G – thế nhiệt động – đẳng nhiệt – đẳng áp, gọi tắt là *thế đẳng áp* hoặc *năng lượng Gibbs* hoặc *entanpi tự do*. G là *hàm trạng thái* và *đại lượng khuếch dỡ*.

Theo (5.20) và (5.21) thì ở áp suất và nhiệt độ không đổi, quá trình tự xảy ra theo chiều :

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \\ \text{và đạt tới trạng thái cân bằng khi :} \\ \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \end{array} \right\} \quad (5.22)$$

ΔG – sự biến thiên thế đẳng áp của quá trình ở P và T không đổi, thường gọi tắt là thế đẳng áp của quá trình.

Như vậy, *sự biến thiên thế đẳng áp là tiêu chuẩn định lượng xác định chiều và giới hạn của quá trình trong hệ đẳng nhiệt – đẳng áp*. Tiêu chuẩn đó như sau :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Nếu } dG < 0 \text{ (G giảm)} ; \text{ hệ tự diễn biến} \\ \text{Nếu } dG = 0 \\ d^2G > 0 \end{array} \right\} \quad G_{\min} : \text{ hệ ở trạng thái cân bằng} \quad (5.23)$$

5.4.2. Thế nhiệt động đẳng nhiệt – đẳng tích

Nếu hệ biến đổi ở nhiệt độ và thể tích không đổi thì :

$$\Delta S_{mt} = - \frac{\Delta U}{T}$$

Cách biến đổi tương tự như trường hợp đẳng nhiệt – đẳng áp ta có :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Hệ tự diễn biến} \quad \Delta U - T\Delta S < 0 \\ \text{Hệ ở trạng thái cân bằng } \Delta U - T\Delta S = 0 \end{array} \right\} \quad (5.24)$$

$$\text{Đặt } F = U - TS \quad (5.25)$$

F là *thế nhiệt động đẳng nhiệt – đẳng tích*, gọi tắt là *thế đẳng tích* hoặc *năng lượng Helmholtz*. F cũng là *hàm trạng thái* và *đại lượng khuếch dộ*.

Theo (5.24) và (5.25) thì ở nhiệt độ và thể tích không đổi, quá trình tự xảy ra theo chiều :

$$\left. \begin{array}{l} \Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0 \\ \text{và đạt tới trạng thái cân bằng khi :} \\ \Delta F = \Delta U - T\Delta S = 0 \end{array} \right\} \quad (5.26)$$

Như vậy sự biến thiên thế đẳng tích (ΔF) là tiêu chuẩn định lượng xác định chiều và giới hạn của quá trình trong hệ đẳng nhiệt – đẳng tích. Tiêu chuẩn đó như sau :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Nếu } dF < 0 \text{ (F giảm) : hệ tự dien biến} \\ \text{Nếu } dF = 0 \\ \quad \quad \quad d^2F > 0 \end{array} \right\} F_{\min} : \text{hệ ở trạng thái cân bằng} \quad (5.27)$$

Theo (4.11) $H = U + PV$, khi so sánh (5.21) và (5.25) ta có :

$$G = F + PV \quad (5.28)$$

Quá trình đẳng nhiệt – đẳng áp thường gấp hơn, nên sau đây hầu hết các trường hợp chỉ xét hàm G.

5.4.3. Ý nghĩa của ΔG

Theo (5.21) : $G = H - TS$

Thay (4.11) vào (5.21) : $G = U + PV - TS$

$$\Rightarrow dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Theo (4.5) $dU = \delta W + \delta Q$, nên :

$$dG = \delta W + \delta Q + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Giả sử ngoài công thể tích (công thức 4.6) hệ còn thực hiện công có ích $\delta W'$ (ví dụ công điện trong pin) thì :

$$\delta W = - PdV + \delta W'$$

Từ đó :

$$dG = \delta W' - PdV + \delta Q + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Giản ước PdV và thay δQ nhờ (5.4) $\delta Q \leq TdS$ ta có :

$$dG \leq \delta W' + TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$\Rightarrow dG \leq \delta W' + VdP - SdT \quad (5.29)$$

Dấu = ứng với quá trình thuận nghịch và công thực hiện là lớn nhất :

$$dG = \delta W'_{\max} + VdP - SdT$$

Đối với quá trình đẳng nhiệt – đẳng áp thì $dP = 0$ và $dT = 0$ nên :

$$\left. \begin{array}{l} dG_{T, P} = \delta W'_{\max} \\ \Delta G_{T, P} = W'_{\max} \end{array} \right\} \quad (5.30)$$

Vậy ΔG biểu thị công hữu ích của quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt – đẳng áp nói chung và của phản ứng hóa học nói riêng.

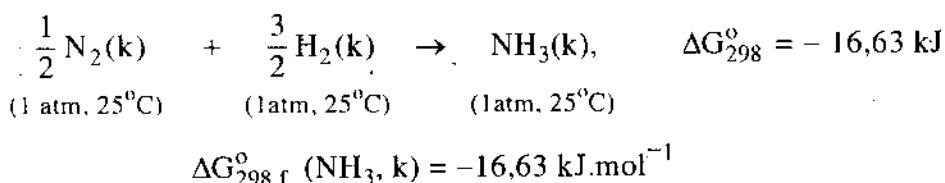
Bằng cách tương tự ta cũng có đối với quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt – đẳng tích :

$$\left. \begin{aligned} dF_{T,V} &= \delta W'_{\max} \\ \Delta F_{T,V} &= W'_{\max} \end{aligned} \right\} \quad (5.31)$$

5.4.4. Thế đẳng áp tạo thành chuẩn của một chất ở nhiệt độ T

Thế đẳng áp tạo thành chuẩn của một chất ở nhiệt độ T (ki hiệu là $\Delta G_{T,f}^{\circ}$) và ở trạng thái vật lí xác định là thế đẳng áp của phản ứng tạo thành một mol chất đó ở nhiệt độ T và trạng thái chuẩn (xem mục 4.4.1) từ các đơn chất bên nhau cùng ở nhiệt độ T và trạng thái chuẩn.

Ví dụ :



Từ định nghĩa của $\Delta G_{T,f}^{\circ}$ ta suy ra rằng thế đẳng áp tạo thành chuẩn của các đơn chất bên ở nhiệt độ T bằng không : $\Delta G_{T,f}^{\circ} = 0$.

5.5. SỰ BIẾN THIÊN THẾ ĐẲNG ÁP CỦA CÁC PHẢN ỨNG HÓA HỌC

ΔG là hàm trạng thái và là đại lượng khuếch rộng nên giá trị của nó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu (trạng thái các chất phản ứng) và trạng thái cuối (trạng thái các sản phẩm) và phụ thuộc vào lượng chất :

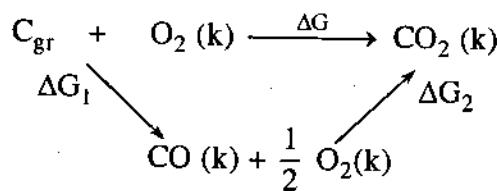
- ΔG của phản ứng thuận bằng $-\Delta G$ của phản ứng nghịch

$$\Delta G_t = -\Delta G_n \quad (5.32)$$

Ở điều kiện chuẩn và $25^\circ C$:

$$\Delta G_{298,t}^{\circ} = -\Delta G_{298,n}^{\circ}$$

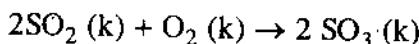
- ΔG của phản ứng bằng tổng ΔG của các quá trình trung gian. Ví dụ :



$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 \quad (5.33)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T \quad (5.34)$$

Ví dụ : Tính ΔG_{298}° của phản ứng sau dựa vào các số liệu dưới đây :



Chất	$\text{SO}_2(\text{k})$	$\text{O}_2(\text{k})$	$\text{SO}_3(\text{k})$
$\Delta H_{298,f}^{\circ} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-296,1	-	-395,2
$S_{298}^{\circ} (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	248,5	205,0	256,2

Giai :

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298\Delta S_{298}^{\circ}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 2\Delta H_{298,f}^{\circ}(\text{SO}_3, \text{k}) - 2\Delta H_{298,f}^{\circ}(\text{SO}_2, \text{k})$$

$$= 2(-395,2) - 2(-296,1) = -198,2 \text{ kJ}$$

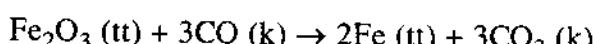
$$\Delta S_{298}^{\circ} = 2S_{298}^{\circ}(\text{SO}_3, \text{k}) - [2S_{298}^{\circ}(\text{SO}_2, \text{k}) + S_{298}^{\circ}(\text{O}_2, \text{k})]$$

$$= 2.256,2 - 2.248,5 - 205,0 = -189,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -198,2 \cdot 10^3 - 298(-189,6) = -141699,2 \text{ J}$$

$$\bullet \Delta G_T = \sum \Delta G_{T,f} (\text{sản phẩm}) - \sum \Delta G_{T,f} (\text{chất phản ứng}) \quad (5.35)$$

Ví dụ : Tính ΔG_{298}° của phản ứng sau dựa vào các số liệu dưới đây :



Chất	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{tt})$	$\text{CO}(\text{k})$	$\text{CO}_2(\text{k})$
$\Delta G_{298,f}^{\circ} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-741,0	-137,3	-394,4

Giải

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^{\circ} &= 3 \Delta G_{298,f}^{\circ} (\text{CO}_2, k) - [\Delta G_{298,f}^{\circ} (\text{Fe}_2\text{O}_3, tt) + 3 \Delta G_{298,f}^{\circ} (\text{CO}, k)] \\ &= 3(-394,4) - (-741,0) - 3(-137,3) = -30,3 \text{ kJ.}\end{aligned}$$

5.6. SỰ PHỤ THUỘC CỦA ΔG VÀO NHIỆT ĐỘ

Nếu hệ biến đổi thuận nghịch và công duy nhất được thực hiện là công thể tích thì theo (5.29) ta có :

$$dG = VdP - SdT \quad (5.36)$$

Khi $P = \text{const} \Rightarrow dP = 0$:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P &= -S \\ \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P &= -\Delta S \end{aligned} \right\} \quad (5.37)$$

và

Thay vào (5.22) ta có :

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H + T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P \\ \Rightarrow \quad T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P - \Delta G &= -\Delta H\end{aligned}$$

Chia hai vế của T^2 :

$$\frac{T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P - \Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

Vết trái của phương trình này bằng $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_P$ (*). Vậy :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (5.38)$$

Phương trình (5.38) gọi là *phương trình Gibbs – Helmholtz*

(*) Nó có dạng $\left(\frac{u}{v} \right)' = \frac{vu' - uv'}{v^2}$ trong đó $u = \Delta G$ và $v = T$

Thông thường ta biết ΔG_{298}° và $\Delta H_T^{\circ} = f(T)$. Thay chúng vào (5.38) rồi lấy tích phân sẽ được $\Delta G_T^{\circ} = f(T)$:

$$\Rightarrow \left. \begin{aligned} \int_{298}^T d\left(\frac{\Delta G^{\circ}}{T}\right) &= - \int_{298}^T \frac{\Delta H_T^{\circ}}{T^2} dT \\ \frac{\Delta G_T^{\circ}}{T} - \frac{\Delta G_{298}^{\circ}}{298} &= - \int_{298}^T \frac{\Delta H_T^{\circ}}{T^2} dT \end{aligned} \right\} \quad (5.39)$$

5.7. ẢNH HƯỞNG CỦA ÁP SUẤT ĐẾN ΔG

Từ (5.36) khi $T = \text{const}$:

$$\Rightarrow \left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T &= V \\ \int_1^2 dG &= \int_1^2 V dP \end{aligned} \right\} \quad (5.40)$$

$$\Rightarrow G_{T_{P_2}} - G_{T_{P_1}} = \int_1^2 V dP$$

Đối với chất rắn và chất lỏng có thể coi $V = \text{const}$ khi áp suất biến đổi (trừ áp suất biến đổi rất lớn), nên:

$$G_{T_{P_2}} = G_{T_{P_1}} + V(P_2 - P_1)$$

Thường $V(P_2 - P_1) \ll G_{T_{P_1}}$ nên có thể coi là $G_{T_{P_2}} \approx G_{T_{P_1}}$.

Đối với chất khí, nếu được coi là khí lí tưởng thì ứng với 1 mol khí ta có:

$$V = \frac{RT}{P}$$

Thay vào (5.40) rồi lấy tích phân:

$$G_{T_{P_2}} = G_{T_{P_1}} + RT \ln \frac{P_2^{(*)}}{P_1} \quad (5.41)$$

Nếu ban đầu $P_1 = 1\text{atm}$, nghĩa là ứng với điều kiện chuẩn thì $G_{T_{P_1}} = G_T^{\circ}$ và (5.41) trở thành:

$$G_T = G_T^{\circ} + RT \ln P^{(*)} \quad (5.42)$$

(*) Nếu là n mol khí phải nhân với n lần

Ví dụ, tính ΔG của quá trình nén 1 mol khí lí tưởng từ 1 atm đến 2 atm ở nhiệt độ không đổi 25°C :

$$G_{298 \text{ (2atm)}} - G_{298}^0 = 8,314 \cdot 298 \ln 2$$

$$\Delta G = 1717,3 \text{ J.mol}^{-1}$$

$\Delta G > 0$ nghĩa là quá trình nén khí không thể tự xảy ra.

Ngược lại sự giãn khí từ 2 atm xuống 1 atm có :

$$\Delta G = -1717,3 \text{ J.mol}^{-1} < 0$$

Đây là quá trình tự xảy ra.

5.8. SỰ BIẾN THIÊN CỦA THẾ ĐẲNG ÁP KHI THÀNH PHẦN CỦA HỆ BIẾN ĐỔI. HÓA THẾ

5.8.1. Hóa thế

Ở trên ta mới xét sự phụ thuộc của hàm G theo P và T , chưa xét đến những hệ có thành phần biến đổi như phản ứng hóa học trong đó lượng các chất phản ứng giảm, lượng các sản phẩm tăng, hoặc sự chuyển chất từ pha này sang pha khác. Như vậy G không những phụ thuộc vào T , P mà còn phụ thuộc vào số mol n_i của các cấu tử trong hệ.

Xét một hệ gồm i cấu tử $1, 2, \dots, i$ với số mol tương ứng là n_1, n_2, \dots, n_i . Thế nhiệt động G là hàm của T, P, n_i :

$$G = G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

$$\Rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{j \neq 1}} dn_1 +$$

$$+ \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_{j \neq 2}} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (5.43)$$

Chỉ số N chỉ rằng n_1, n_2, \dots, n_i là không đổi, chỉ số $n_{j \neq i}$ chỉ rằng chỉ có n_i là biến đổi.

So sánh (5.43) với (5.29) và đặt :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \mu_i \quad (5.44)$$

ta có :

$$dG \leq VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (5.45)$$

$$\text{Vậy } \sum \mu_i d n_i = \delta W \quad (5.46)$$

Trong đó μ_i là *hóa thế* của cấu tử i . Nó là đạo hàm thế đẳng áp G của hệ theo cấu tử n_i khi T, P và số mol của các cấu tử khác trong hệ không đổi. Nói cách khác, hóa thế của một cấu tử là độ tăng (tính cho 1 mol cấu tử) khả năng sinh công hữu ích của hệ khi thêm một lượng vô cùng bé cấu tử đó vào hệ ở nhiệt độ, áp suất và số mol của các cấu tử khác không đổi. μ_i là đại lượng *cường độ*.

5.8.2. Vài tính chất quan trọng của hóa thế

- Nếu hệ chỉ có một chất thì hóa thế chính là thế đẳng áp của 1 mol chất và theo (5.40) ta có thể viết :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V$$

Từ đó tìm được phương trình tương tự (5.42) đối với 1 mol khí lí tưởng :

$$\mu_T = \mu_T^0 + RT \ln P^{(*)} \quad (5.47)$$

Trong đó μ_T^0 là hóa thế chuẩn của 1 mol khí lí tưởng ở nhiệt độ T . Đơn vị của P trong (5.47) là atm.

- Nếu hệ là một hỗn hợp khí lí tưởng có áp suất chung là P thì áp suất riêng phần của khí i trong hỗn hợp là (xem mục 4.1.1) :

$$P_i = \chi_i P$$

Thay vào (5.47) ta có hóa thế của khí i trong hỗn hợp :

$$\begin{aligned} \mu_{iT} &= \mu_{iT}^0 + RT \ln(\chi_i P) \\ &= \mu_{iT}^0 + RT \ln P + RT \ln \chi_i \end{aligned}$$

Đặt $\mu_{iT,P}^* = \mu_{iT}^0 + RT \ln P$ ta có :

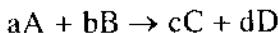
$$\mu_{iT} = \mu_{iT,P}^* + RT \ln \chi_i \quad (5.48)$$

(*) Nhân với n khi tính cho n mol khí lí tưởng

- Từ (5.45) ta thấy rằng tiêu chuẩn tự dien biến và giới hạn của các quá trình ở P, T không đổi là :

$$\sum \mu_i dn_i \leq 0 \quad (5.49)$$

Áp dụng cho phản ứng hóa học :



thì :

$$\Delta G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) \quad (5.50)$$

Nếu $\Delta G < 0$ phản ứng tự dien biến

$\Delta G = 0$ phản ứng ở trạng thái cân bằng

Vậy hóa thế cũng là tiêu chuẩn xác định chiều và giới hạn của các phản ứng hóa học (và của cả quá trình chuyển pha).

Nếu ở điều kiện chuẩn :

$$\Delta G^{\circ} = (c\mu_C^{\circ} + d\mu_D^{\circ}) - (a\mu_A^{\circ} + b\mu_B^{\circ}) \quad (5.51)$$

Câu hỏi và bài tập

- Viết biểu thức toán học của nguyên lí thứ hai nhiệt động học. Tiêu chuẩn tự dien biến của một quá trình trong hệ cô lập là gì ? Khi nào thì hệ đạt đến trạng thái cân bằng ?
- Tại sao entropi của một chất ở trạng thái khí bao giờ cũng lớn hơn entropi ở trạng thái lỏng và ở trạng thái lỏng lớn hơn ở trạng thái rắn ?
- Phát biểu nguyên lí thứ ba của nhiệt động học. Ứng dụng của nguyên lí này là gì ?
- Thế nào là entropi chuẩn của một chất ở nhiệt độ T ? Kí hiệu của đại lượng này như thế nào ?
- Tiêu chuẩn tự dien biến và giới hạn của quá trình xảy ra ở nhiệt độ và áp suất không đổi là gì ? Hãy cho biết ý nghĩa của ΔG .
- Thế đảng áp tạo thành chuẩn của một chất ở nhiệt độ T là gì ? Kí hiệu của đại lượng này ra sao ? Những chất nào ở điều kiện nào có thể đảng áp tạo thành bằng không ?

5.7. Hóa thế của cấu tử i là gì ? Quan hệ giữa ΔG của phản ứng và hóa thế của các chất trong phản ứng đó như thế nào ? Tại sao hóa thế cũng là tiêu chuẩn xác định chiều và giới hạn của các quá trình ?

5.8. Tính sự biến thiên entropi của quá trình đun 0,5 mol nước từ -50°C đến 500°C ở $P = 1\text{ atm}$. Entropi nóng chảy của nước ở 1 atm và 273 K là 6004 J.mol^{-1} . Entropi bay hơi của nước ở 1 atm và 373 K là 40660 J.mol^{-1} . Nhiệt dung mol chuẩn đẳng áp C_p^0 của nước đá, nước lỏng và hơi nước lần lượt là $35,56 ; 75,3$ và $(30,2 + 10^{-2}T)\text{ J.K}^{-1}.mol^{-1}$

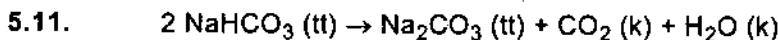
$$\text{Đ.S. } \Delta S^{\circ} = 93,85\text{ J.K}^{-1}$$

5.9. Tính sự biến thiên entropi khi trộn lẫn 200g nước ở 15°C với 400g nước ở 60°C . Hệ là cô lập và nhiệt dung mol của nước lỏng là $75,3\text{ J.K}^{-1}.mol^{-1}$.

$$\text{Đ.S. } \Delta S = 5,78\text{ J.K}^{-1}$$

5.10. Tính sự biến thiên entropi và thế đẳng áp của sự hình thành 1 mol hỗn hợp khí lí tưởng gồm 20% N_2 , 50% H_2 và 30% NH_3 theo thể tích. Hỗn hợp khí này được hình thành do sự khuếch tán ba khí vào nhau ở cùng nhiệt độ và áp suất. Hệ là cô lập.

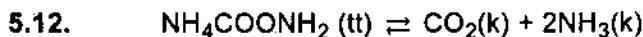
$$\text{Đ.S. } \Delta S = 8,56\text{ J.K}^{-1} ; \Delta G = -2337\text{ J.}$$



	$\text{NaHCO}_3\text{ (tt)}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{ (tt)}$	$\text{CO}_2\text{ (k)}$	$\text{H}_2\text{O}\text{ (k)}$
$\Delta H_{298,f}^0\text{ (kJ.mol}^{-1})$	-948	-1131	-393,5	-241,8
$S_{298}^0\text{ (J.K}^{-1}.mol}^{-1})$	102,1	136	213,7	188,7

- a) Điều kiện chuẩn của phản ứng trên là điều kiện như thế nào ?
- b) Tính ΔG_{298}^0 của phản ứng. Hỏi ở điều kiện chuẩn và 25°C phản ứng trên có xảy ra không ?
- c) Ở nhiệt độ nào phản ứng ở điều kiện chuẩn bắt đầu xảy ra, coi ΔH° và ΔS° là hằng số đối với nhiệt độ ?
- d) Phản ứng trên là thu nhiệt hay tỏa nhiệt ?

$$\text{Đ.S. b) } \Delta G_{298}^0 = 30108\text{ J} > 0 ; \text{ c) } T > 388\text{ K.}$$

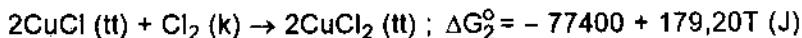


Các số liệu sau ở 27°C :

	NH ₄ COONH ₂ (tt)	CO ₂ (k)	NH ₃ (k)
ΔH _f ⁰ (kJ·mol ⁻¹)	-645,2	-393,5	-46,2
ΔG _f ⁰ (kJ·mol ⁻¹)	-458,0	-394,4	-16,64

Nếu phản ứng trên được thực hiện ở thể tích không đổi thì ở điều kiện chuẩn và 27°C xảy ra theo chiều nào, tính ΔU⁰ và ΔS⁰ của phản ứng.

$$\text{Đ.S. } \Delta F_{300}^0 = 22837,4 \text{ J ; } \Delta U_{300}^0 = 151817,4 \text{ J ; } \Delta S_{300}^0 = 429,93 \text{ J.K}^{-1}$$



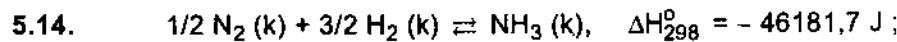
a) Tìm phương trình $\Delta G^0 = f(T)$ cho phản ứng sau :



b) Tính ΔG^0 , ΔH^0 và ΔS^0 của phản ứng (a) ở 25°C

$$\text{Đ.S. a) } \Delta G^0 = -175700 + 148,02T \text{ (J)}$$

$$\text{b) } \Delta G_{298}^0 = -131590 \text{ J ; } \Delta H_{298}^0 = -175700 \text{ J ; } \Delta S_{298}^0 = -148,02 \text{ J.K}^{-1}$$



$$\Delta S_{298}^0 = -99,15 \text{ J.K}^{-1}$$

$$C_p^0(\text{N}_2) = 27,86 + 4,26 \cdot 10^{-3}T \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$$

$$C_p^0(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 5,0 \cdot 10^4 T^{-2} \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$$

$$C_p^0(\text{NH}_3) = 29,80 + 25,48 \cdot 10^{-3}T - 1,67 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$$

Thiết lập các phương trình $\Delta H_T^0 = f(T)$; $\Delta S_T^0 = f(T)$ và $\Delta G_T^0 = f(T)$

$$\text{Đ.S. } \Delta H_T^0 = -40348,54 - 25,05T + 9,23 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,42 \cdot 10^5 T^{-1} \text{ (J)}$$

$$\Delta S_T^0 = 36,7 - 25,05 \ln T + 18,46 \cdot 10^{-3}T + 1,21 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta G_T^0 = -40348,54 - 61,74T + 25,05 T \ln T - 9,23 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,21 \cdot 10^5 T^{-1} \text{ (J)}$$

Chương 6. CÂN BẰNG HÓA HỌC

6.1. PHẢN ỨNG THUẬN NGHỊCH VÀ CÂN BẰNG HÓA HỌC

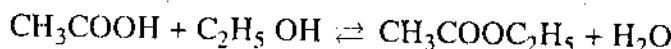
Các phản ứng hóa học thường được chia thành phản ứng một chiều và phản ứng thuận nghịch.

Loại phản ứng chỉ xảy ra theo một chiều xác định, được gọi là *phản ứng một chiều*. Ví dụ phản ứng nhiệt phân kali nitrat :



Phản ứng này chỉ xảy ra theo chiều từ trái sang phải, chiều ngược lại không xảy ra.

Đa số các phản ứng xảy ra theo hai chiều ngược nhau. Ví dụ phản ứng este hóa sau :



Khi trộn axit axetic với etanol sẽ tạo thành etyl axetat và nước. Cũng trong điều kiện đó etyl axetat phản ứng với nước tạo thành axit axetic và etanol.

Hiện tượng tương tự khi cho etyl axetat tác dụng với nước sẽ tạo thành axit axetic và etanol, đồng thời axit axetic và etanol tạo ra sẽ tác dụng ngược lại cho etyl axetat và nước.

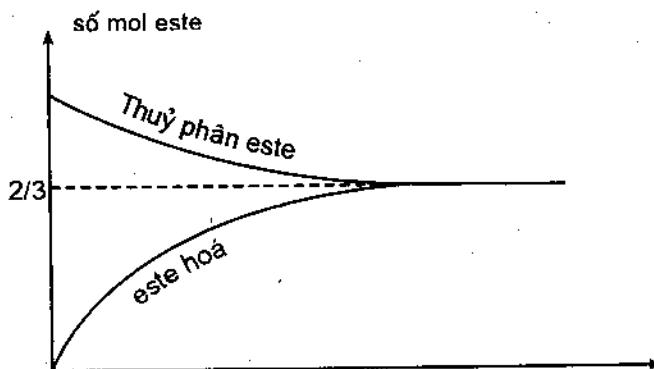
Phản ứng este hóa hay phản ứng thủy phân etyl axetat là *phản ứng thuận nghịch*.

Lưu ý rằng khái niệm thuận nghịch hóa học không đồng nhất với khái niệm thuận nghịch nhiệt động học (xem mục 4.1.6).

Để phân biệt phản ứng thuận nghịch với phản ứng một chiều người ta dùng hai mũi tên ngược chiều nhau đặt giữa các chất phản ứng và các sản phẩm phản ứng.

Đặc điểm của phản ứng thuận nghịch là các chất phản ứng không tác dụng hoàn toàn tạo thành các sản phẩm. Ví dụ hỗn hợp dầu của phản ứng este hóa ở trên gồm 1 mol axit axetic và 1 mol etanol, kết quả cuối cùng

chỉ có $2/3$ mol axit và $2/3$ mol etanol chuyển hóa tạo ra $2/3$ mol este và $2/3$ mol nước và còn lại $1/3$ mol axit và $1/3$ mol etanol. Nếu xuất phát từ hỗn hợp dầu gồm 1 mol este và 1 mol nước thì cuối cùng cũng thu được một hỗn hợp có thành phần như trên : $1/3$ mol axit + $1/3$ mol etanol + $2/3$ mol este + $2/3$ mol nước.



Hình 6.1. Sự biến thiên số mol este theo thời gian của phản ứng este hóa (1 mol axit + 1 mol etanol) và của phản ứng thủy phân este (1 mol este + 1 mol nước).

Như vậy là thực hiện phản ứng thuận nghịch theo hai chiều trái ngược nhau đều đạt đến một trạng thái gọi là *cân bằng hóa học*.

Ở trạng thái cân bằng thành phần các chất trong phản ứng không biến đổi nữa, nếu các điều kiện phản ứng không biến đổi. Điều đó không có nghĩa là phản ứng dừng lại, mà phản ứng vẫn xảy ra, nhưng khi đó *tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch*. Nói cách khác, ở trạng thái cân bằng trong một đơn vị thời gian lượng các chất phản ứng giảm đi bao nhiêu theo phản ứng thuận lại được tạo ra bấy nhiêu theo phản ứng nghịch. Do đó cân bằng hóa học là *cân bằng động*.

Bài toán cơ bản của cân bằng hóa học là xác định thành phần hỗn hợp các chất trong phản ứng khi cân bằng và các yếu tố ảnh hưởng đến thành phần hỗn hợp cân bằng đó.

Thành phần hỗn hợp cân bằng được đặc trưng bằng một đại lượng gọi là *hằng số cân bằng K*, nghĩa là biết K sẽ xác định được thành phần hỗn hợp cân bằng. Giá trị của K còn là một đại lượng đánh giá mức độ thuận nghịch của phản ứng. Nếu K rất lớn thì có thể coi như phản ứng hoàn toàn

theo chiều thuận. Nếu K rất nhỏ thì có thể coi như phản ứng hoàn toàn theo chiều nghịch.

Cũng như các cân bằng nói chung, cân bằng hóa học ứng với hàm G đạt giá trị cực tiểu ($\Delta G = 0$). Vậy ΔG và K của phản ứng có liên hệ với nhau. Phương trình liên hệ này là *phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff*, đó là phương trình cơ bản của cân bằng hóa học.

6.2. PHƯƠNG TRÌNH ĐẲNG NHIỆT VAN'T HOFF

6.2.1. Hằng số cân bằng K_p

Xét phản ứng thuận nghịch trong hệ các khí lí tưởng :



Ở nhiệt độ và áp suất không đổi theo (5.50) ta có :

$$\Delta G_T = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$$

Từ (5.47) $\mu = \mu^0 + RT \ln P$ áp dụng cho c mol chất C :

$$c\mu_C = c\mu_C^0 + cRT \ln P_C = c\mu_C^0 + RT \ln P_C^c$$

Tương tự cho các chất D, A và B, sau đó thay vào biểu thức ΔG_T ở trên :

$$\Delta G_T = (c\mu_C^0 + d\mu_D^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0) + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

so sánh với (5.51) thì :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (6.1)$$

Trong đó P_A , P_B , P_C và P_D – áp suất riêng phần (atm) khi tính ΔG_T của các khí A, B, C và D trong phản ứng ở nhiệt độ T xét ; a, b, c và d – các hệ số của các khí A, B, C và D trong phản ứng.

Khi phản ứng ở trạng thái cân bằng $\Delta G_T = 0$, lúc đó (6.1) trở thành :

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{cb} \quad (6.2)$$

Ở đây P_A , P_B , P_C và P_D – áp suất riêng phần (atm)^(*) của các khí A, B, C và D lúc phản ứng ở trạng thái cân bằng (khác trong biểu thức 6.1).

Ở trạng thái cân bằng thành phần các chất trong phản ứng không biến đổi, nên ta đặt :

$$\left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{cb} = K_p = \text{const} \quad (6.3)$$

Vì μ_i^o chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nên ΔG_T^o và K_p của phản ứng nghiên cứu cũng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Vậy K_p đặc trưng cho phản ứng nghiên cứu ở trạng thái cân bằng ở nhiệt độ T và được gọi là *hằng số cân bằng*. Biểu thức (6.3) là *biểu thức hằng số cân bằng* hay *biểu thức Guldberg và Waage* (biểu thức của định luật tác dụng khối lượng).

Thay (6.3) vào (6.2)

$$\Delta G_T^o = -RT \ln K_p \quad (6.4)$$

Đưa (6.4) vào (6.1) và đặt :

$$\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = Q_p$$

ta có :

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{Q_p}{K_p} \quad (6.5)$$

Trong (6.4) và (6.5), ΔG_T , ΔG_T^o tính bằng jun, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, T là nhiệt độ tuyệt đối. Biểu thức tính Q_p giống hệt biểu thức tính K_p , nhưng khi tính Q_p phải lấy áp suất riêng phần các chất lúc tính ΔG_T .

Các phương trình (6.1), (6.2), (6.4) và (6.5) là những dạng của *phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff*.

6.2.2. Các hằng số cân bằng K_c , K_n và K_χ

Ngoài việc dùng áp suất riêng phần P_i , người ta còn dùng nồng độ mol.l^{-1} , số mol n_i , nồng độ mol phân χ_i để tính hằng số cân bằng. Các hằng số này có mối liên hệ với nhau.

(*) Chính xác P_i là hứ số vì ở đây $P_i = \frac{P_i}{P_o}$ với $P_o = 1\text{atm}$.

Xét một phản ứng thuận nghịch gồm các khí lí tưởng được thực hiện trong bình kín dung tích V lít. Khi cân bằng áp suất riêng phần P_i của mỗi khí được tính bằng biểu thức (xem mục 4.1.1) :

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT = [i]RT$$

Ở đây : $[i]$ – nồng độ mol.l^{-1} của khí i ở trạng thái cân bằng ;

R – hằng số khí lí tưởng, $R = 0,082 \text{ l.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$,

T – nhiệt độ tuyệt đối,

P_i tính bằng atmophe.

Thay P_i bằng $[i]RT$ vào biểu thức (6.3) ta có :

$$K_p = \frac{[C]^c(RT)^c \cdot [D]^d(RT)^d}{[A]^a(RT)^a \cdot [B]^b(RT)^b} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\text{Đặt } K_c = \left(\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \right)_{cb} \text{ và } (c + d) - (a + b) = \Delta n \quad (6.6)$$

Ta được :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (6.7)$$

Ở đây K_c – hằng số cân bằng của phản ứng được tính theo *nồng độ mol.l⁻¹* của các chất ở trạng thái cân bằng, K_c của một phản ứng cũng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ ; $R = 0,082 \text{ l.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, T – nhiệt độ tuyệt đối ; Δn – hiệu số số mol khí ở về sản phẩm (bằng tổng số các hệ số hợp thức của các khí ở về các sản phẩm) và số mol khí ở về các chất phản ứng (bằng tổng số các hệ số hợp thức các khí ở về các chất phản ứng)^(*).

Áp suất riêng phần của khí i ở trạng thái cân bằng cũng có thể được tính bằng biểu thức

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P$$

n_i – số mol khí i trong phản ứng khi cân bằng,

$\sum n_i$ – tổng số mol khí trong phản ứng lúc cân bằng,

P – áp suất tổng cộng của các khí trong phản ứng lúc cân bằng.

(*) Xem thêm mục 4.3.3.

Thay P_i bằng $\frac{n_i}{\sum n_i} P$ vào biểu thức (6.3) ta được :

$$K_p = K_n \left(\frac{P}{\sum n_i} \right)_{cb}^{\Delta n} \quad (6.8)$$

với

$$K_n = \left(\frac{n_C^n \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \right)_{cb} \quad (6.9)$$

n_A, n_B, n_C và n_D – số mol các khí trong phản ứng lúc cân bằng. Hằng số cân bằng K_n ngoài sự phụ thuộc vào nhiệt độ giống K_p và K_c còn phụ thuộc vào tỉ số $\frac{P}{\sum n_i}$, ở đây $\sum n_i$ – tổng số mol khí có mặt trong hệ phản ứng lúc cân bằng (bao gồm cả khí trơ không tham gia vào phản ứng), P – áp suất tổng cộng của hệ phản ứng khi cân bằng (atm).

Nếu thay P_i trong (6.3) bằng $P_i = \chi_i P^{(*)}$ ta được :

$$K_p = K_\chi \cdot P_{cb}^{\Delta n} \quad (6.10)$$

với

$$K_\chi = \left(\frac{\chi_C^c \cdot \chi_D^d}{\chi_A^a \cdot \chi_B^b} \right)_{cb} \quad (6.11)$$

χ_A, χ_B, χ_C và χ_D – nồng độ mol phân của các chất A, B, C và D ở trạng thái cân bằng. Hằng số cân bằng K_χ ngoài phụ thuộc vào nhiệt độ còn phụ thuộc vào áp suất P của phản ứng lúc cân bằng (atm).

Theo (6.10) khi $P = 1\text{ atm}$ thì $K_p = K_\chi$.

Tóm lại đối với phản ứng ở trạng thái cân bằng :

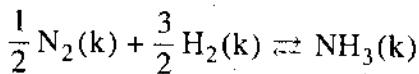
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_n \left(\frac{P}{\sum n_i} \right)_{cb}^{\Delta n} = K_\chi (P)_{cb}^{\Delta n}$$

Khi $\Delta n = 0$ (số mol khí ở hai vế của phương trình phản ứng bằng nhau) :

$$K_p = K_c = K_n = K_\chi$$

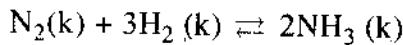
* Xem thêm mục 4.1.1

Lưu ý rằng các hằng số cân bằng K gắn liền với phương trình phản ứng cụ thể. Ví dụ :



$$K_p = \left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{3/2}} \right)_{\text{cb}}$$

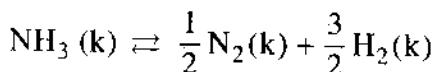
Nếu viết



$$K_p = \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} \right)_{\text{cb}}$$

Với $K_p' = K_p^2$ ở cùng nhiệt độ.

Nếu phản ứng được viết ngược lại :



$$K_p'' = \left(\frac{P_{\text{N}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{3/2}}{P_{\text{NH}_3}} \right)_{\text{cb}}$$

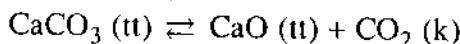
với $K_p'' = \frac{1}{K_p}$ ở cùng nhiệt độ.

Cách tính tương tự cho các hằng số K_c , K_n và K_χ .

Như vậy trong biểu thức hằng số cân bằng các sản phẩm đặt ở tử số, các chất phản ứng đặt ở mẫu số.

6.2.3. Hằng số cân bằng trong hệ dị thể

Xét phản ứng sau trong hệ rắn – khí :



Vì áp suất ảnh hưởng rất ít đến tính chất của chất rắn, nên nếu chất rắn không hòa lẫn với các chất trong phản ứng (như tạo dung dịch rắn) thì hóa thế của nó chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nghĩa là :

$$\mu_{\text{CaCO}_3}(\text{tt}) = \mu_{\text{CaCO}_3}^0(\text{tt})$$

$$\mu_{\text{CaO}}(\text{tt}) = \mu_{\text{CaO}}^0(\text{tt})$$

Từ đó thiết lập phương trình tính ΔG_T tương tự như mục 6.2.1 ta được :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^o + RT \ln P_{CO_2}$$

Khi cân bằng $\Delta G_T = 0$ nên :

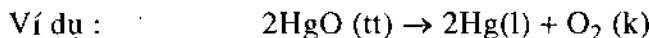
$$\Delta G_T^o = -RT \ln(P_{CO_2})_{cb} = -RT \ln K_p$$

nghĩa là :

$$K_p = (P_{CO_2})_{cb}$$

Như vậy nếu trong phản ứng có mặt chất rắn không hòa lẫn với các chất khác thì nó không có mặt trong biểu thức hằng số cân bằng.

Tương tự chất rắn, nếu trong phản ứng có mặt chất lỏng không hòa lẫn với các chất khác thì nó cũng không có mặt trong biểu thức hằng số cân bằng.



$$K_p = (P_{O_2})_{cb}$$

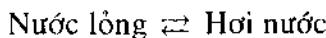
Từ hai ví dụ trên ta thấy rõ hằng số cân bằng không phụ thuộc vào lượng chất rắn hay lỏng với điều kiện chất đó phải có mặt trong cân bằng.

6.3. BẬC TỰ DO (BIẾN ĐỘ) CỦA HỆ CÂN BẰNG.

QUY TẮC PHA GIBBS

Bậc tự do v của hệ cân bằng là số thông số trạng thái cường độ xác định trạng thái cân bằng của hệ.

Ví dụ, xét cân bằng sau :



Hệ cân bằng này có bậc tự do bằng 1, nghĩa là chỉ cần biết một thông số cường độ của hệ là xác định được trạng thái cân bằng của hệ. Thông số đó là nhiệt độ hoặc áp suất hơi nước. Nói cách khác nếu biết nhiệt độ thì sẽ biết được áp suất hơi nước trong hệ cân bằng và ngược lại.

Ta minh họa thêm bằng một cân bằng hóa học sau :



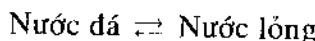
Hệ cân bằng này cũng có bậc tự do bằng 1. Nếu biết nhiệt độ của cân bằng ta sẽ biết được áp suất của CO_2 trong cân bằng và ngược lại.

Để tính bậc tự do của hệ cân bằng ta dùng *công thức của quy tắc pha Gibbs như sau :*

$$v = c - q - f + 2^{(*)} \quad (6.12)$$

Trong đó c – số cấu tử trong hệ, q – số phương trình liên hệ nồng độ các cấu tử, f – số pha trong hệ, 2 – hai thông số nhiệt độ và áp suất xác định trạng thái cân bằng của hệ.

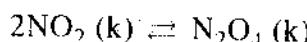
Một số ví dụ :



$c = 1$ vì có một cấu tử là nước, $q = 0$ vì không có phương trình liên hệ nồng độ, $f = 2$: một pha rắn, một pha lỏng :

$$v = 1 - 0 - 2 + 2 = 1$$

Vậy áp suất hoặc nhiệt độ xác định trạng thái cân bằng của hệ này.



$$v = 2 - 1 - 1 + 2 = 2$$

$q = 1$ vì có một phương trình liên hệ nồng độ các cấu tử là hằng số cân bằng K_c :

$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$

$v = 2$: nhiệt độ và áp suất xác định trạng thái cân bằng của hệ.



$$v = 3 - 1 - 2 + 2 = 2$$

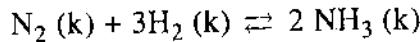
$f = 2$ vì có một pha rắn và một pha khí. $v = 2$ nghĩa là có hai thông số cường độ xác định trạng thái cân bằng của hệ là nhiệt độ và áp suất.

Nếu hệ cân bằng trên được thiết lập xuất phát chỉ từ NH_4Cl (tt) hoặc từ hỗn hợp cùng số mol NH_3 (k) và HCl (k), nghĩa là có thêm một phương trình nữa liên hệ các nồng độ, đó là $[\text{NH}_3] = [\text{HCl}]$, ngoài biểu thức K_c . Vậy $q = 2$ và từ đó :

$$v = 3 - 2 - 2 + 2 = 1$$

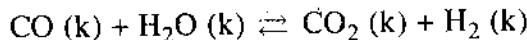
(*) Chứng minh công thức này xem tài liệu tham khảo số 9 ở cuối sách

Trạng thái cân bằng của hệ này được xác định chỉ bằng nhiệt độ hoặc áp suất.



$$v = 3 - 1 - 1 + 2 = 3$$

Ba thông số xác định trạng thái cân bằng này là nhiệt độ, áp suất và tỉ lệ số mol $\text{N}_2 : \text{H}_2$.



$$v = c - q - f + 1 = 4 - 1 - 1 + 1 = 3$$

Số mol khí ở hai vế của phương trình phản ứng bằng nhau, nghĩa là sự xảy ra phản ứng không làm biến đổi áp suất của hệ. Nói cách khác áp suất không ảnh hưởng đến cân bằng này, nên số hạng cuối cùng trong công thức tính v chỉ là 1. $v = 3$: nhiệt độ, tỉ lệ số mol CO : H_2O và $\text{CO}_2 : \text{H}_2$ ảnh hưởng đến cân bằng.

Nếu phản ứng trên được cố định nhiệt độ thì :

$$v = c - q - f + 0 = 4 - 1 - 1 + 0 = 2$$

Chỉ có tỉ lệ số mol CO : H_2O và $\text{CO}_2 : \text{H}_2$ ảnh hưởng đến cân bằng.

6.4. SỰ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG

Sự chuyển dịch cân bằng là sự di chuyển từ trạng thái cân bằng này sang trạng thái cân bằng khác do tác động của các yếu tố bên ngoài lên cân bằng.

Những yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hóa học là nhiệt độ, áp suất và nồng độ.

6.4.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến cân bằng

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến cân bằng hóa học được giải thích nhờ vào ảnh hưởng của nhiệt độ đến hằng số cân bằng : $K_p = f(T)$

Xuất phát từ phương trình Gibbs – Helmholtz (5.38) :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right)_{p^\circ} = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

Thay (6.4) : $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ vào :

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_{p^\circ} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (6.13)$$

(6.13) là *phương trình đẳng áp Van't Hoff*. Theo (6.13) :

- Nếu $\Delta H^\circ > 0$ (phản ứng thu nhiệt) khi nhiệt độ tăng, K_p sẽ tăng, nghĩa là cân bằng chuyển dịch từ trái sang phải (theo chiều thuận).
- Nếu $\Delta H^\circ < 0$ (phản ứng tỏa nhiệt) khi nhiệt độ tăng, K_p sẽ giảm, nghĩa là cân bằng chuyển dịch từ phải sang trái (theo chiều nghịch).

Một cách khái quát : *Sự tăng nhiệt độ làm cho cân bằng chuyển dịch theo chiều thu nhiệt. Sự giảm nhiệt độ làm cho cân bằng chuyển dịch theo chiều tỏa nhiệt.*

Trong khoảng hẹp của nhiệt độ, nếu coi $\Delta H^\circ = \text{const}$ thì (6.13) trở thành :

$$\begin{aligned} \int_{T_1}^{T_2} d \ln K_p &= \frac{\Delta H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \\ \Rightarrow \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} &= \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \end{aligned} \quad (6.14)$$

Trong (6.13) và (6.14), đơn vị của ΔH° là jun, của T là nhiệt độ tuyệt đối và $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

6.4.2. Ảnh hưởng của áp suất đến cân bằng

Theo (6.10) :

$$K_p = K_\chi \cdot P_{cb}^{\Delta n}$$

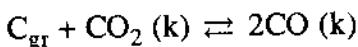
Vì K_p chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nên ở nhiệt độ không đổi :

- Nếu $\Delta n > 0$, khi P_{cb} tăng thì K_χ giảm, nghĩa là cân bằng chuyển dịch từ phải sang trái.
- Nếu $\Delta n < 0$, khi P_{cb} tăng thì K_χ tăng, cân bằng chuyển dịch sang phải.

Tổng quát : *Sự tăng áp suất đẳng nhiệt làm cho cân bằng chuyển dịch theo chiều phản ứng giảm số mol khí và ngược lại.*

6.4.3. Ảnh hưởng của nồng độ đến cân bằng

Xét cân bằng sau ở nhiệt độ không đổi trong bình kín dung tích không đổi :



$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = \text{const}$$

K_c là hằng số, nên nếu cho thêm lượng CO_2 vào cân bằng hoặc lấy bớt lượng CO khỏi cân bằng thì cân bằng sẽ chuyển dịch sang phía làm giảm bớt lượng CO_2 hoặc làm tăng thêm lượng CO để giữ cho giá trị của hằng số K_c không đổi.

Sự thêm hoặc bớt lượng C_{gr} không ảnh hưởng đến cân bằng trên, miễn là C_{gr} vẫn có mặt trong cân bằng, vì lượng C_{gr} không ảnh hưởng đến K_c .

Tổng quát : *Sự thêm một lượng chất nào đó vào cân bằng (trừ chất rắn hoặc chất lỏng không hòa lẫn với các chất khác), cân bằng sẽ chuyển dịch sang phía làm giảm bớt lượng chất đó xuống và ngược lại.*

Ảnh hưởng của nhiệt độ, của áp suất và của nồng độ đến cân bằng có thể tóm tắt bằng nguyên lí Le Chatelier như sau :

Một hệ đang ở trạng thái cân bằng khi chịu một tác động bên ngoài như biến đổi nhiệt độ, áp suất, nồng độ sẽ chuyển dịch cân bằng theo chiều làm giảm tác động bên ngoài đó^(*).

Câu hỏi và bài tập

6.1. Phân biệt phản ứng một chiều và phản ứng thuận nghịch. Lấy ví dụ.

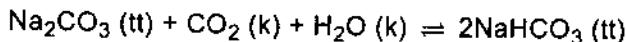
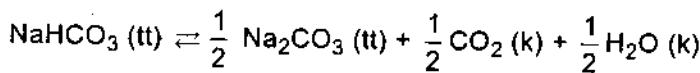
6.2. Cân bằng hóa học là gì ? Tại sao nói cân bằng hóa học là cân bằng động ?



a) Viết các biểu thức hằng số cân bằng K_p , K_c , K_n và K_x cho phản ứng trên và cho biết công thức liên hệ giữa các hằng số cân bằng đó ở cùng nhiệt độ.

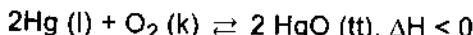
b) Hãy cho biết mối liên hệ giữa các hằng số K_p , K_c , K_n và K_x của các phản ứng sau với phản ứng trên ở cùng nhiệt độ :

(*) Nguyên lí Le Chatelier áp dụng cho cả các cân bằng vật lí.



6.4. Viết các phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff về mối liên hệ giữa ΔG_T và Q_p , K_p ; giữa ΔG_T^0 và K_p . Cho biết sự khác nhau giữa các biểu thức Q_p và K_p . Lấy ví dụ.

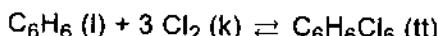
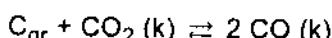
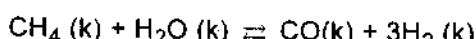
6.5. Thế nào là sự chuyển dịch cân bằng ? Nhiệt độ, áp suất, nồng độ ảnh hưởng đến cân bằng sau như thế nào ? Giải thích :



Sự thêm hoặc bớt một lượng nào đó Hg (l) hoặc HgO (tt) có làm cho cân bằng chuyển dịch không ? Tại sao ?

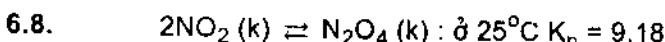
6.6. Phát biểu nguyên lí Le Chatelier. Minh họa bằng một cân bằng hóa học và bằng một cân bằng vật lí.

6.7. Xác định bậc tự do của các cân bằng sau :



Đối với từng cân bằng hãy xác định bậc tự do cho ba trường hợp dưới đây và giải thích các giá trị tìm được, bình phản ứng lúc đầu chứa :

- a) Tất cả các cấu tử theo các tỉ lệ bất kì ;
- b) Chỉ các chất phản ứng và theo các tỉ lệ bất kì ;
- c) Chỉ các chất phản ứng và theo tỉ lệ hợp thức.



Hỏi ở cùng nhiệt độ phản ứng trên xảy ra theo chiều nào với điều kiện sau :

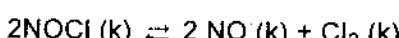
a) $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,90 \text{ atm} ; P_{\text{NO}_2} = 0,10 \text{ atm}$

b) $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,72 \text{ atm} ; P_{\text{NO}_2} = 0,28 \text{ atm}$

c) $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,10 \text{ atm} ; P_{\text{NO}_2} = 0,90 \text{ atm}$

D.S. a) Chiều nghịch ; b) Cân bằng ; c) Chiều thuận

6.9. NOCl bị phân hủy theo phản ứng :



Ở 500 K khi cân bằng có 27% NOCl bị phân hủy và áp suất tổng cộng của hệ là 1 atm. Hãy tính ở 500K :

a) K_p ; K_c và ΔG° của phản ứng.

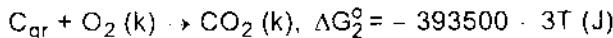
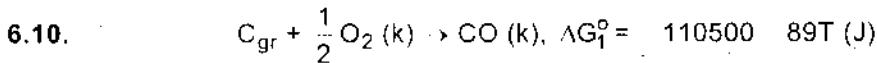
b) Áp suất riêng phần của từng chất lúc cân bằng.

c) Nếu giảm áp suất lúc cân bằng của hệ xuống thấp hơn 1 atm thì sự phân hủy NOCl tăng hay giảm? Giải thích.

D.S. a) $K_p = 1,63 \cdot 10^{-2}$; $K_c = 3,98 \cdot 10^{-4}$; $\Delta G^\circ = 17113 \text{ J}$.

b) $P_{\text{NOCl}} = 0,643 \text{ atm}$; $P_{\text{NO}} = 0,238 \text{ atm}$; $P_{\text{Cl}_2} = 0,119 \text{ atm}$.

c) Sự phân hủy tăng vì $\Delta n > 0$.



a) Tính ΔG° và K_p của phản ứng (a) sau đây ở 1000K:

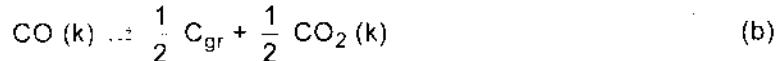


b) Tính áp suất riêng phần của CO và CO_2 của phản ứng (a) khi cân bằng ở 1000K nếu áp suất tổng cộng lúc cân bằng là 1 atm.

c) ΔH° và ΔS° của phản ứng (a) bằng bao nhiêu? Phản ứng (a) là tỏa nhiệt hay thu nhiệt? Giải thích dấu của giá trị ΔS° .

d) Muốn điều chế CO từ C_{gr} và CO_2 có hiệu suất cao cần nhiệt độ và áp suất cao hay thấp? Giải thích.

e) Tính K_p của các phản ứng sau ở nhiệt độ 1000K:



D.S. a) $\Delta G_{1000}^\circ = 2500 \text{ J}$; $K_p = 0,74$

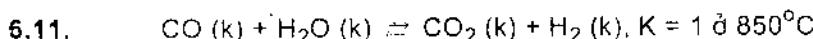
b) $P_{\text{CO}} = 0,669 \text{ atm}$; $P_{\text{CO}_2} = 0,331 \text{ atm}$

c) $\Delta H^\circ = -172500 \text{ J}$; $\Delta S^\circ = -175 \text{ J.K}^{-1}$

Phản ứng tỏa nhiệt; $\Delta S^\circ < 0$ vì $\Delta n = 1 - 2 = -1 < 0$.

d) Nhiệt độ cao vì phản ứng tạo ra CO có $\Delta H^\circ > 0$; cần áp suất thấp vì $\Delta n > 0$.

e) Phản ứng b) có $K_p = \sqrt{K_p} = 0,86$; phản ứng (c) có $K_p = \frac{1}{K_p} = 1,35$.



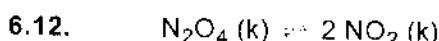
a) Tính tỉ lệ chuyển hóa của CO nếu xuất phát từ hỗn hợp cùng số mol CO và H_2O ở 850°C

b) Nếu dùng số mol H_2O gấp 99 lần số mol CO thì tỉ lệ chuyển hóa của CO bây giờ là bao nhiêu? Kết quả này có phù hợp với nguyên lí Le Chatelier không? Giải thích.

c) Tính bậc tự do của hệ cân bằng cho ba trường hợp dưới đây và giải thích các giá trị tìm được, bình phản ứng lúc đầu chứa:

- Tất cả các cấu tử theo các tỉ lệ bất kì.
- Chỉ các chất phản ứng và theo các tỉ lệ bất kì;
- Chỉ các chất phản ứng và theo tỉ lệ hợp thức.

Đ.S. a) 50%; b) 99%; v = 4 - 1 - 1 + 1 = 3, v = 2, v = 1.



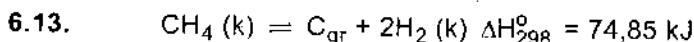
a) Cho 18,4g N_2O_4 vào bình chân không dung tích 5,904 l ở $27^\circ C$. Lúc cân bằng áp suất của hỗn hợp khí trong bình là 1 atm. Tính áp suất riêng phần của NO_2 và N_2O_4 lúc cân bằng.

b) Nếu giảm áp suất của hệ cân bằng xuống còn 0,5 atm thì áp suất riêng phần của NO_2 và N_2O_4 lúc này là bao nhiêu? Kết quả thu được có phù hợp với nguyên lí Le Chatelier không? Giải thích.

$$N = 14, O = 16$$

Đ.S. a) $P_{NO_2} = \frac{1}{3}$ atm; $P_{N_2O_4} = \frac{2}{3}$ atm

b) $P_{NO_2} = 0,217$ atm; $P_{N_2O_4} = 0,283$ atm.



	CH ₄ (k)	C _{gr}	H ₂ (k)
S ₂₉₈ ⁰ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	186,19	5,69	130,59
C _p ⁰ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	35,71	8,64	28,84

a) Tính K_p của phản ứng ở $25^\circ C$.

b) Thiết lập các phương trình $\Delta H_T^0 = f(T)$ và $\ln K_p = f(T)$. Tính K_p ở 1000K. So sánh các giá trị K_p ở 298K và 1000K xem có phù hợp với nguyên lí Le Chatelier không? Giải thích.

Đ.S. a) K_p = 10⁻⁹; b) $\Delta H_T^0 = 65728,22 + 30,61 T$ (J)

$$\ln K_p = -15,17 - 7905,73 T^{-1} + 3,68 \ln T; K_p = 10,43 \text{ ở } 1000\text{K}.$$

Chương 7.

DUNG DỊCH

7.1. MỘT SỐ ĐỊNH NGHĨA

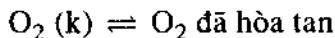
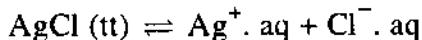
- Dung dịch

Dung dịch là hỗn hợp đồng thể rắn hoặc lỏng của hai hay nhiều chất.
Trong chương này chỉ nghiên cứu dung dịch lỏng với dung môi là nước.

- Dung dịch bão hòa

Dung dịch bão hòa của một chất ở nhiệt độ và áp suất xác định là dung dịch chứa lượng tối đa chất tan ở điều kiện nghiên cứu, khi đó tồn tại cân bằng giữa phần đã hòa tan và phần chưa hòa tan của chất tan.

Ví dụ, các dung dịch bão hòa của đường, của AgCl và của oxi trong nước được biểu diễn bằng các quá trình sau :



- Nhiệt hòa tan

Nhiệt hòa tan của một chất là lượng nhiệt tỏa ra hay thu vào khi hòa tan một mol chất đó.

Giá trị nhiệt hòa tan biến đổi phụ thuộc vào lượng dung môi và nhiệt độ xảy ra sự hòa tan. Ví dụ, nhiệt hòa tan ở 18 – 20°C trong một lượng lớn dung môi của NH₄NO₃ là + 26,4 kJ.mol⁻¹, của KOH là - 55,6 kJ.mol⁻¹.

- Dung dịch lí tưởng

Dung dịch lí tưởng là dung dịch mà hóa thế của nó tuân theo định luật tương tự như đối với khí lí tưởng.

Có thể coi dung dịch rất loãng là dung dịch lí tưởng. Hóa thế của cấu tử i trong dung dịch lí tưởng được tính theo công thức (5.48) giống như đối với khí lí tưởng :

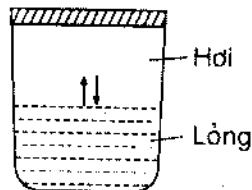
$$\mu_{i,T} = \mu_{i,T,p}^0 + RT \ln \chi_i$$

Tuy nhiên vì áp suất ảnh hưởng rất ít đến tính chất của chất lỏng, nên trong trường hợp này μ_i^o và μ_i hầu như không phụ thuộc vào áp suất:

$$\mu_{iT} = \mu_{iT}^o + RT \ln \chi_i \quad (7.1)$$

7.2. ÁP SUẤT HƠI BẢO HÒA CỦA DUNG DỊCH LÍ TƯỞNG

Áp suất hơi bảo hòa của chất lỏng ở một nhiệt độ nào đó là áp suất tạo ra bởi hơi của nó trên mặt thoáng khi giữa chất lỏng và hơi đó nằm cân bằng với nhau (hình 7.1)



Hình 7.1. Hơi nằm cân bằng với lỏng.

Áp suất của hơi này là áp suất hơi bảo hòa của chất lỏng.

Điều kiện cân bằng giữa pha lỏng và pha hơi của cấu tử i ở nhiệt độ xác định là hóa thế của nó ở hai pha phải bằng nhau ($\mu_i^l = \mu_i^h$)

Theo (7.1) và (5.47) :

$$\mu_i^l = \mu_i^{o,l} + RT \ln \chi_i$$

$$\mu_i^h = \mu_i^{o,h} + RT \ln P_i$$

Khi cân bằng $\mu_i^l = \mu_i^h$, do đó :

$$\ln \frac{P_i}{\chi_i} = \frac{\mu_i^{o,l} - \mu_i^{o,h}}{RT} = \text{const, ở } T \text{ xác định}$$

$$\text{Đặt } \frac{P_i}{\chi_i} = k_i \Rightarrow P_i = k_i \chi_i$$

Khi $\chi_i = 1$ thì $k_i = P_i^o$ là áp suất hơi bảo hòa của cấu tử i nguyên chất.

Từ đó ta có công thức của định luật Raoult :

$$P_i = P_i^o \chi_i \quad (7.2)$$

Trong dung dịch nồng độ mol phần của dung môi χ_i luôn nhỏ hơn 1, do đó nếu dung dịch chứa chất hòa tan không bay hơi thì theo (7.2) áp suất hơi bảo hòa của dung dịch P_i luôn luôn nhỏ hơn áp suất hơi bảo hòa của dung môi ở cùng nhiệt độ.

Giả sử có dung dịch chứa một chất tan không bay hơi với nồng độ mol phần là χ_1 thì nồng độ mol phần của dung môi trong dung dịch là $1 - \chi_1$. Từ đó (7.2) trở thành :

$$P = P_o(1 - \chi_1)$$

$$\Rightarrow \frac{P_o - P}{P_o} = \frac{\Delta P}{P_o} = \chi_1$$

$$\text{hay } \frac{\Delta P}{P_o} = \frac{n_1}{n_2 + n_1} \quad (7.3)$$

(7.3) áp dụng cho dung dịch chứa chất tan không bay hơi, trong đó :

ΔP – độ giảm áp suất hơi bão hòa của dung dịch so với dung môi nguyên chất ;

n_1 – số mol chất hòa tan ; n_2 – số mol dung môi.

7.3. NHIỆT ĐỘ SÔI CỦA DUNG DỊCH CHứA CHẤT HÒA TAN KHÔNG BAY HƠI

Nhiệt độ sôi của chất lỏng là nhiệt độ ở đó áp suất hơi bão hòa của nó bằng áp suất bên ngoài trên mặt chất lỏng.

Khi chất lỏng sôi có cân bằng giữa lỏng và hơi :



Đối với chất lỏng nguyên chất có bậc tự do bằng 1.

$$v = 1 - 0 - 2 + 2 = 1$$

Vậy nhiệt độ sôi của chất lỏng chỉ phụ thuộc vào áp suất bên ngoài. Ví dụ, ở áp suất 1 atm, nước sôi ở 100°C , ở 0,74 atm nước sôi ở 92°C ; ở trong nồi áp suất, nước sôi ở nhiệt độ cao hơn 100°C , tùy thuộc áp suất trên mặt thoảng.

Nếu áp suất bên ngoài không đổi thì trong quá trình sôi nhiệt độ sôi của chất lỏng nguyên chất không đổi.

Đối với dung dịch chứa chất tan không bay hơi có bậc tự do bằng 2 :

$$v = 2 - 0 - 2 + 2 = 2$$

Vậy nhiệt độ sôi của dung dịch chứa chất tan không bay hơi ngoài sự phụ thuộc vào áp suất bên ngoài còn phụ thuộc vào nồng độ của chất hòa tan.

Ở áp suất bên ngoài nhau, khi dung môi nguyên chất sôi thì dung dịch chứa chất tan không bay hơi sẽ chưa sôi vì áp suất hơi bão hòa của dung dịch luôn luôn nhỏ hơn áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất ở cùng nhiệt độ. Do đó cần phải tăng nhiệt độ để tăng áp suất hơi của dung dịch cho bằng với áp suất bên ngoài thì dung dịch mới sôi. Vậy dung dịch chứa chất tan không bay hơi có nhiệt độ sôi cao hơn dung môi nguyên chất.

Độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch so với dung môi nguyên chất Δt_s được tính bằng công thức Raoult sau :

$$\Delta t_s = k_s \mathcal{C} = k_s \frac{m}{M} \quad (7.4)$$

Ở đây : $\Delta t_s = t_{s,dd} - t_{s,dm}$: $t_{s,dd}$ – nhiệt độ bắt đầu sôi của dung dịch,
 $t_{s,dm}$ – nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất.

\mathcal{C} – nồng độ molan : số mol chất hòa tan trong 1000 g dung môi.

m – số gam chất hòa tan trong 1000g dung môi.

M – khối lượng mol của chất hòa tan, g.

k_s – hằng số nghiệm sôi của dung môi. k_s chỉ phụ thuộc bản chất của dung môi, k_s của nước là 0,52, của benzen là 2,53.

Khi dung dịch loãng chất hòa tan không bay hơi sôi thì hơi bay ra là của dung môi, nên nồng độ tăng dần, do đó nhiệt độ sôi của dung dịch tăng dần, nhưng đến lúc đạt dung dịch bão hòa thì khi hơi dung môi bay ra làm cho chất hòa tan kết tinh lại, nghĩa là nồng độ \mathcal{C} không biến đổi nữa, lúc này nhiệt độ sôi của dung dịch là hằng số. Thật vậy, áp dụng quy tắc pha ta có :

$$v = 2 - 0 - 3 + 2 = 1$$

nghĩa là khi xuất hiện thêm một pha rắn của chất hòa tan, nhiệt độ sôi của dung dịch chỉ phụ thuộc vào áp suất bên ngoài.

7.4. NHIỆT ĐỘ ĐÔNG ĐẶC CỦA DUNG DỊCH^(*)

Nhiệt độ động đặc của chất lỏng là nhiệt độ ở đó tồn tại cân bằng giữa lỏng và rắn (tinh thể) :

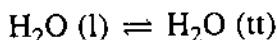
$$L \rightleftharpoons R \text{ (tt)}$$

(*) Không hạn chế chỉ là chất tan không bay hơi, nhưng chỉ xét trường hợp chất tan không tạo dung dịch rắn với dung môi

Đối với chất nguyên chất $v = 1 - 0 - 2 + 2 = 1$, nghĩa là nhiệt độ đồng đặc (nóng chảy) chỉ phụ thuộc vào áp suất bên ngoài. Nếu áp suất bên ngoài không biến đổi thì nhiệt độ đồng đặc của chất nguyên chất sẽ không đổi.

Đối với dung dịch một chất nào đó $v = 2 - 0 - 2 + 2 = 2$, nghĩa là nhiệt độ đồng đặc của dung dịch ngoài sự phụ thuộc vào áp suất bên ngoài, còn phụ thuộc vào nồng độ dung dịch.

Nhiệt độ đồng đặc của dung dịch luôn thấp hơn nhiệt độ đồng đặc của dung môi nguyên chất, phù hợp với nguyên lí Le Chatelier. Thật vậy, xét cân bằng giữa nước lỏng và nước đá ở 0°C (nhiệt độ đồng đặc của nước nguyên chất) :



Nếu ta hòa tan một chất vào nước thì nồng độ của H_2O (l) trong dung dịch giảm xuống, theo nguyên lí Le Chatelier cân bằng sẽ chuyển dịch sang phía tạo ra H_2O (l), nghĩa là nước đá tan ra. Vậy cân giảm nhiệt độ xuống thấp hơn 0°C để nước lỏng kết tinh lại.

Sự giảm nhiệt độ đồng đặc của dung dịch cũng được tính bằng công thức Raoult :

$$\Delta t_d = k_d \mathcal{C} = k_d \frac{m}{M} \quad (7.5)$$

Ở đây : $\Delta t_d = t_{d,dm} - t_{d,dd}$: $t_{d,dm}$ là nhiệt độ đồng đặc của dung môi ;
 $t_{d,dd}$ là nhiệt độ bắt đầu đồng đặc của dung dịch.
 k_d là hằng số nghiệm đồng, nó chỉ phụ thuộc bản chất dung môi, ví dụ k_d của nước là 1,86, k_d của benzen là 5,12.
 \mathcal{C}, m, M có ý nghĩa giống công thức (7.4)

Trong hầu hết các trường hợp khi dung dịch loãng đồng đặc, chất rắn thoát ra đầu tiên là của dung môi, nên nồng độ \mathcal{C} tăng dần và *nhiệt độ đồng đặc của dung dịch giảm dần*. Khi đạt đến dung dịch bão hòa thì đồng thời với tinh thể của dung môi còn xuất hiện tinh thể của chất hòa tan. Khối chất rắn gồm tinh thể của dung môi và tinh thể của chất tan gọi là *otecti*. Nhiệt độ ở đó tạo thành otecti là *nhiệt độ otecti* và nồng độ lúc tạo otecti là *nồng độ otecti*.

Ở nhiệt độ $\Delta f_{\text{de}}^{\circ}$ các tinh thể của dung môi và chất tan mới cùng tồn tại, cao hơn nhiệt độ này một trong hai loại tinh thể sẽ tan ra. Trong trường hợp này tinh thể nào có áp suất hơi lớn hơn sẽ tan. Ví dụ, nhiệt độ $\Delta f_{\text{de}}^{\circ}$ của dung dịch NaCl trong nước là $-21,2^{\circ}\text{C}$, ứng với nồng độ $\Delta f_{\text{de}}^{\circ}$ 24,4% NaCl. Nếu trộn tinh thể NaCl với nước đá ở 0°C thì nước đá sẽ tan, quá trình này hấp thụ nhiệt làm cho nhiệt độ của hỗn hợp giảm xuống thấp hơn 0°C . Hiện tượng này được ứng dụng trong thực tế để tạo các hỗn hợp làm lạnh.

Nhiệt độ đông đặc khi tạo $\Delta f_{\text{de}}^{\circ}$ được giữ không đổi cho tới khi toàn khối lỏng chuyển hết thành tinh thể, ứng với bậc tự do bằng 1, nghĩa là lúc này nhiệt độ đông đặc chỉ phụ thuộc áp suất bên ngoài :

$$v = 2 - 0 - 3 + 2 = 1$$

Lưu ý rằng (7.3), (7.4) và (7.5) chỉ dùng cho dung dịch chứa chất không điện li.

Câu hỏi và bài tập

7.1. Phát biểu các định nghĩa : dung dịch, dung dịch bão hòa, dung dịch lỏng, nhiệt hòa tan, áp suất hơi bão hòa của chất lỏng, nhiệt độ sôi của chất lỏng, nhiệt độ đông đặc của chất lỏng.

7.2. Tính bậc tự do của các cân bằng sau đối với chất nguyên chất và đối với dung dịch chứa một chất hòa tan :

$$L \rightleftharpoons H$$

$$L \rightleftharpoons R (\text{tt})$$

Từ các số liệu thu được hãy cho biết các yếu tố ảnh hưởng đến các cân bằng trên.

7.3. Giải thích tại sao áp suất hơi bão hòa của dung dịch chất tan không bay hơi lại nhỏ hơn áp suất hơi bão hòa của dung môi ở cùng một nhiệt độ.

7.4. Hãy cho biết sự khác nhau về nhiệt độ giữa dung môi và dung dịch chứa chất tan không bay hơi và sự khác nhau về nhiệt độ đông đặc giữa dung môi và dung dịch. Giải thích.

7.5. Hãy cho biết $\Delta f_{\text{de}}^{\circ}$, nhiệt độ $\Delta f_{\text{de}}^{\circ}$, nồng độ $\Delta f_{\text{de}}^{\circ}$ là gì ? Khi nào tạo thành $\Delta f_{\text{de}}^{\circ}$?

7.6. Tính nhiệt hòa tan ΔH_{298}^0 của CaCl_2 (tt), biết rằng nhiệt hòa tan của $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (tt) là $16,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ và nhiệt hidrat hóa của CaCl_2 (tt) thành $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (tt) bằng -98 kJ.mol^{-1} .

D.S. $-81,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$

7.7. Áp suất hơi bão hòa của nước là $3159,68 \text{ Pa}$. Tính áp suất hơi bão hòa của dung dịch chứa $1,8\text{g}$ glucozơ ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) trong 504g nước ở cùng nhiệt độ. Cho biết $C = 12$, $H = 1$, $O = 16$

D.S. $3158,55 \text{ Pa}$

7.8. Một dung dịch chứa $17,1\text{g}$ chất tan không bay hơi, không điện li trong 500g nước bắt đầu đông đặc ở $-0,186^\circ\text{C}$. Tính khối lượng mol của chất tan và nhiệt độ bắt đầu sôi của dung dịch.

Đối với nước $k_d = 1,86$ và $k_s = 0,52$

D.S. $M = 342\text{g}$; $t_s^0 (\text{dd}) = 100,052^\circ\text{C}$

7.9. Nhiệt độ sôi của CS_2 là $319,2\text{K}$. Dung dịch chứa $0,217\text{g}$ lưu huỳnh trong $19,31\text{g}$ CS_2 bắt đầu sôi ở $319,304\text{K}$. Hằng số nghiệm sôi của CS_2 là $2,37$. Xác định số nguyên tử lưu huỳnh trong một phân tử khi tan trong CS_2 . Cho biết $S = 32$.

D.S. Phân tử gồm 8 nguyên tử : S_8 .

Chương 8. DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

8.1. TÍNH BẤT THƯỜNG CỦA CÁC DUNG DỊCH AXIT, BAZƠ VÀ MUỐI

Thực nghiệm cho thấy độ giảm áp suất hơi bão hòa $\Delta P'$, độ tăng nhiệt độ sôi $\Delta t_s'$ và độ hạ nhiệt độ đông đặc $\Delta t_d'$ của dung dịch axit, bazơ và muối đều lớn hơn i lần so với tính theo các công thức Raoult, nghĩa là :

$$\frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta t_s'}{\Delta t_s} = \frac{\Delta t_d'}{\Delta t_d} = i > 1 \quad (8.1)$$

Ở đây, i – hệ số Van't Hoff.

Ví dụ, độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch chứa 1g NaCl trong 100g nước tính theo công thức Raoult là :

$$\Delta t_d = k_d \frac{m}{M} = 1,86 \frac{10}{58,5} = 0,318^\circ$$

Nhưng thực nghiệm cho biết $\Delta t_d' = 0,617^\circ$, nghĩa là i gần gấp 2 lần.

Nguyên nhân của hiện tượng này là do các axit, bazơ và muối khi tan trong nước phân li thành các ion làm số phân tử (ion và phân tử không phân li) tăng lên. Chính $\Delta P'$, $\Delta t_s'$ và $\Delta t_d'$ phụ thuộc vào nồng độ các phân tử này. Vì vậy có thể tính i như sau :

$$i = \frac{\text{số phân tử trong dung dịch}}{\text{số phân tử hòa tan}} \quad (8.2)$$

Ví dụ, NaCl trong dung dịch phân li hoàn toàn như sau :

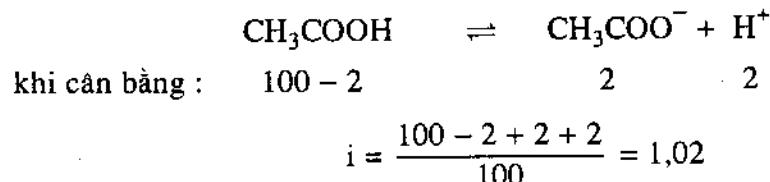


$$i = \frac{2}{1} = 2$$

Vậy $\Delta t_d' = 2\Delta t_d$. Tuy nhiên trong ví dụ trên i đo được gần bằng 2. Nguyên nhân của hiện tượng này là do dung dịch chưa đủ loãng, giữa ion

dương Na^+ và ion âm Cl^- tồn tại lực tĩnh điện ngăn trở phần nào sự chuyển động tự do của các ion. Nếu dung dịch đủ loãng i sẽ tiến tới bằng 2.

Đối với dung dịch chất điện li yếu như dung dịch CH_3COOH , i sẽ nhỏ hơn 2 nhiều, vì số ion được phân li ra rất ít. Ví dụ, trong dung dịch CH_3COOH 0,043M, cứ 100 phân tử hòa tan có 2 phân tử phân li ra ion, nên ta có :



8.2. MỘT SỐ ĐỊNH NGHĨA

- *Chất điện li*

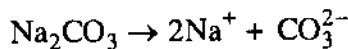
Chất điện li là chất khi tan trong nước nhiều hay ít phân li ra ion. Axit, bazơ và muối là các chất điện li.

- *Chất điện li mạnh*

Chất điện li mạnh là chất khi tan trong nước tất cả các phân tử hòa tan đều phân li ra ion.

Các axit mạnh, các bazơ mạnh và hầu hết các muối là các chất điện li mạnh.

Trong phương trình điện li của chất điện li mạnh người ta dùng một mũi tên chỉ quá trình điện li. Ví dụ :

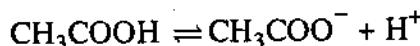


- *Chất điện li yếu*

Chất điện li yếu là chất khi tan trong nước chỉ một phần số phân tử hòa tan phân li ra ion.

Những chất điện li yếu là các axit yếu, bazơ yếu và một số ít muối.

Trong phương trình điện li của chất điện li yếu người ta dùng hai mũi tên ngược chiều nhau thay cho một mũi tên trong trường hợp đối với chất điện li mạnh. Ví dụ :



• Độ điện li

Độ điện li α của một chất điện li là tỉ số số phân tử phân li ra ion (n) và tổng số phân tử hòa tan (n_0) :

$$\alpha = \frac{n}{n_0} \quad (8.3)$$

Vậy độ điện li của chất điện li mạnh bằng 1 ($\alpha = 1$). Độ điện li của chất điện li yếu là $0 < \alpha < 1$.

• Độ điện li biểu kiến

Chất điện li mạnh có $\alpha = 1$. Nhưng bằng thực nghiệm giá trị α do được thường nhỏ hơn 1. Chỉ khi dung dịch rất loãng mới do được $\alpha = 1$. Hiện tượng này được giải thích như sau. Trong dung dịch rất loãng, khoảng cách giữa các ion lớn, nên có thể bỏ qua sự tương tác tĩnh điện giữa các ion. Trong dung dịch đặc các ion gần nhau, nên có sự tương tác tĩnh điện giữa các ion làm giảm sự chuyển động tự do của các ion và được phản ánh ở giá trị α do được.

Như vậy giá trị α do được bằng thực nghiệm của chất điện li mạnh nhỏ hơn 1 không phải là độ điện li thực của nó, nên được gọi là *độ điện li biểu kiến*.

• Mối liên hệ giữa α và i

Nếu gọi n là số phân tử hòa tan, α là độ điện li của nó, q là số ion mà một phân tử phân li ra thì :

αn là số phân tử phân li ra ion,

$\alpha n q$ là số ion được tạo thành,

$n - \alpha n$ là số phân tử không phân li

Từ đó, theo (8.2) ta có :

$$\begin{aligned} i &= \frac{n - \alpha n + \alpha n q}{n} = \alpha(q - 1) + 1 \\ \Rightarrow \quad \alpha &= \frac{i - 1}{q - 1} \end{aligned} \quad (8.4)$$

• Hằng số điện li của chất điện li yếu

Xét sự điện li của chất điện li yếu AB :



Ở trạng thái cân bằng ta có :

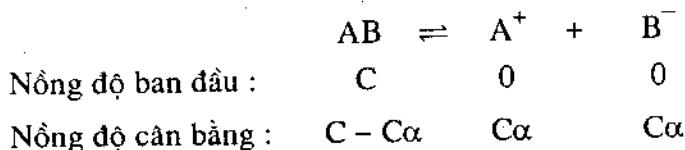
$$K = \left(\frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \right)_{cb} \quad (8.5)$$

Ở đây hằng số cân bằng gọi là hằng số điện li, nó đặc trưng cho khả năng điện li của chất điện li. Giá trị của K càng nhỏ, khả năng điện li ra ion của chất điện li càng yếu. Đối với chất điện li cho sẵn, K chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

$[A^+]$, $[B^-]$ và $[AB]$ – nồng độ mol.l⁻¹ của các ion A^+ , B^- và phân tử AB lúc cân bằng.

- *Mối liên hệ giữa hằng số điện li và độ điện li*

Gọi C là nồng độ mol.l⁻¹ ban đầu của chất điện li yếu AB và α là độ điện li của nó. Theo (8.3) thì C α là nồng độ mol.l⁻¹ của AB phân li ra ion :



$$\begin{aligned} K &= \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha} \\ \Rightarrow K &= \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C \end{aligned} \quad (8.6)$$

Đây là biểu thức của *định luật pha loãng Ostwald*. Từ (8.6) ta thấy nếu nồng độ C giảm thì độ điện li α tăng, vì K là hằng số ở nhiệt độ không đổi.

Nếu $\alpha \leq 0,05$ có thể coi $1 - \alpha \approx 1$. Từ đó :

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

8.3. THUYẾT AXIT – BAZO

- *Thuyết Arrhenius*

Axit là hợp chất chứa hiđro khi tan trong nước phân li ra cation H^+ . Bazơ là hợp chất chứa nhóm OH khi tan trong nước phân li ra anion OH^- .

• *Thuyết Brönsted – Lowry*

Axit là tiểu phân (phân tử, ion) có khả năng nhường proton (H^+).

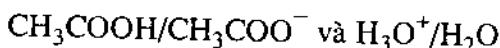
Bazơ là tiểu phân có khả năng nhận proton



A/B là một cặp axit – bazơ liên hợp. Ví dụ :

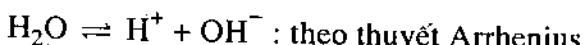


Trong phản ứng trên có hai cặp axit – bazơ liên hợp, đó là



8.4. TÍCH SỐ ION CỦA NƯỚC

Nước điện li rất yếu theo phương trình :



$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} = 3,24 \cdot 10^{-18} \text{ (ở } 25^\circ\text{C)}$$

Vì H_2O điện li rất yếu nên có thể coi $[H_2O]$ không đổi :

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ mol.l}^{-1}$$

Từ đó : $[H_3O^+][OH^-] = K[H_2O]^2$

$$\Rightarrow [H_3O^+][OH^-] = 3,24 \cdot 10^{-18} (55,56)^2 = 1 \cdot 10^{-14}$$

Đặt $K_{H_2O} = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ (8.7)

Vì hằng số cân bằng K chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nên K_{H_2O} là một hằng số ở nhiệt độ xác định và được gọi là *tích số ion của nước*.

Tích số ion của nước không những là hằng số trong nước nguyên chất, nó còn là hằng số trong dung dịch loãng của các chất khác nhau.

Trong nước nguyên chất $[H_3O^+] = [OH^-]$ hay $[H^+] = [OH^-]$ nên ở $25^\circ C$ ta có :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

Vậy môi trường trung tính là môi trường trong đó $[H_3O^+] = [OH^-]$ hay thường nói môi trường trung tính có $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ (ở $25^\circ C$).

Khi hòa tan một axit vào nước nồng độ H_3O^+ tăng lên, đồng thời nồng độ OH^- giảm xuống (cân bằng điện li của H_2O chuyển dịch sang trái) giữ cho tích số ion của nước không đổi, do đó môi trường axit có $[H_3O^+] > [OH^-]$ hay $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$.

Lí luận tương tự cho môi trường kiềm ta có $[H_3O^+] < [OH^-]$ hay $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ ($25^\circ C$).

Để biểu thị độ axit hay độ kiềm của dung dịch người ta thường dùng chỉ số pH thuận lợi hơn :

$$pH = -\lg[H_3O^+] \quad (8.8)$$

Vậy

Môi trường axit : $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ hay $pH < 7$

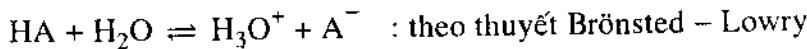
Môi trường trung tính : $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ hay $pH = 7$

Môi trường kiềm : $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ hay $pH > 7$

8.5. HÀNG SỐ ĐIỆN LI AXIT VÀ HÀNG SỐ ĐIỆN LI BAZO

- *Hàng số điện li axit*

Vì sự điện li của axit yếu là phản ứng thuận nghịch, nên có thể áp dụng các định luật của cân bằng hóa học cho nó. Khi một axit yếu HA tan trong nước có cân bằng sau :



Ở trạng thái cân bằng ta có :

$$K_a = \left(\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \right)_{cb} = \left(\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \right)_{cb} \quad (8.9)$$

K_a là *hằng số điện li axit*, đối với axit xác định nó chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

- *Hằng số điện li bazơ*

Một bazơ yếu, chẳng hạn NH_3 , khi tan trong nước xảy ra phản ứng sau :



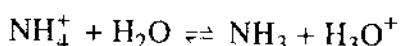
Khi cân bằng :

$$K_b = \left(\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \right)_{cb} \quad (8.10)$$

K_b là *hằng số điện li bazơ*. K_b của bazơ xác định cũng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

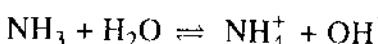
- *Mối liên hệ giữa K_a và K_b của một cặp axit – bazơ liên hợp*

Xét cặp axit – bazơ liên hợp $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$. Trong dung dịch có các cân bằng sau :



$$K_a = \left(\frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \right)_{cb}$$

và



$$K_b = \left(\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \right)_{cb}$$

Nhân K_a và K_b ta có.

$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (ở } 25^\circ\text{C}) \quad (8.11)$$

Từ (8.11) ta thấy rằng nếu K_a của axit càng lớn thì K_b của bazơ liên hợp với axit đó càng nhỏ và ngược lại.

8.6. pH CỦA CÁC DUNG DỊCH

Trong phần này chúng ta chỉ nghiên cứu dung dịch axit một nồng độ, bazơ một nồng độ (theo thuyết Brönsted – Lowry muối có thể là axit hoặc bazơ) và dung dịch của chúng có pH như sau :

$\text{pH} \leq 6,5$ đối với các axit

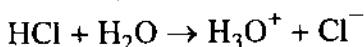
$\text{pH} \geq 7,5$ đối với các bazơ

Giới hạn này cho phép ta bỏ qua nồng độ của H_3O^+ hoặc OH^- do nước điện li ra.

8.6.1. pH của dung dịch axit mạnh một năc

Axit một năc là axit mà một phân tử (hoặc một ion) chỉ có thể nhường một H^+ (theo thuyết Brönsted – Lowry) hoặc chỉ có thể phân li ra một ion H^+ (theo thuyết Arrhenius), chẳng hạn HCl , CH_3COOH , NH_4^+ .

Xét dung dịch axit mạnh HCl nồng độ $C_a \text{ mol.l}^{-1}$, trong dung dịch có phản ứng như sau :



Vì axit mạnh điện li hoàn toàn nên $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a \text{ mol.l}^{-1}$. Vậy :

$$\text{pH} = -\lg C_a$$

8.6.2. pH của dung dịch bazơ mạnh một năc

Bazơ một năc là bazơ mà một phân tử (hoặc một ion) chỉ có thể nhận một H^+ (theo thuyết Brönsted – Lowry) hoặc chỉ có thể phân li ra một ion OH^- , chẳng hạn NH_3 , CH_3COO^- , NaOH .

Xét trường hợp dung dịch một bazơ mạnh NaOH nồng độ $C_b \text{ mol.l}^{-1}$:



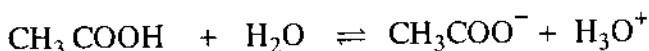
Vì NaOH phân li hoàn toàn nên $[\text{OH}^-] = C_b \text{ mol.l}^{-1}$. Từ đó :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{C_b}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14 + \lg C_b$$

8.6.3. pH của dung dịch axit yếu một năc

Xét dung dịch axit yếu CH_3COOH nồng độ $C_a \text{ mol.l}^{-1}$:



ndbd : C_a 0 0

ndcb : $C_a - x$ x x

(ndbd : nồng độ ban đầu ; ndcb : nồng độ cân bằng).

$$K_a = \frac{X \cdot X}{C_a - x} \Rightarrow x^2 + K_a x - K_a C_a = 0$$

Khi biết K_a và C_a sẽ tìm được $x = [H_3O^+]$ với $0 < x < C_a$.

Nếu x quá nhỏ so với C_a ($x \leq 5\% C_a$) thì có thể coi $C_a - x \approx C_a$. Từ đó :

$$x = \sqrt{K_a C_a}$$

8.6.4. pH của dung dịch bazơ yếu một năc

Xét dung dịch bazơ yếu NH_3 nồng độ $C_b \text{ mol.l}^{-1}$.



ndbd :	C_b			
--------	-------	--	--	--

ndcb :	$C_b - x$		x	
--------	-----------	--	-----	--

$$K_b = \frac{x^2}{C_b - x} \Rightarrow x^2 + K_b x - K_b C_b = 0 \text{ với } 0 < x < C_b$$

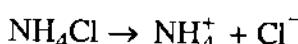
$$\therefore x = [OH^-] \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{x} \Rightarrow pH = 14 + \lg x$$

Nếu $x \leq 5\% C_b$ thì có thể coi $C_b - x \approx C_b$. Từ đó

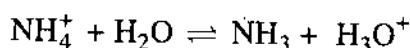
$$x = \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

8.6.5. pH của dung dịch muối

- Xét trường hợp dung dịch NH_4Cl nồng độ $C \text{ mol.l}^{-1}$:



Vì muối điện li hoàn toàn nên $[NH_4^+] = [Cl^-] = C \text{ mol.l}^{-1}$. Ion Cl^- là bazơ liên hợp của axit mạnh HCl , nên tính bazơ cực kì yếu, Cl^- là trung tính trong nước. NH_4^+ là axit liên hợp của bazơ yếu NH_3 , nên nó là một axit yếu :



ndbd :	C			
--------	-----	--	--	--

ndcb :	$C - x$		x	
--------	---------	--	-----	--

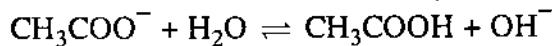
$$K_a = \frac{x^2}{C - x}$$

Cách giải tương tự như một axit yếu đã xét ở trên.

- Xét trường hợp dung dịch NaCH_3COO nồng độ $C \text{ mol.l}^{-1}$:



Sự phân li muối NaCH_3COO là hoàn toàn, nên $[\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C \text{ mol.l}^{-1}$. Ion Na^+ là axit liên hợp của bazơ mạnh, nên tính axit của nó cực kì yếu, ion Na^+ là trung tính trong nước. Ion CH_3COO^- là bazơ liên hợp của axit yếu CH_3COOH , nó là bazơ yếu:



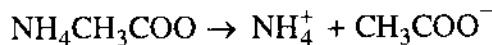
ndbd :	C	0	0
--------	---	---	---

ndcb :	$\text{C} - x$	x	x
--------	----------------	-----	-----

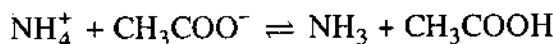
$$K_b = \frac{x^2}{C - x}$$

Cách giải tương tự như bazơ yếu đã xét ở trên.

- Xét trường hợp dung dịch $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ nồng độ $C \text{ mol.l}^{-1}$.



Sự phân li $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ là hoàn toàn, nên $[\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C \text{ mol.l}^{-1}$. NH_4^+ là axit yếu, CH_3COO^- là bazơ yếu, phản ứng chính trong dung dịch là:



ndbd :	C	0	0
--------	---	---	---

ndcb :	$\text{C} - x$	$\text{C} - x$	x	x
--------	----------------	----------------	-----	-----

Vậy khi cân bằng $[\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \text{C} - x$ và $[\text{NH}_3] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = x$. Ta đã biết hằng số điện li axit K_{a_1} của CH_3COOH là:

$$K_{a_1} = \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right)_{\text{cb}}$$

và hằng số điện li axit K_{a_2} của NH_4^+ là:

$$K_{a_2} = \left(\frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \right)_{\text{cb}}$$

$$\begin{aligned} K_{a_1} \cdot K_{a_2} &= [H_3O^+]^2 \\ \Rightarrow [H_3O^+] &= \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \\ \Rightarrow pH &= \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2}). \end{aligned}$$

8.7. TÍCH SỐ TAN CỦA CHẤT ĐIỆN LI ÍT TAN

8.7.1. Định nghĩa

Trong dung dịch bão hòa của chất điện li ít tan tồn tại cân bằng giữa phản chất rắn không tan và các ion của nó trong dung dịch. Ví dụ :



Hằng số cân bằng K của phản ứng này là :

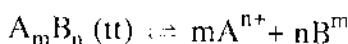
$$K = [Ag^+]_{cb}[Cl^-]_{cb}$$

Trong trường hợp này K đặc trưng cho độ hòa tan của chất điện li ít tan và được gọi là *tích số tan*. Ta kí hiệu tích số tan bằng K_s :

$$K_s = [Ag^+]_{cb}[Cl^-]_{cb}$$

Vậy *tích số tan của chất điện li ít tan là hằng số cân bằng của phản ứng giữa phản chất rắn không tan của chất đó và các ion của nó trong dung dịch.*

Ví dụ tổng quát :



$$K_s = [A^{n+}]_{cb}^m[B^{m-}]_{cb}^n$$

Ở đây $[A^{n+}]$ và $[B^{m-}]$ – nồng độ mol.L⁻¹ của các ion A^{n+} và B^{m-} lúc cân bằng. K_s của chất điện li xác định chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

8.7.2. Điều kiện kết tủa và hòa tan kết tủa chất điện li ít tan

Xét dung dịch bão hòa $Mg(OH)_2$:



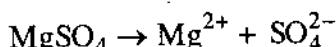
$$K_s = [Mg^{2+}]_{cb}[OH^-]_{cb}^2 = \text{const ở nhiệt độ nghiên cứu.}$$

Nếu có một dung dịch nào đó mà tích số $[Mg^{2+}]_o \cdot [OH^-]^2_o > K_s$ sẽ tạo kết tủa $Mg(OH)_2$. Ví dụ :

Trộn lẫn hai thể tích bằng nhau của hai dung dịch $MgSO_4$ 0,02M và $NaOH$ 0,04M. Hỏi có kết tủa $Mg(OH)_2$ không, biết rằng K_s của $Mg(OH)_2$ là $5 \cdot 10^{-12}$?

Giải :

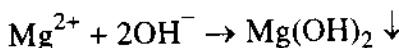
$MgSO_4$ và $NaOH$ đều là các chất điện li mạnh, chúng phân li hoàn toàn trong dung dịch :



Do đó trước khi trộn $[Mg^{2+}] = 0,02 M$ và $[OH^-] = 0,04M$. Sau khi trộn thể tích dung dịch tạo thành tăng gấp đôi, nên nồng độ mỗi ion giảm xuống một nửa :

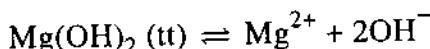
$$[Mg^{2+}]_o [OH^-]^2_o = (0,01)(0,02)^2 = 4 \cdot 10^{-6} > 5 \cdot 10^{-12}$$

Vậy có kết tủa $Mg(OH)_2$:



Vậy điều kiện kết tủa chất điện li ít tan từ dung dịch là tích số nồng độ các ion của nó, mỗi nồng độ với số mũ thích hợp, phải lớn hơn tích số tan.

Từ việc khảo sát ở trên ta suy ra rằng, muốn hòa tan một chất điện li ít tan phải làm cho tích số nồng độ các ion của nó, mỗi nồng độ với số mũ thích hợp, nhỏ hơn tích số tan. Ví dụ, xét dung dịch bão hòa $Mg(OH)_2$.



Nếu hòa tan HCl vào dung dịch này thì các ion H^+ của HCl sẽ phản ứng với các ion OH^- tạo thành các phân tử H_2O là chất điện li rất yếu, làm cho nồng độ OH^- giảm xuống, nghĩa là làm cho tích số $[Mg^{2+}][OH^-]^2$ nhỏ hơn tích số tan của $Mg(OH)_2$ và $Mg(OH)_2$ sẽ hòa tan nếu lượng HCl đủ. Quá trình hòa tan của $Mg(OH)_2$ trong trường hợp này chính là do sự chuyển dịch cân bằng từ trái sang phải khi nồng độ OH^- giảm xuống.

8.7.3. Mối liên hệ giữa tích số tan và độ hòa tan

Nếu độ hòa tan của AgCl trong nước ở một nhiệt độ nào đó là $s \text{ mol.l}^{-1}$ thì nồng độ Ag^+ và Cl^- nằm cân bằng với AgCl (tt) cũng là $s \text{ mol.l}^{-1}$. Từ đó :

$$K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{cb}}[\text{Cl}^-]_{\text{cb}} = s.s = s^2$$
$$\Rightarrow s = \sqrt{K_s}$$

Mối liên hệ giữa s và K_s là không giống nhau đối với mọi trường hợp. Ví dụ, độ hòa tan của CaF_2 (tt) trong nước là $s \text{ mol.l}^{-1}$ thì nồng độ của ion Ca^{2+} là $s \text{ mol.l}^{-1}$, của F^- là $2s \text{ mol.l}^{-1}$. Do đó :

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{cb}}[\text{F}^-]_{\text{cb}}^2 = s(2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

Câu hỏi và bài tập

- 8.1. Cho biết các định nghĩa sau : chất điện li ; chất điện li mạnh ; chất điện li yếu ; độ điện li ; hằng số điện li ; hằng số điện li axit ; hằng số điện li bazơ ; tích số ion của nước ; pH ; các môi trường axit, trung tính, kiềm ; axit – bazơ theo thuyết Arrhenius và theo thuyết Brönsted – Lowry ; cặp axit – bazơ liên hợp ; tích số tan.
- 8.2. Kể một số tính chất bất thường của dung dịch chất điện li so với dung dịch chất không điện li. Giải thích.
- 8.3. Độ điện li biểu kiến là gì ? Nó khác độ điện li thực ở chỗ nào ? Giải thích nguyên nhân của sự khác nhau này.
- 8.4. Tại sao khi pha loãng dung dịch của chất điện li yếu thì độ điện li tăng và dần tiến tới bằng 1.
- 8.5. Điều kiện kết tủa và hòa tan kết tủa chất điện li ít tan là gì ? Cho ví dụ.
- 8.6. Hãy cho biết môi trường của ba dung dịch sau : NaOCl , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, KCl . Giải thích.
- 8.7. Dung dịch chứa 2,21g CaCl_2 trong 100g nước ở 298K có áp suất hơi bao hòa là 2319,8 Pa. Áp suất hơi của nước nguyên chất ở cùng nhiệt độ là 2338,5 Pa. Tính độ điện li biểu kiến của CaCl_2 trong dung dịch.
 $\text{Ca} = 40$; $\text{Cl} = 35,5$; $\text{H} = 1$; $\text{O} = 16$
D.S. $\alpha = 0,615$.

8.8. Nhiệt độ bắt đầu đông đặc của dung dịch chứa 7,308g NaCl trong 250g nước là $-1,66^{\circ}\text{C}$. Tính độ điện li biểu kiến của NaCl và nhiệt độ sôi của dung dịch này.

$$K_d(\text{H}_2\text{O}) = 1,86; K_s(\text{H}_2\text{O}) = 0,52; \text{Na} = 23; \text{Cl} = 35,5$$

$$\text{Đ.S. } \alpha = 0,786; t_s = 100,465^{\circ}\text{C}.$$

8.9. Tính pH của các dung dịch sau :

a) 8g NaOH trong 1 lít dung dịch

b) CH_3COOH 0,1M, $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$

c) CH_3COOH 10^{-4} M.

d) NaCH_3COO 10^{-2} M.

e) NH_4NO_2 10^{-2} M, $K_a(\text{NH}_4^+) = 5,56 \cdot 10^{-10}$; $K_b(\text{NO}_2^-) = 2 \cdot 10^{-11}$

Đ.S. a) 13,3 ; b) 2,88 ;

c) 4,48 ; d) 8,38 ; e) 6,28.

8.10. Tính pH của dung dịch chứa đồng thời CH_3COOH 0,1M và HCl 10^{-3} M.

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

Đ.S. 3,04.

8.11. Tính độ điện li và pH của dung dịch HCOOH 1M và của dung dịch HCOOH 10^{-2} M. So sánh độ điện li của HCOOH ở hai dung dịch. Giải thích.

$$K_a(\text{HCOOH}) = 1,7 \cdot 10^{-4}$$

Đ.S. a) dd HCOOH 1M : $\alpha = 1,3 \cdot 10^{-2}$; pH = 1,89.

b) dd HCOOH 10^{-2} M : $\alpha = 0,122$; pH = 2,91.

8.12. Có tạo thành kết tủa $\text{Mg}(\text{OH})_2$ không khi :

a) Trộn 100 ml dung dịch $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $1,5 \cdot 10^{-3}$ M với 50 ml dung dịch NaOH $3 \cdot 10^{-5}$ M

b) Trộn hai thể tích bằng nhau của hai dung dịch $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $2 \cdot 10^{-3}$ M và NH_3 $4 \cdot 10^{-3}$ M.

$$K_s[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 10^{-11}; K_b(\text{NH}_3) = 1,80 \cdot 10^{-5}$$

Đ.S. a) $[\text{Mg}^{2+}]_o [\text{OH}^-]^2_o = 10^{-13} < K_s$: không tạo kết tủa

b) $[\text{Mg}^{2+}]_o [\text{OH}^-]^2_o = 3,28 \cdot 10^{-11} > K_s$: có kết tủa.

8.13. Tính độ hòa tan mol.l^{-1} của BaSO_4 trong :

a) nước nguyên chất.

b) dung dịch BaCl_2 10^{-2}M .

$$K_s(\text{BaSO}_4) = 10^{-10}$$

D.S. a) 10^{-5}M ; b) 10^{-8}M .

8.14. Độ hòa tan của $\text{Mg}(\text{OH})_2$ trong nước nguyên chất ở 25°C và 100°C lần lượt là $8,99 \cdot 10^{-3}\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ và $4,002 \cdot 10^{-2}\text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.

a) Tính tích số tan của $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ở hai nhiệt độ trên.

b) Tính pH của dung dịch bão hòa $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ở 25°C .

c) Tính ΔH° của phản ứng hòa tan $\text{Mg}(\text{OH})_2$, coi ΔH° là hằng số trong khoảng nhiệt độ xét.

d) Tính ΔG° và ΔS° của phản ứng hòa tan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ở 25°C .

$\text{Mg} = 24$; $\text{O} = 16$; $\text{H} = 1$

D.S. a) $1,49 \cdot 10^{-11}$ (25°C); $1,31 \cdot 10^{-9}$ (100°C).

b) 10,49.

c) +55157J.

d) $\Delta G^\circ = 61765\text{J}$; $\Delta S^\circ = -22,17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Chương 9. ĐỘNG HÓA HỌC

Các nguyên lí của nhiệt động hóa học cho phép ta dự đoán chiều của các phản ứng hóa học và giới hạn của chúng, nhưng không cho biết tốc độ của các phản ứng. Lĩnh vực hóa học nghiên cứu tốc độ phản ứng là động hóa học.

9.1. KHÁI NIỆM VỀ TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Xét phản ứng trong *hệ đồng thể* với phương trình tổng quát sau :

Các chất phản ứng → Các sản phẩm

Trong quá trình xảy ra phản ứng, nồng độ các chất phản ứng giảm dần, đồng thời nồng độ các sản phẩm tăng dần. Phản ứng xảy ra càng nhanh thì trong một đơn vị thời gian nồng độ các chất phản ứng giảm xuống và nồng độ các sản phẩm tăng lên càng nhiều. Như vậy, có thể dùng độ biến thiên nồng độ của một chất bất kì trong phản ứng theo thời gian làm thước đo tốc độ phản ứng.

Tốc độ phản ứng là đại lượng đặc trưng cho độ biến thiên nồng độ của một trong các chất phản ứng hoặc sản phẩm phản ứng trong một đơn vị thời gian.

Thông thường nồng độ được tính bằng mol.l^{-1} , còn đơn vị thời gian có thể là giây (s), phút (ph), giờ (h)...

Tốc độ phản ứng được xác định bằng thực nghiệm.

Cần phân biệt tốc độ trung bình và tốc độ tức thời của phản ứng.

Xét phản ứng : $A \rightarrow B$

Ở thời điểm t_1 , nồng độ chất A là $C_1 \text{ mol.l}^{-1}$. Ở thời điểm t_2 nồng độ chất A là $C_2 \text{ mol.l}^{-1}$. Tốc độ trung bình của phản ứng trong khoảng thời gian từ t_1 đến t_2 là :

$$\bar{v} = \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1} = - \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (9.1a)$$

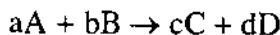
Nếu tính tốc độ theo sản phẩm B thì :

$$\bar{v} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = + \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (9.1b)$$

Tốc độ trung bình chỉ là đại lượng gần đúng trong khoảng thời gian xét. Một cách chính xác phải xác định tốc độ tức thời (v) :

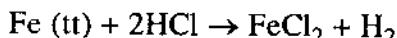
$$v = \pm \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{dC}{dt}$$

Trong trường hợp các hệ số tỉ lượng các chất trong phản ứng khác nhau thì khi tính tốc độ phản ứng phải kể đến các hệ số đó. Ví dụ :



$$v = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = + \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = + \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Đối với phản ứng trong *hệ đồng thể*. Ví dụ, phản ứng :



Phản ứng này chỉ xảy ra trên bề mặt chất rắn, vì ở đó hai chất phản ứng mới tiếp xúc với nhau. Trong trường hợp này có thể định nghĩa tốc độ phản ứng dựa vào *sự biến thiên lượng chất rắn trong một đơn vị thời gian trên một đơn vị diện tích bề mặt*.

9.2. ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

- *Phản ứng trong hệ đồng thể*

Xét phản ứng : $aA + bB \rightarrow C$

Bằng thực nghiệm người ta thấy rằng trong đa số trường hợp tốc độ phản ứng được tính theo phương trình :

$$v = k[A]^p[B]^q \quad (9.3)$$

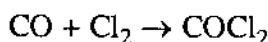
Ở đây $[A]$ và $[B]$ – nồng độ mol.l^{-1} của chất A và chất B lúc tính tốc độ ;

p và q – bậc riêng phần của chất A và chất B, thường thì p khác a và q khác b, rất ít trường hợp p bằng a và q bằng b, p và q có thể là số nguyên phân số hoặc số không và chỉ được xác định bằng thực nghiệm.

p + q – bậc toàn phần của phản ứng ;

k – hằng số tốc độ, đối với phản ứng xác định k chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và sự có mặt chất xúc tác.

Ví dụ :



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

Từ phương trình tính tốc độ phản ứng ta thấy rằng nồng độ chất phản ứng càng lớn thì tốc độ phản ứng càng lớn.

- *Phản ứng trong hệ dị thể*

Trong hệ dị thể, tốc độ phản ứng ngoài sự phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng còn phụ thuộc vào diện tích tiếp xúc giữa các chất phản ứng. Diện tích tiếp xúc càng lớn thì tốc độ phản ứng càng lớn.

9.3. BẬC PHẢN ỨNG, PHÂN TỬ SỐ VÀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

Từ phương trình (9.3) ta thấy rằng tổng số $p + q$ là bậc toàn phần của phản ứng hay gọi tắt là bậc phản ứng. Nếu :

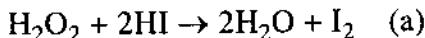
$p + q = 1$: phản ứng bậc một

$p + q = 2$: phản ứng bậc hai

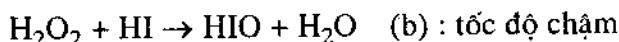
$p + q = 3$: phản ứng bậc ba

Ngoài ra còn gặp phản ứng bậc phân số và bậc không.

Các giá trị p và q thường không trùng với các hệ số hợp thức của các chất phản ứng trong phương trình phản ứng, bởi vì phản ứng hóa học mà chúng ta thường viết chung là phản ứng tổng cộng của nhiều giai đoạn trung gian. Mỗi giai đoạn trung gian gọi là một *giai đoạn cơ bản*. Tốc độ của giai đoạn cơ bản nào xảy ra chậm nhất sẽ quyết định tốc độ của cả quá trình phản ứng. Ví dụ :



Phản ứng này là tổng của hai giai đoạn cơ bản sau :



Từ đó tốc độ của phản ứng (a) được quyết định bởi tốc độ của giai đoạn chậm (b) :

$$v = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HI}]$$

Trong trường hợp này các giá trị p và q trùng với các hệ số của H_2O_2 và HI trong phương trình của giai đoạn b. Vậy bậc riêng phần của H_2O_2 và HI đối với phản ứng (a) đều là 1 và bậc toàn phần của phản ứng (a) là 2.

Bằng thực nghiệm người ta xác định được phương trình tốc độ của phản ứng, từ đó đề xuất các giai đoạn cơ bản của phản ứng, nghĩa là đề xuất *cơ chế của phản ứng*.

Số các phân tử tham gia vào một giai đoạn cơ bản được gọi là *phân tử số phản ứng* của giai đoạn đó. Ví dụ các giai đoạn (b) và (c) ở trên đều có phân tử số phản ứng bằng 2. Phân tử số của giai đoạn chậm nhất (b) xác định bậc toàn phần của phản ứng (a).

9.4. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

9.4.1. Quy tắc Van't Hoff

Bằng thực nghiệm Van't Hoff nhận thấy rằng, cứ tăng nhiệt độ của phản ứng thêm 10°C , thì tốc độ phản ứng tăng lên khoảng từ 2 đến 4 lần.

Con số chỉ số lần tăng lên của tốc độ phản ứng khi nhiệt độ tăng thêm 10°C gọi là *hệ số nhiệt độ của phản ứng* và được kí hiệu là γ :

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma$$

Nếu tăng nhiệt độ của phản ứng từ T_1 lên T_2 thì ta có :

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}} \quad (9.4)$$

Quy tắc này chỉ gần đúng trong khoảng nhiệt độ không cao.

9.4.2. Định luật bán kính nghiệm của Arrhenius

Dựa vào các kết quả thực nghiệm và lí thuyết, Arrhenius đã đưa ra phương trình ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng như sau :

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln C \quad (9.5)$$

C – hằng số đặc trưng cho mỗi phản ứng ;

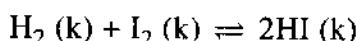
R – hằng số khí lí tưởng, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;

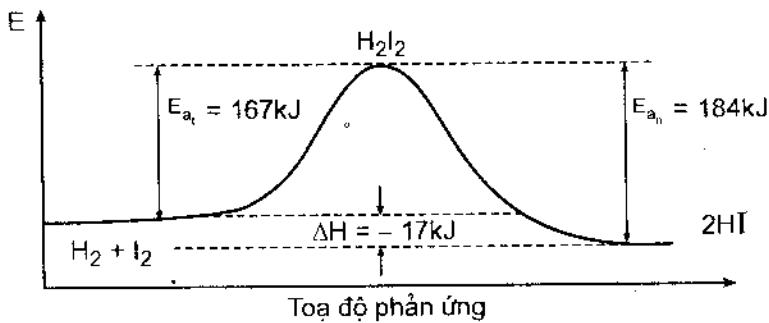
T – nhiệt độ tuyệt đối, K ;

E_a – năng lượng hoạt hóa của phản ứng, J.mol^{-1} .

Năng lượng hoạt hóa E_a của phản ứng là hàng rào năng lượng mà các chất phản ứng phải vượt qua để tạo thành các sản phẩm.

Ta có thể thấy rõ ý nghĩa của E_a qua giản đồ năng lượng của phản ứng sau (hình 9.1) :





Hình 9.1. Giản đồ năng lượng của phản ứng ở 600 – 1000K

Trên hình 9.1 E_{a_t} là năng lượng hoạt hóa của phản ứng thuận, E_{a_n} là năng lượng hoạt hóa của phản ứng nghịch. Hiệu số $E_{a_t} - E_{a_n} = \Delta H$ của phản ứng thuận.

Đối với phản ứng xác định E_a là hằng số (khi có mặt chất xúc tác tốc độ của phản ứng tăng, nên hằng số này giảm xuống) do đó có thể viết :

$$\ln k_{T_2} = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln C$$

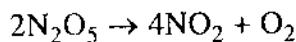
$$\ln k_{T_1} = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln C$$

Trừ hai phương trình cho nhau ta có :

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (9.6)$$

Lưu ý rằng : $\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}}$

Vậy nếu biết k hoặc v ở hai nhiệt độ có thể tính được E_a . Ví dụ :



$k_{298} = 1,72 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_{328} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. E_a tính được bằng $102262 \text{ J.mol}^{-1}$.

Có thể xác định E_a chính xác hơn bằng đồ thị $\ln k - \frac{1}{T}$ ở một số nhiệt độ, khi đó độ dốc của đường cong này là $\tan \alpha = -\frac{E_a}{R}$.

9.5. ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT XÚC TÁC

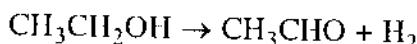
Chất xúc tác là chất làm tăng tốc độ phản ứng và còn lại sau khi kết thúc phản ứng.

Khi chất xúc tác cùng pha với chất phản ứng và sản phẩm phản ứng thì sự xúc tác là *dòng thể*, khi chất xúc tác khác pha với chất phản ứng thì sự xúc tác là *dị thể*.

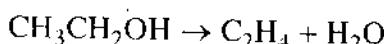
Sự xúc tác có một số đặc điểm sau :

- *Tính chọn lọc.* Khi nhiều phản ứng xảy ra song song từ cùng những chất ban đầu, có thể nhờ chất xúc tác thích hợp mà tăng tốc độ cho một trong những phản ứng đó.

Ví dụ, etanol được đun nóng khi có mặt chất xúc tác Pt hoặc Cu tạo ra etanal :



Nhưng khi có mặt chất xúc tác Al_2O_3 cho ta etilen :



- Chất xúc tác làm xúc tác cho phản ứng thuận thì cũng làm xúc tác cho phản ứng nghịch. Nó làm tăng tốc độ phản ứng thuận bao nhiêu lần thì cũng làm tăng tốc độ phản ứng nghịch bấy nhiêu lần, do đó chất xúc tác làm cho cân bằng đạt được nhanh chóng hơn.

- Chất xúc làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng. Từ phương trình Arrhenius ta có :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Khi có mặt chất xúc tác : } \ln k' = - \frac{E_a'}{RT} + \ln C \\ \text{Khi vắng mặt chất xúc tác : } \ln k = - \frac{E_a}{RT} + \ln C \end{array} \right\} E_a' < E_a$$

Trừ hai phương trình cho nhau :

$$\ln \frac{k'}{k} = \ln \frac{v'}{v} = \frac{E_a - E_a'}{RT} \quad (9.7)$$

Sự xúc tác có ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp hóa học, đặc biệt là xúc tác dị thể. Chẳng hạn, sự oxi hóa SO_2 thành SO_3 trong sản xuất H_2SO_4 người ta dùng chất xúc tác rắn V_2O_5 ; sự tổng hợp NH_3 từ N_2 và H_2 có mặt chất xúc tác sắt; sự oxi hóa NH_3 thành NO trong sản xuất HNO_3 với chất xúc tác Pt.

Sự xúc tác trong hệ sinh hóa có vai trò rất to lớn. Đa số các phản ứng xảy ra trong hệ tiêu hóa, trong máu và trong các tế bào của động vật và người có sự xúc tác của men (enzim).

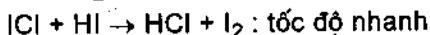
Câu hỏi và bài tập

9.1. Định nghĩa tốc độ phản ứng. Phân biệt tốc độ trung bình và tốc độ tức thời của phản ứng.

9.2. Bậc phản ứng, phân tử số của phản ứng là gì ? Hãy viết phương trình tốc độ của phản ứng sau :

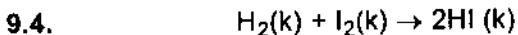


Bằng thực nghiệm đã xác định được cơ chế của nó như sau :



Từ đó hãy cho biết bậc phản ứng và phân tử số phản ứng.

9.3. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng là gì ? Có cách nào làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng không ? Công thức liên hệ giữa ΔH của phản ứng và các năng lượng hoạt hóa của phản ứng thuận, phản ứng nghịch như thế nào ?



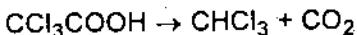
a) Viết phương trình tính tốc độ của phản ứng, biết rằng nếu tăng nồng độ của H_2 hoặc I_2 lên hai lần thì tốc độ ban đầu của phản ứng đều tăng lên hai lần.

b) Tính tốc độ ban đầu v_0 và tốc độ sau 20 giây v của phản ứng, biết rằng lúc đầu có 2,5 mol H_2 và 2,5 mol I_2 trong bình dung tích 10 lít. Sau 20 giây tạo thành 0,2 mol HI . Hằng số tốc độ k của phản ứng là $8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$.

D.S. a) $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$;

b) $v_0 = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $v = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

9.5.

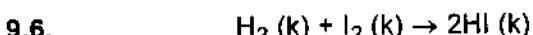


$$k_{317} = 2,19 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}; k_{373} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

a) Bậc của phản ứng bằng mấy (suy ra từ đơn vị của k) ?

b) Tính hệ số nhiệt độ và năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

D.S. a) Bậc một ; b) $\gamma = 4,73$, $E_a = 152796 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.



Khi không có mặt chất xúc tác $E_a = 167 \text{ kJ}$, khi có mặt Pt làm xúc tác $E_a = 59 \text{ kJ}$. Hồi tốc độ phản ứng tăng lên bao nhiêu lần khi có mặt chất xúc tác so với khi vắng mặt nó ở nhiệt độ 600 K ?

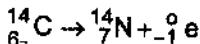
D.S. $2,5 \cdot 10^9$ lần.

9.7. a) Sự phân rã phóng xạ là phản ứng bậc nhất :

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

Hãy thiết lập phương trình liên hệ giữa hằng số tốc độ k, thời gian phản ứng t và nồng độ chất phản ứng.

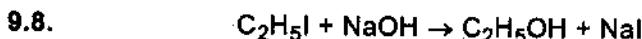
b) Cacbon 14 phân rã phóng xạ theo phản ứng sau :



Thời gian bán rã (thời gian để một nửa lượng chất phóng xạ bị phân rã) là 5730 năm. Hãy tính tuổi của mẫu gỗ khảo cổ có độ phóng xạ bằng 72% độ phóng xạ của mẫu gỗ hiện tại.

D.S. a) $\ln \frac{C}{C_0} = kt$ (C_0 – số mol cacbon lúc đầu, C – số mol cacbon còn lại ở thời điểm t). Khi $C = \frac{1}{2}C_0$ thì thời gian bán rã $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.

$$\begin{aligned} b) \text{ Từ } t_{1/2} &= \frac{\ln 2}{k} \text{ và } \ln \frac{C}{C_0} = kt \Rightarrow t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{C_0}{C} \\ &\Rightarrow t = \frac{5730}{\ln 2} \ln \frac{1}{0,72} = 2716 \text{ năm.} \end{aligned}$$



Nồng độ ban đầu của hai chất phản ứng bằng nhau. Phản ứng là bậc hai

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2$$

a) Thiết lập phương trình liên hệ giữa hằng số tốc độ k, thời gian phản ứng t và nồng độ các chất phản ứng.

b) Để một nửa lượng ban đầu các chất phản ứng chuyển thành sản phẩm ở nhiệt độ 32°C cần 906 phút. Hỏi ở nhiệt độ 60°C cần bao nhiêu phút, biết rằng hệ số nhiệt độ của phản ứng là 2,83 ?

c) Tính các hằng số tốc độ k ở 32°C và 60°C , biết rằng nồng độ ban đầu đều là 0,05 M.

D.S. a) $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$. Ở đây C_0 – nồng độ ban đầu, C – nồng độ ở thời điểm t.

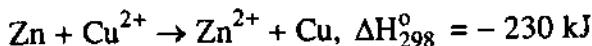
$$b) v = \frac{1}{t} \Rightarrow \frac{1}{t_2} = \frac{1}{t_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = \frac{1}{906} \gamma^{2,8} \Rightarrow t_2 = 49 \text{ phút.}$$

$$c) \text{ Khi } C = \frac{1}{2}C_0 \Rightarrow k = \frac{1}{tC_0} \Rightarrow k_{305} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ ph}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}; \\ k_{333} = 4,08 \cdot 10^{-1} \text{ ph}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}.$$

Chương 10. CHIỀU PHẢN ỨNG OXI HÓA – KHỦ VÀ CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN HÓA

10.1 PHẢN ỨNG OXI HÓA – KHỦ VÀ NGUYỄN TẮC BIẾN HÓA NĂNG THÀNH ĐIỆN NĂNG. PIN ĐIỆN HÓA.

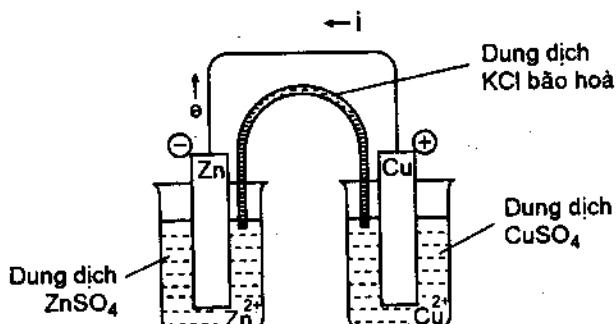
Xét phản ứng oxi hóa – khử sau đây xảy ra trong dung dịch nước :



Trong phản ứng này chất khử Zn tiếp xúc trực tiếp với chất oxi hóa Cu^{2+} , nên các electron chuyển trực tiếp từ chất khử sang chất oxi hóa và năng lượng của phản ứng hóa học tỏa ra dưới dạng nhiệt.

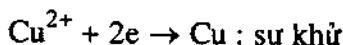
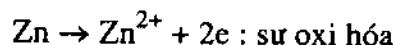
Nếu ta thực hiện sự oxi hóa Zn và sự khử Cu^{2+} ở hai nơi khác nhau và cho các electron chuyển từ Zn sang Cu^{2+} nhờ một dây dẫn điện thì sẽ tạo được một dòng electron liên tục, khi đó phần lớn năng lượng của phản ứng sẽ chuyển thành điện năng. Đó là quá trình xảy ra trong các pin điện hóa.

Pin kẽm – đồng được tạo bởi Daniel gồm một thanh kẽm nhúng trong dung dịch ZnSO_4 (diện cực kẽm) và một thanh đồng nhúng trong dung dịch CuSO_4 (diện cực đồng). Hai thanh kim loại được nối với nhau bằng một dây dẫn điện. Để tạo mạch kín cần nối hai dung dịch bằng một cầu nối chứa dung dịch chất điện li (chẳng hạn dung dịch KCl bão hòa). Khi đó các electron sẽ chuyển từ điện cực kẽm sang điện cực đồng theo dây dẫn điện tạo nên dòng điện (hình 10.1).



Hình 10.1. Sơ đồ pin kẽm – đồng

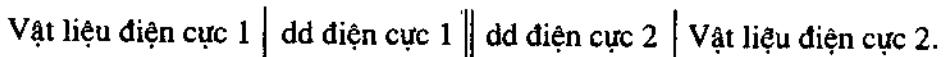
Trong quá trình hoạt động của pin xảy ra sự oxi hóa kẽm, nên thanh kẽm bị mòn dần, đồng thời xảy ra sự khử các ion Cu^{2+} , nên đồng kim loại tích tụ lại trên thanh đồng :



Theo định nghĩa, điện cực thực hiện sự oxi hóa được gọi là anot, điện cực thực hiện sự khử được gọi là catot.

Trong pin điện hóa các electron chuyển từ anot sang catot theo dây dẫn điện, còn chiều dòng điện theo quy ước là chiều ngược với chiều electron.

Một pin điện hóa được kí hiệu như sau :



Ví dụ, đối với pin Daniel :

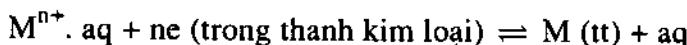


Như ta đã biết để có dòng điện trong pin phải tồn tại một hiệu số điện thế giữa hai điện cực. Nguyên nhân nào xuất hiện hiệu số điện thế này, sẽ được nghiên cứu ở các phần sau đây.

10.2. CÁC LOẠI ĐIỆN CỰC

10.2.1. Điện cực kim loại

Khi nhúng một thanh kim loại M vào nước thì do tác dụng của các phân tử có cực của nước, các ion kim loại M^{n+} bị tách ra khỏi bề mặt kim loại tạo thành các ion kim loại hiđrat, còn các electron ở lại trong thanh kim loại. Kết quả là thanh kim loại tích điện âm, còn dung dịch tích điện dương. Nhưng quá trình này bị ngừng ngay vì điện tích trong thanh kim loại là âm do dư các electron và trong nước là dương do có các ion dương kim loại hiđrat, tạo nên cân bằng động sau :



Bây giờ nếu ta hòa tan một lượng muối chứa các ion M^{n+} vào nước, thì cân bằng trên sẽ chuyển dịch sang bên phải, nghĩa là một số ion M^{n+}

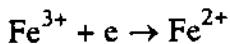
trở lại vào thanh kim loại. Tùy theo nồng độ M^{n+} lớn hay nhỏ mà thanh kim loại tích điện dương hay âm, còn điện tích trong dung dịch thì ngược lại.

Vậy khi nhúng một thanh kim loại M vào dung dịch muối chứa các ion M^{n+} của nó thì ở ranh giới giữa kim loại và dung dịch tồn tại một lớp điện tích kép (hình 10.2) và do đó sinh ra một hiệu số điện thế giữa kim loại và dung dịch, gọi là *thế điện cực*.

Giá trị của thế điện cực này phụ thuộc vào bản chất của kim loại và dung môi, nồng độ của ion M^{n+} và nhiệt độ. Trong chương này chỉ xét *thế điện cực trong dung môi là nước*.

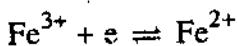
10.2.2. Điện cực oxi hóa – khử

Điện cực oxi hóa – khử là điện cực gồm một kim loại trơ nhúng trong dung dịch chứa một cặp oxi hóa – khử. Kim loại trơ là kim loại mà ion của nó không chuyển vào dung dịch, thường dùng platin hoặc vàng. Ví dụ, platin nhúng trong dung dịch chứa cặp oxi hóa – khử Fe^{3+}/Fe^{2+} (có thể dùng các muối $FeCl_3$ và $FeCl_2$). Ion Fe^{3+} có thể lấy electron của platin chuyển thành ion Fe^{2+} :



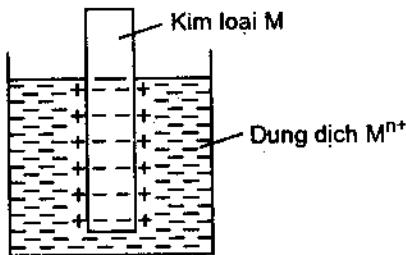
Khi đó thanh platin sẽ tích điện dương, còn dung dịch sẽ tích điện âm vì dư các ion Cl^- .

Điện tích dương trên platin sẽ ngăn cản không cho các ion Fe^{3+} tiếp tục lấy electron. Mặt khác platin lại có thể lấy electron của ion Fe^{2+} . Kết quả là tồn tại cân bằng động sau :



Vậy ở ranh giới giữa kim loại và dung dịch cũng tồn tại một lớp điện tích kép và sinh ra một hiệu số điện thế tương tự như điện cực kim loại.

Thế điện cực của điện cực loại này phụ thuộc vào bản chất của cặp oxi hóa – khử, vào tỉ số nồng độ của dạng oxi hóa và dạng khử và vào nhiệt độ.

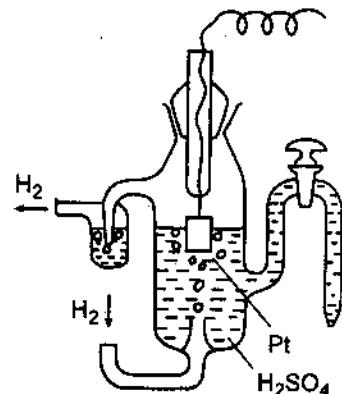
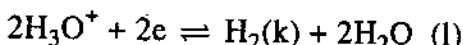


Hình 10.2. Lớp điện tích kép ở ranh giới kim loại và dung dịch

10.2.3. Điện cực hidro chuẩn

Giá trị tuyệt đối của hiệu số điện thế sinh ra giữa kim loại làm điện cực và dung dịch điện cực không thể xác định được, nên phải quy ước lấy một điện cực nào đó làm chuẩn và gán cho nó một giá trị hiệu số điện thế để so sánh với các điện cực khác.

Điện cực được chọn làm chuẩn là điện cực hidro chuẩn. Đây là loại điện cực oxi hóa – khử gồm dây platin phủ muội platin có khả năng hấp phụ tốt hidro (dạng khử), được nhúng trong dung dịch H_2SO_4 là dung dịch chứa dạng oxi hóa H_3O^+ (hình 10.3). Khi đó tồn tại cân bằng sau :



Hình 10.3. Điện cực hidro

Điện cực hidro chuẩn phải có điều kiện sau :

- Áp suất (chính xác hơn là hoạt áp) của khí hidro bằng 1 atm ;
- Nồng độ (chính xác hơn là hoạt độ) của H_3O^+ bằng 1 mol.l^{-1} .

Thế điện cực của điện cực hidro chuẩn ở nhiệt độ bất kì được quy ước bằng 0,00V và được kí hiệu như sau :

$$\epsilon^\circ (H_3O^+/H_2) = 0,00V$$

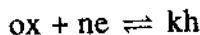
Giá trị này được gọi là *thế điện cực hidro chuẩn hoặc thế oxi hóa – khử chuẩn hoặc thế khử chuẩn của cặp oxi hóa – khử H_3O^+/H_2* .

10.3. THẾ KHỬ CHUẨN CỦA CÁC CẶP OXI HÓA – KHỬ

Để có thể so sánh được thế điện cực của các loại điện cực khác nhau cần phải có những quy ước thống nhất cho các loại điện cực. Những quy ước này như sau :

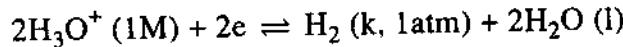
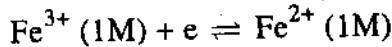
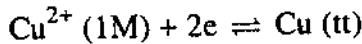
- *Điều kiện chuẩn của các điện cực.* Một điện cực được coi là ở điều kiện chuẩn khi nồng độ (chính xác hơn là hoạt độ) của cấu tử tham gia phản ứng điện cực bằng 1 mol.l^{-1} , nếu là chất khí thì áp suất (chính xác hơn là hoạt áp) riêng phần của nó bằng 1 atm.

- Chiều của phản ứng điện cực là chiều của quá trình khử ;



Ở đây : ox – dạng oxi hóa, kh – dạng khử

Một số ví dụ :

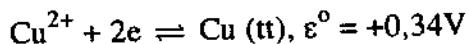


- Ở nhiệt độ xác định.

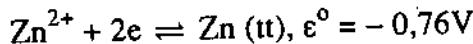
Để xác định thế điện cực chuẩn của một điện cực nào đó, người ta thiết lập một pin gồm điện cực chuẩn cần xác định thế điện cực và điện cực hidro chuẩn rồi đo hiệu số điện thế lớn nhất giữa hai điện cực. Hiệu số điện thế lớn nhất này là *thế điện cực chuẩn* của điện cực xác định hay còn gọi là *thế khử chuẩn* của cặp oxi hóa – khử xác định (vì thế của điện cực hidro chuẩn được quy ước bằng 0,00 V). Thế khử chuẩn của cặp oxi hóa khử ở nhiệt độ xác định được kí hiệu là ϵ° (ox/kh).

Thế khử chuẩn đo được sẽ có giá trị dương nếu điện cực cần đo cao hơn thế của điện cực hidro chuẩn, nghĩa là điện cực cần đo thế điện cực là điện cực dương (catot) của pin và ngược lại nó có giá trị âm.

Ví dụ, ở $25^\circ C$ hiệu số điện thế lớn nhất của pin gồm điện cực đồng chuẩn và điện cực hidro chuẩn là 0,34V thì thế khử chuẩn của cặp Cu^{2+}/Cu là + 0,34V, vì đồng là điện cực dương của pin và được kí hiệu là $\epsilon^\circ (Cu^{2+}/Cu) = + 0,34V$. Giá trị này ứng với quá trình khử sau :



Nếu ta thiết lập một pin gồm điện cực kẽm chuẩn và điện cực hidro chuẩn thì hiệu số điện thế lớn nhất giữa hai điện cực ở $25^\circ C$ là 0,76V. Ở pin này kẽm là điện cực âm (anot), nên thế khử chuẩn của cặp Zn^{2+}/Zn là $\epsilon^\circ (Zn^{2+}/Zn) = - 0,76V$, nghĩa là ứng với quá trình khử sau :



Trở lại pin Daniel, nếu các điện cực đều ở điều kiện chuẩn và ở $25^\circ C$, thì thế của điện cực đồng (0,34V) cao hơn thế của điện cực kẽm (-0,76V), nên đồng là điện cực dương (catot) còn kẽm là điện cực âm (anot).

Giá trị thế khử chuẩn của một số cặp oxi hóa – khử ở cuối sách. Chúng thường được sắp xếp theo các giá trị thế khử chuẩn tăng dần. Cặp nào có giá trị thế khử chuẩn càng lớn (giá trị đại số) thì dạng oxi hóa có tính oxi hóa càng mạnh và dạng khử có tính khử càng yếu và ngược lại.

Ví dụ, thế khử chuẩn của cặp Na^+/Na rất nhỏ ($-2,714 \text{ V}$), nên kim loại Na có tính khử rất mạnh, còn ion Na^+ có tính oxi hóa rất yếu.

10.4. SUẤT ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN ĐIỆN HÓA

10.4.1. Định nghĩa

Suất điện động của pin là giá trị (trị số tuyệt đối) của hiệu số điện thế lớn nhất giữa hai điện cực của pin. Nó được tính bằng công thức :

$$E = \varepsilon_{\oplus} - \varepsilon_{\ominus} > 0 \quad (10.1)$$

Ở đây : E – suất điện động của pin, V ;

ε_{\oplus} – thế khử của điện cực dương, V ;

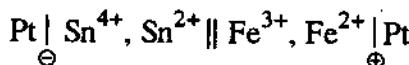
ε_{\ominus} – thế khử của điện cực âm, V ;

Nếu pin được cấu tạo bởi hai điện cực ở điều kiện chuẩn thì suất điện động chuẩn là :

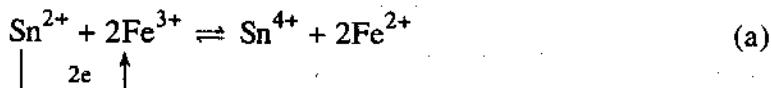
$$E^{\circ} = \varepsilon_{\oplus}^{\circ} - \varepsilon_{\ominus}^{\circ} > 0 \quad (10.2)$$

10.4.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến suất điện động của pin – công thức Nernst

Xét một pin sau :



Phản ứng xảy ra trong pin như sau :



Giả sử pin làm việc một cách thuận nghịch nhiệt động học ở áp suất và nhiệt độ không đổi thì sự biến thiên entanpi tự do của hệ bằng công có ích lớn nhất (công điện) mà pin có thể thực hiện được tính bằng biểu thức :

$$\Delta G = -nFE \Rightarrow E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (10.3)$$

Ở đây : n – số electron trao đổi giữa chất khử và chất oxi hóa của phản ứng trong pin, đối với phản ứng (a) $n = 2$;

F – hằng số Faraday, giá trị gần đúng $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$;

E – suất điện động của pin ($E > 0$), V.

Nếu pin được cấu tạo bởi hai điện cực ở điều kiện chuẩn thì :

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \Rightarrow E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} \quad (10.4)$$

Mặt khác theo biểu thức (6.1) áp dụng cho phản ứng (a) xảy ra trong dung dịch ta có :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[Sn^{4+}][Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}][Fe^{3+}]^2}$$

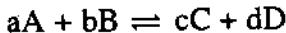
Chia hai vế cho $-nF$ ta được :

$$-\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Sn^{4+}][Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}][Fe^{3+}]^2}$$

So sánh với (10.3) và (10.4) ta có :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Sn^{2+}][Fe^{3+}]^2}{[Sn^{4+}][Fe^{2+}]^2} \quad (10.5)$$

Một cách tổng quát, nếu phản ứng xảy ra trong pin như sau :



A, B, C và D là những chất tan trong dung dịch (có thể ở dạng ion) thì :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a[B]^b}{[C]^c[D]^d} \quad (10.6)$$

Nếu nhiệt độ $T = 298\text{K}$ thì :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[A]^a[B]^b}{[C]^c[D]^d} \quad (10.7)$$

Công thức (10.6) là công thức Nernst về ảnh hưởng của nồng độ và nhiệt độ đến suất điện động của pin điện hóa, nếu cố định nhiệt độ 25°C thì ta có công thức (10.7).

10.4.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến thế khử

Thay (10.1) và (10.2) vào (10.5) ta được :

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\oplus} - \varepsilon_{\ominus} &= \varepsilon_{\oplus}^o - \varepsilon_{\ominus}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Sn^{2+}][Fe^{3+}]^2}{[Sn^{4+}][Fe^{2+}]^2} \\ &= \varepsilon_{\oplus}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2} - \left(\varepsilon_{\ominus}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} \right)\end{aligned}$$

Từ đó rút ra :

$$\varepsilon_{\oplus} = \varepsilon_{\oplus}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2}$$

và

$$\varepsilon_{\ominus} = \varepsilon_{\ominus}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$$

Trường hợp tổng quát cho một cặp oxi hóa – khử :



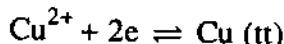
$$\varepsilon(\text{ox/kh}) = \varepsilon^o(\text{ox/kh}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{kh}]^b} \quad (10.8)$$

Ở nhiệt độ 25°C, nghĩa là T = 298K thì :

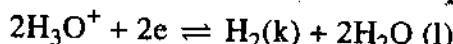
$$\varepsilon(\text{ox/kh}) = \varepsilon^o(\text{ox/kh}) + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{kh}]^b} \quad (10.9)$$

Công thức (10.8) là công thức Nernst biểu thị ảnh hưởng của nồng độ và nhiệt độ đến thế khử của một cặp oxi hóa – khử.

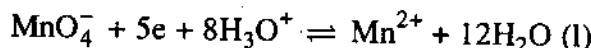
Một số ví dụ áp dụng công thức Nernst ở nhiệt độ 25°C :



$$\varepsilon(Cu^{2+}/Cu) = \varepsilon^o(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,059}{2} \lg [Cu^{2+}]$$



$$\varepsilon(H_3O^+/H_2) = \varepsilon^o(H_3O^+/H_2) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[H_3O^+]^2}{p_{H_2}}$$



$$\varepsilon(MnO_4^-/Mn^{2+}) = \varepsilon^o(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Trong trường hợp này dạng $[ox]^a = [MnO_4^-][H_3O^+]^8$, vì các ion MnO_4^- và $8H_3O^+$ đều tham gia phản ứng điện cực.

Trong công thức Nernst, nồng độ được tính bằng $mol.l^{-1}$, còn áp suất được tính bằng atmosphe.

10.5. CHIỀU VÀ HÀNG SỐ CÂN BẰNG CỦA PHẢN ỨNG OXI HÓA – KHỬ XÂY RA TRONG DUNG DỊCH NUỐC

10.5.1. Chiều phản ứng

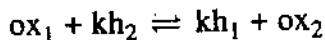
Trong dung dịch nước, chiều phản ứng được xác định dựa vào công thức sau :

$$\Delta G = -nFE \quad (10.10)$$

n và F có giá trị giống như trong công thức (10.3), nhưng ở đây E được tính khác với công thức (10.3) :

$$E = \varepsilon(ox_1/kh_1) - \varepsilon(ox_2/kh_2)$$

Trong đó $\varepsilon(ox_1/kh_1)$ là thế khử của cặp oxi hóa – khử có dạng ox_1 ở vế bên trái của phản ứng, còn $\varepsilon(ox_2/kh_2)$ là thế khử của cặp oxi hóa – khử có dạng kh_2 ở vế bên trái của phản ứng, nghĩa là ứng với phản ứng sau :



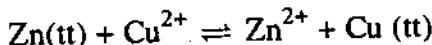
Nếu $\varepsilon(ox_1/kh_1) > \varepsilon(ox_2/kh_2)$ thì $E > 0$ và theo (10.10) $\Delta G < 0$, nghĩa là phản ứng đi theo chiều thuận. Ngược lại nếu $\varepsilon(ox_1/kh_1) < \varepsilon(ox_2/kh_2)$ thì phản ứng đi theo chiều nghịch.

Khi thực hiện phản ứng ở điều kiện chuẩn thì :

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (10.11)$$

với $E^\circ = \varepsilon^\circ(ox_1/kh_1) - \varepsilon^\circ(ox_2/kh_2)$.

Ví dụ 1 : Xét phản ứng sau ở điều kiện chuẩn và $25^\circ C$:



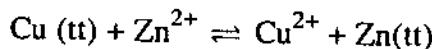
$$\varepsilon^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,34V, \varepsilon^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V$$

Giải :

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2.96500[0,34 - (-0,76)] < 0$$

Phản ứng trên di theo chiều thuận

Ví dụ 2 : Xét phản ứng sau ở điều kiện chuẩn và 25°C :

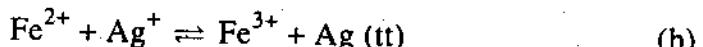


Giải :

$$\Delta G^{\circ} = -2.96500 (-0.76 - 0.34) > 0$$

Phản ứng trên đi theo chiều nghịch.

Nếu phản ứng ở điều kiện khác điều kiện chuẩn phải dùng công thức (10.10). Ví dụ có phản ứng sau :



$$\varepsilon^{\circ} (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V} ; \varepsilon^{\circ} (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V} \quad (\text{ở } 25^{\circ}\text{C})$$

- Hỏi chiều phản ứng ở điều kiện chuẩn và ở 25°C ?
- Một dung dịch chứa $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M ; AgNO_3 0,01M và Ag kim loại dư. Hỏi chiều phản ứng ở điều kiện này ?

Giải :

- $\Delta G^{\circ} = -1.96500(0.80 - 0.77) < 0$: Chiều thuận

- $\Delta G = -1.96500 [\varepsilon(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \varepsilon(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})]$

$$\varepsilon(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 + \frac{0,059}{1} \lg 0,01 = 0,68\text{V}$$

$$\varepsilon(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 + 0,059 \lg \frac{0,1}{0,01} = 0,83\text{V}$$

Vì $\varepsilon(\text{Ag}^+/\text{Ag}) < \varepsilon(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ nên $\Delta G > 0$: Phản ứng đi theo chiều nghịch.

10.5.2. Hằng số cân bằng của phản ứng

Từ công thức $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} = -RT \ln K$ (10.12)

Ta có :

$$nE^{\circ} = \frac{RT}{F} \ln K$$

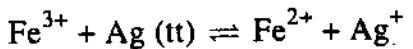
$$\text{Ở } 25^{\circ}\text{C trở thành : } \lg K = \frac{nE^{\circ}}{0,059} \quad (10.13)$$

n và E° được tính giống như trong công thức (10.11).

Ví dụ : Tính hằng số cân bằng ở 25°C của phản ứng (b) ở ví dụ trên :

$$\lg K = \frac{1(0,80 - 0,77)}{0,059} = 0,508 \Rightarrow K = 3,22$$

Nếu phản ứng (b) được viết ngược lại :



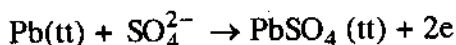
$$\lg K' = \frac{1(0,77 - 0,80)}{0,059} = -0,508 \Rightarrow K' = 0,31 = \frac{1}{K} = \frac{1}{3,22}$$

10.6. ACQUY

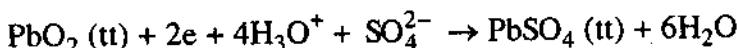
Ac quy là dụng cụ biến hóa năng thành điện năng giống pin, nhưng khác pin ở chỗ sau khi phóng điện, nó có thể được tích điện lại nhờ nguồn điện bên ngoài. Ac quy thông dụng là ac quy chì (ac quy axit) và ac quy cadimi – niken (ac quy kiềm).

Ac quy chì gồm cực âm (anot) là chì kim loại xốp, cực dương (catot) là chì dioxit. Hai cực được nhúng trong dung dịch H_2SO_4 35 – 40%, vì ở nồng độ này độ dẫn điện của dung dịch H_2SO_4 là lớn nhất.

Khi ac quy làm việc (phóng điện), ở anot xảy ra sự oxi hóa chì :

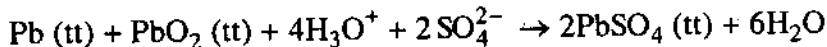


Còn ở catot xảy ra sự khử chì dioxit :



Các electron chuyển từ chì (ở anot) sang chì dioxit (ở catot) theo mạch ngoài tạo nên dòng điện, còn mạch trong (trong dung dịch H_2SO_4) các ion SO_4^{2-} chuyển về anot và các ion H_3O^+ chuyển về catot.

Khi cộng các quá trình xảy ra ở hai điện cực ta có phương trình oxi hóa – khử xảy ra trong ac quy khi phóng điện :

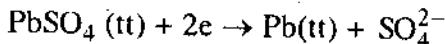


Suất điện động của ac quy chì bằng khoảng 2V. Khi điện thế của ac quy giảm xuống dưới mức giá trị sử dụng cần tích điện cho ac quy.

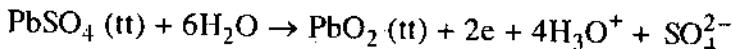
Để tích điện, người ta nối cực dương với cực dương và cực âm với cực âm của nguồn điện bên ngoài. Lúc đó dòng điện đi qua ac quy theo chiều

ngược với dòng điện khi acquy phóng điện. Kết quả là các quá trình điện hóa trên các điện cực đều ngược với quá trình khi acquy phóng điện :

Ở cực âm của acquy :

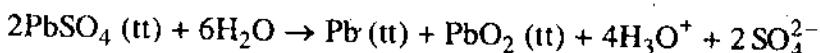


Ở cực dương của acquy :



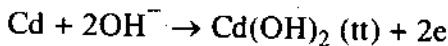
Lúc này các ion trong dung dịch di chuyển ngược với chiều di chuyển của chúng khi phóng điện.

Phương trình phản ứng tổng cộng khi tích điện là :

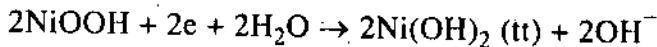


Acquy cadimi – niken gồm kim loại cadimi là anot và niken (III) oxit hidrat $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hoặc NiOOH là catot. Dung dịch chất điện li là dung dịch KOH có chứa một lượng nhỏ LiOH. Khi acquy phóng điện xảy ra các quá trình sau :

Ở anot (diện cực âm) :



Ở catot (diện cực dương) :



Khi tích điện xảy ra các quá trình ngược lại.

Suất điện động của acquy cadimi – niken bằng khoảng 1,4V.

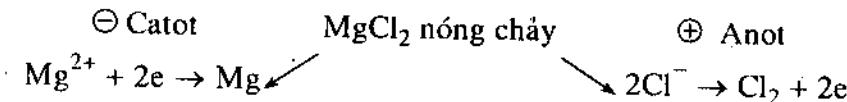
10.7. SỰ ĐIỆN PHÂN

10.7.1. Định nghĩa

Sự điện phân là quá trình oxi hóa – khử xảy ra ở bề mặt các điện cực khi cho dòng điện một chiều đi qua hợp chất nóng chảy hoặc dung dịch chất điện li.

Vậy sự điện phân là quá trình biến điện năng thành hóa năng.

Ví dụ, điện phân MgCl_2 nóng chảy :



10.7.2. Hiện tượng điện phân các chất điện li trong nước

Trong dung dịch chất điện li ngoài các ion của chất điện li còn có các ion H^+ và OH^- của nước. Do đó trong quá trình điện phân có thể các ion của chất điện li hay có thể các ion của nước bị phóng điện ở các điện cực. Quá trình nào sẽ xảy ra khi điện phân trước hết phụ thuộc vào giá trị thế khử của các cặp oxi hóa – khử. Điều đó có nghĩa là dạng oxi hóa của cặp oxi hóa – khử nào có thể khử lớn nhất sẽ bị khử ở catot và dạng khử của cặp oxi hóa – khử nào có thể khử nhỏ nhất sẽ bị oxi hóa anot. Nhưng đây không phải là yếu tố duy nhất, mà vật liệu làm điện cực, mật độ dòng điện, thành phần dung dịch, nhiệt độ cũng là những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến sự tạo ra sản phẩm khác nhau của quá trình điện phân.

Sau đây chúng ta xét các quá trình xảy ra ở catot và anot khi điện phân.

- *Quá trình xảy ra ở catot*

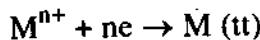
Khi xét quá trình xảy ra ở catot trong quá trình điện phân dung dịch chất điện li, ta giới hạn ở trường hợp sự khử cation kim loại M^{n+} thành kim loại M.

Để xét xem cation kim loại M^{n+} hay cation H^+ của H_2O bị khử ở catot, trước hết cần so sánh thế khử của hai cặp M^{n+}/M và H^+/H_2 .

Trong môi trường trung tính ($pH = 7$) ta có :

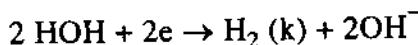
$$\epsilon(H^+/H_2) = 0,059 \lg 10^{-7} = -0,413V$$

Vì vậy, nếu cation kim loại có $\epsilon(M^{n+}/M)$ lớn hơn nhiều so với $-0,413V$ thì trong dung dịch trung tính ion M^{n+} bị khử ở catot khi điện phân thành kim loại :



Đó là trường hợp những kim loại ở vào khoảng từ thiếc và sau nó trong dãy thế khử chuẩn.

Ngược lại, nếu cation kim loại có $\epsilon(M^{n+}/M)$ nhỏ hơn nhiều so với $-0,413V$ thì ion M^{n+} sẽ không bị khử mà H^+ của nước bị khử thoát ra H_2 :



Đó là trường hợp của những kim loại đầu dãy thế khử chuẩn, khoảng trước titan.

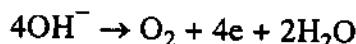
Cuối cùng những kim loại có $\epsilon(M^{n+}/M)$ gần với giá trị - 0,413V như Zn, Cr, Fe, Cd, Ni, ... thì tùy thuộc vào nồng độ dung dịch và điều kiện điện phân mà kim loại hay H_2 thoát ra ở catot.

- *Quá trình xảy ra ở anot trơ*

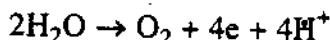
Anot mà vật liệu làm ra nó không bị oxi hóa trong quá trình điện phân là *anot trơ*. Graphit, platin thường được dùng làm anot trơ hơn cả.

Khi điện phân dung dịch kiềm, dung dịch axit chứa oxi, cũng như dung dịch HF hay muối của nó thì ở anot trơ xảy ra sự oxi hóa tạo ra khí oxi. Tùy thuộc vào pH của dung dịch, quá trình này xảy ra khác nhau.

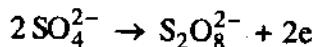
- Trong môi trường kiềm xảy ra quá trình oxi hóa các anion OH^- :



Trong môi trường axit hoặc trung tính xảy ra sự oxi hóa H_2O :



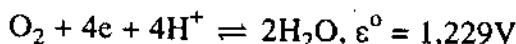
Các anion chứa oxi của axit không có khả năng bị oxi hóa hoặc sự oxi hóa chúng xảy ra ở thế rất cao. Ví dụ, sự oxi hóa ion SO_4^{2-} thành ion $S_2O_8^{2-}$ theo phương trình :



ứng với thế khử chuẩn $\epsilon^0(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = 2,01V$, cao hơn nhiều so với thế khử của cặp O_2/H_2O [$\epsilon^0(O_2/H_2O) = 1,229V$]. Thế khử chuẩn của cặp F_2/F^- còn cao hơn nữa, nó bằng 2,87 V.

Khi điện phân dung dịch của axit không chứa oxi và muối của nó (trừ HF và muối florua) thì anion của axit bị oxi hóa ở anot trơ. Ví dụ, khi điện phân các dung dịch HCl, HBr, HI và các muối của chúng thì halogen tương ứng sẽ thoát ra ở anot trơ.

Sự oxi hóa anion Cl^- khi điện phân dung dịch HCl mâu thuẫn với vị trí của nó so với oxi trong dãy thế khử chuẩn :

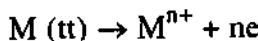


Sự bất thường này có liên quan đến vật liệu làm anot trơ, nó có tác dụng ngăn cản quá trình thoát ra oxi.

- Quá trình xảy ra ở anot tan

Anot tan là anot mà vật liệu làm ra nó bị oxi hóa khi điện phân, nó thường được làm bằng kim loại không tro.

Khi điện phân với anot tan có ba quá trình oxi hóa cạnh tranh nhau ở anot, đó là sự oxi hóa nước tạo ra oxi, sự phóng điện của anion chất điện li và sự oxi hóa kim loại làm anot. Nếu kim loại làm anot có thể khử nhỏ hơn hai cặp oxi hóa – khử kia thì sẽ quan sát thấy sự oxi hóa kim loại :

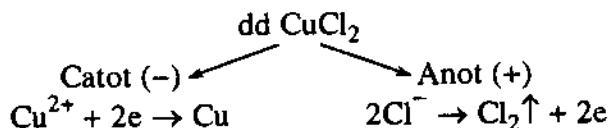


Trong trường hợp ngược lại sẽ xảy ra sự thoát ra oxi hoặc sự oxi hóa anion chất điện li như đã xét ở trên.

10.7.3. Điện phân một số chất trong dung dịch

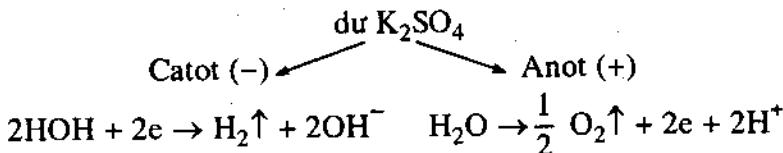
- Điện phân $CuCl_2$ trong dung dịch với anot tro

Thế khử chuẩn của Cu^{2+}/Cu là 0,34 V rất lớn so với thế khử của cặp H^+/H_2 ở pH = 7, nên ion Cu^{2+} sẽ bị khử ở catot khi điện phân, còn ở anot tro các anion bị oxi hóa như đã xét ở trên :



- Điện phân K_2SO_4 trong dung dịch với anot tro

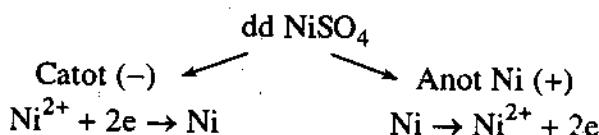
Thế khử chuẩn của cặp K^+/K rất âm ($\epsilon^\circ = -2,925V$) so với cặp H^+/H_2 nên ở catot sẽ thoát ra H_2 , còn anot tro các anion SO_4^{2-} khó bị oxi hóa hơn nước nhiều nên oxi sẽ thoát ra trong quá trình điện phân :



- Điện phân $NiSO_4$ trong dung dịch với anot tan (anot bằng Ni) ở pH = 7

Thế khử chuẩn của cặp Ni^{2+}/Ni là - 0,25V, lớn hơn nhiều so với thế khử của cặp H^+/H_2 nên các ion Ni^{2+} sẽ bị khử ở catot khi điện phân. Ở anot xảy ra sự oxi hóa nikken kim loại vì thế khử của cặp Ni^{2+}/Ni nhỏ hơn

nhiều so với thế khử của cặp O_2/H_2O và cùng nhỏ hơn nhiều so với thế khử của cặp $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$:



Quá trình điện phân này được dùng để tinh luyện kim loại (điện tinh luyện) hoặc mạ kim loại (mạ điện).

10.7.4. Định luật điện phân

Từ những kết quả nghiên cứu, Faraday đã thiết lập được định luật điện phân sau đây :

Khối lượng chất tạo thành ở điện cực khi điện phân tỉ lệ với lượng điện đi qua chất điện phân và tuân theo công thức sau :

$$m = \frac{A}{n} \frac{Q}{F} = \frac{Alt}{nF}$$

Trong đó : m – khối lượng chất thoát ra ở điện cực khảo sát, g ;

A – khối lượng mol nguyên tử của chất thoát ra ở điện cực khảo sát, g ;

n – số oxi hóa của ion bị khử điện tích ở điện cực khảo sát ;

Q – lượng điện đi qua chất điện phân, C ;

F – hằng số Faraday, $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$;

I – cường độ dòng điện, A ;

t – thời gian điện phân, s.

Ví dụ, điện phân dung dịch $CuCl_2$ với điện cực trơ. Nếu lượng điện đi qua dung dịch là 96500 C thì ở anot thoát ra $35,5 : 1 = 35,5$ g Cl_2 và ở catot thoát ra $63,54 : 2 = 31,77$ g Cu.

10.7.5. Thế phân hủy và quá thế

Khi tiến hành điện phân một chất bất kì thì dòng điện đặt vào phải đạt được một hiệu số điện thế nhất định mới bắt đầu xảy ra sự điện phân.

Hiệu số điện thế tối thiểu của dòng điện một chiều giữa hai điện cực khi tiến hành điện phân để sự điện phân bắt đầu xảy ra gọi là thế phân hủy.

Về mặt lí thuyết thế phân hủy đối với một chất nào đó trong dung dịch bằng suất điện động của pin tạo bởi các chất thoát ra ở hai điện cực khi điện phân. Tuy nhiên, thực tế trong nhiều trường hợp thế phân hủy lại lớn hơn suất điện động của pin được hình thành.

Ví dụ, theo lí thuyết thế phân hủy của HNO_3 trong dung dịch nồng độ 1 mol.l^{-1} là :

$$E_{\text{ph}}^{\circ} = \epsilon^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - \epsilon^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2)$$

$$E_{\text{ph}}^{\circ} = 1,229 - 0,000 = 1,229 \text{ V}$$

Sở dĩ như vậy v. khi điện phân HNO_3 trong dung dịch thì H_2 thoát ra ở catot, còn oxi thoát ra ở anot tạo thành pin $\text{O}_2 - \text{H}_2$ với suất điện động chuẩn là 1,229 V.

Tuy nhiên, thực tế trong trường hợp này thế phân hủy là 1,69V. Hiệu số thế phân hủy thực tế và thế phân hủy tính theo lí thuyết gọi là *quá thế*:

$$1,69 - 1,229 = 0,46 \text{ V}$$

Giá trị 0,46V là quá thế của sự điện phân HNO_3 1M.

Hiện tượng quá thế có bản chất phức tạp. Nó phụ thuộc rất nhiều yếu tố, như vật liệu làm điện cực, bề mặt điện cực, thành phần dung dịch, trạng thái tập hợp của các chất thoát ra ở các điện cực, mật độ dòng điện, nhiệt độ, ... Do đó không thể khảo sát một cách đơn giản.

10.8. SỰ ĂN MÒN KIM LOẠI

Sự tự phá hủy vật liệu kim loại gây nên bởi các chất ở môi trường xung quanh gọi là sự ăn mòn kim loại.

Sự ăn mòn kim loại thường gặp nhất là *sự ăn mòn hóa học* (hay còn gọi là *sự ăn mòn khí*), *sự ăn mòn điện hóa học* (*sự ăn mòn* trong dung dịch chất điện li) và *sự ăn mòn sinh học* (*sự ăn mòn* do kết quả hoạt động sinh tồn của nấm và vi sinh vật trên bề mặt vật liệu kim loại).

Sự ăn mòn hóa học do tác dụng trực tiếp của các chất khí khô có ở môi trường. Sự ăn mòn này xảy ra ở nhiệt độ cao hơn mức bình thường, khi mà sự ngưng tụ hơi ẩm trên bề mặt vật liệu kim loại không thể có được. Thiết bị lò, các chi tiết động cơ đốt trong, cánh tuốc bin khí, vật liệu kim loại khi nhiệt luyện, v.v.. đều chịu sự ăn mòn hóa học. Sự ăn mòn hóa học sẽ tạo nên trên bề mặt vật liệu kim loại các hợp chất tương ứng như oxit, sunfua...

Sự ăn mòn trong không khí ẩm, trong dung dịch chất điện li là sự ăn mòn điện hóa. Ví dụ, phần tàu thủy chìm dưới nước, nồi hơi, ống dẫn đặt trong lòng đất, vật liệu kim loại trong không khí ẩm đều chịu sự ăn mòn điện hóa. Sự ăn mòn điện hóa có thể tạo thành các sản phẩm không tan, như gỉ sắt, hoặc chuyển kim loại vào dung dịch dưới dạng ion.

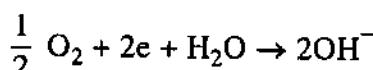
Nguyên nhân của sự ăn mòn điện hóa là do kim loại không nguyên chất, chứa cấu tử hợp kim hoặc tạp chất kém hoạt động khử hơn, hoặc kim loại nguyên chất tiếp xúc với cấu tử khác có tính khử yếu hơn (chỗ mối hàn, mối nối...). Những kim loại này ở trong không khí ẩm hay trong môi trường nước có hòa tan chất điện li sẽ tạo thành những vi pin điện hóa, kim loại bị ăn mòn đóng vai trò anot, còn cấu tử hoặc tạp chất kia là catot của pin.

Ví dụ, thép thường (thép cacbon) chứa Fe, C graphit, Fe₃C và một số tạp chất khác bị ăn mòn trong không khí ẩm như sau :

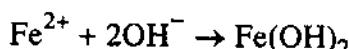
Hơi ẩm trong không khí bám trên bề mặt thép hòa tan một số khí như oxi, CO₂ tạo thành dung dịch chất điện li H₂CO₃. Kim loại Fe tạo với C graphit, Fe₃C hoặc tạp chất có trong thép vô số các vi pin, trong đó Fe đóng vai trò anot nên bị ăn mòn :



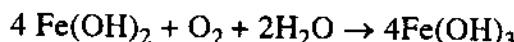
Còn ở catot là C graphit, Fe₃C hoặc tạp chất nào đó xảy ra sự khử oxi :



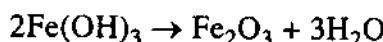
Các sản phẩm tạo ra phản ứng với nhau :



Fe(OH)₂ bị oxi không khí oxi hóa :



Fe(OH)₃ bị phân hủy dưới tác dụng của nhiệt và ánh sáng :



Fe₂O₃ là thành phần chính của gỉ sắt.

Sự ăn mòn sinh học xảy ra ở những nơi vật liệu kim loại tiếp xúc với vật liệu không phải là kim loại, nhưng là môi trường dinh dưỡng cho các loài nấm và vi sinh vật. Trong quá trình sống các vi sinh vật bài tiết ra các

axit hữu cơ tạo điều kiện cho sự ăn mòn. Sự ăn mòn đường ống trong lòng đất là trường hợp nghiêm trọng nhất của ăn mòn sinh học vì ở đó là nơi có điều kiện thuận lợi cho vi sinh vật phát triển.

Sự ăn mòn kim loại gây ra những thiệt hại to lớn cho nền kinh tế thế giới. Nó làm mất mát một khối lượng lớn kim loại, nhưng thiệt hại còn to lớn hơn do thiết bị hỏng gây ra bởi sự ăn mòn. Phí tổn cho việc sửa chữa, thay thế các thiết bị hỏng còn lớn gấp nhiều lần giá trị kim loại dùng để chế tạo ra chúng. Cuối cùng sự tổn thất gián tiếp do ăn mòn kim loại gây ra có thể ảnh hưởng đến sức khỏe và đời sống cả cuộc sống của con người ; như sự ô rỉ dầu mỏ, khí đốt từ các ống dẫn bị ăn mòn, sự hư hỏng các sản phẩm định dưỡng. Vì vậy đấu tranh với sự ăn mòn kim loại là vấn đề kinh tế quốc dân quan trọng.

Để bảo vệ các vật liệu kim loại khỏi bị ăn mòn, người ta sử dụng các phương pháp khác nhau. Quan trọng nhất là các phương pháp sau :

- Dùng các hợp kim bền đối với môi trường.
- Bảo vệ bề mặt vật liệu kim loại bằng các chất phủ.
- Xử lý môi trường ăn mòn.
- Phương pháp điện hóa.

Trong các *hợp kim bền* thì thép không gỉ có ứng dụng rộng rãi nhất, thành phần của nó có khoảng 18% crom và 10% niken.

Chất phủ được dùng có thể là kim loại bền đối với môi trường, như niken, crom, kẽm, thiếc, cadimi, nhôm, bạc, vàng. Những chất phủ không phải là kim loại thường là lắc, sơn, men, nhựa. Những chất phủ được tạo ra bằng cách xử lý hóa học hoặc điện hóa chủ yếu là các màng oxit hoặc muối bảo vệ. Ví dụ, sự oxi hóa nhôm tạo ra nhôm oxit bền, sự photphat hóa các vật phẩm bằng thép tạo ra màng phot phat bảo vệ.

Phương pháp *xử lý môi trường* thuận tiện cho những trường hợp khi vật phẩm cần được bảo vệ vận hành trong một thể tích giới hạn chất lỏng. Đó là phương pháp tách oxi hòa tan khỏi dung dịch trong đó các chi tiết cần bảo vệ vận hành, hoặc thêm vào dung dịch này các chất làm chậm ăn mòn (chất ức chế ăn mòn). Tùy thuộc vào bản chất của vật liệu kim loại và dung dịch mà người ta dùng các chất ức chế khác nhau, như natrit, kali cromat, kali dicromat, các photphat của natri, một số hợp chất cao phân tử hữu cơ, ...

Phương pháp điện hóa bảo vệ vật liệu kim loại khỏi bị ăn mòn là phương pháp bảo vệ catot và phương pháp protectơ.

Trong *phương pháp bảo vệ catot* thì chi tiết hoặc kết cấu cần bảo vệ được nối với catot của nguồn điện và nó trở thành catot. Với tính cách là anot người ta dùng mẩu sắt. Khi cường độ dòng điện trong mạch đủ thì trên vật phẩm được bảo vệ xảy ra sự khử chất oxi hóa.

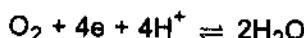
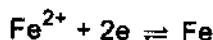
Phương pháp protectơ được thực hiện bằng cách nối với vật phẩm cần bảo vệ một tấm kim loại khác hoạt động hơn (*protectơ*). Với tính cách là *protectơ* khi bảo vệ các vật phẩm bằng thép, người ta dùng kẽm hoặc hợp kim của magie. Trong dung dịch chất điện li kẽm hoặc hợp kim magie đóng vai trò catot của pin nên bị ăn mòn, còn trên vật phẩm bằng thép xảy ra quá trình khử chất oxi hóa có mặt trong dung dịch (thường là oxi hòa tan).

Phương pháp protectơ cũng như *phương pháp bảo vệ catot* được sử dụng trong các môi trường dẫn điện tốt, ví dụ trong nước biển. Đặc biệt *phương pháp protectơ* được dùng rộng rãi để bảo vệ phần tàu biển chìm dưới mặt nước.

Để chống ăn mòn sinh học, người ta trộn các chế phẩm có tính chống nấm, chống vi sinh vật vào bitum và vào các vật liệu dùng để làm lớp cách li vật phẩm kim loại với môi trường.

Câu hỏi và bài tập

- 10.1. Hãy mô tả một điện cực kim loại, một điện cực oxi hóa – khử và nêu nguyên nhân xuất hiện hiệu số điện thế giữa kim loại làm điện cực và dung dịch. Giá trị của hiệu số điện thế này phụ thuộc vào những yếu tố gì ?
- 10.2. Điều kiện chuẩn của một điện cực là gì ? Hãy thiết lập một pin gồm một điện cực hidro và một điện cực magie ở điều kiện chuẩn, trong đó điện cực hidro là catot của pin. Hãy chỉ rõ chiều di chuyển của các electron, chiều dòng điện của pin và viết phản ứng xảy ra trong pin. Suất điện động của pin ở 25°C đo được là 2,37V. Hỏi thế khử chuẩn của cặp Mg²⁺/Mg là bao nhiêu ở nhiệt độ này ?
- 10.3. Thế khử chuẩn của một cặp oxi hóa – khử là gì ? Các yếu tố ảnh hưởng đến thế khử của một cặp oxi hóa khử ? Hãy viết công thức Nernst để tính thế khử cho các cặp sau ở 25°C :



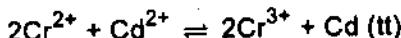
10.4. Suất điện động của pin là gì ? Các yếu tố ảnh hưởng đến suất điện động của pin ? Viết công thức tính suất điện động của pin ở điều kiện chuẩn và ở điều kiện bất kỳ khi biết các thế điện cực của pin.

10.5. Hãy chỉ ra những sự giống nhau và khác nhau giữa pin, acquy và điện phân.

10.6. Viết các quá trình hóa học xảy ra khi điện phân Al_2O_3 nóng chảy với anot là graphit và điện phân CuSO_4 trong dung dịch với anot là graphit và với anot là đồng kim loại.

10.7. Ăn mòn kim loại là gì ? Nguyên nhân của sự ăn mòn hóa học, ăn mòn điện hóa và ăn mòn sinh học. Nêu các phương pháp chính bảo vệ các vật liệu kim loại khỏi bị ăn mòn.

10.8. Cho biết $\epsilon^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41\text{V}$; $\epsilon^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40\text{V}$ và phản ứng sau trong dung dịch ở 25°C :



a) Hỏi ở điều kiện chuẩn và 25°C phản ứng xảy ra theo chiều nào ?

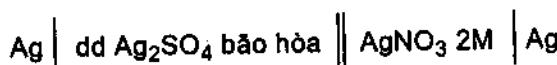
b) Trộn 25 cm^3 dung dịch $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 0,4M với 50cm^3 dung dịch $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ 0,02M ; 25cm^3 dung dịch $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0,4M và bột kim loại Cd dư. Hỏi chiều phản ứng trên ở điều kiện này ?

c) Tính hằng số cân bằng K của phản ứng trên theo chiều thuận và chiều nghịch ở 25°C .

D.S. a) Chiều thuận ; b) Chiều nghịch ; c) $K = 2,18$ (chiều thuận).

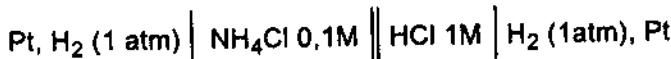
$$K' = \frac{1}{2,18} = 0,46 \text{ (chiều nghịch).}$$

10.9. Tính độ hòa tan mol.l^{-1} trong nước ở 25°C của Ag_2SO_4 dựa vào suất điện động của pin sau ở 25°C là $0,109\text{V}$:

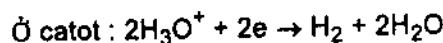
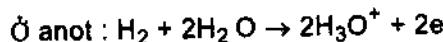


$$\text{Đ.S. } 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

10.10. Suất điện động của pin sau ở 25°C bằng $0,303\text{ V}$:

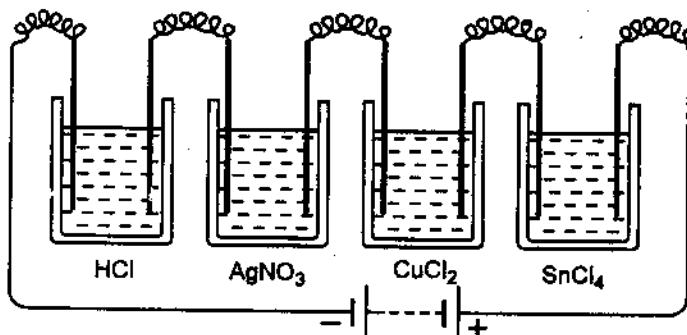


Tính hằng số điện li axít K_a của NH_4^+ và ΔG của phản ứng xảy ra trong pin, biết rằng các quá trình hóa học xảy ra ở các điện cực như sau :



$$\text{Đ.S. } K_a = 5,36 \cdot 10^{-10}; \Delta G = -58479 \text{ J.}$$

10.11. Mắc nối tiếp dòng điện một chiều đi qua các dung dịch sau : HCl, AgNO₃, Cu I₂, SnCl₄ (hình 10.4). Sau một thời gian thu được 1g hiđro từ dung dịch HCl. Tính khối lượng các chất thu được ở catot và anot từ các dung dịch trên, biết rằng sự điện phân với anot trơ.



Hình 10.4. Sơ đồ điện phân một số chất trong dung dịch

Đ.S. Ở catot : 107,8g Ag ; 31,8g Cu ; 29,7g Sn

Ở anot : 8g oxi thoát ra từ dung dịch AgNO₃ ; 35,5g Cl₂ thoát ra từ các dung dịch còn lại.

10.12. Để sản xuất một tấn nhôm, người ta điện phân boxit chứa 50% Al₂O₃. Tính lượng boxit và thời gian tiến hành điện phân với cường độ dòng điện là 30000A.

$$Al = 27, O = 16$$

Đ.S. 3,8 tấn boxit, t = 99h.

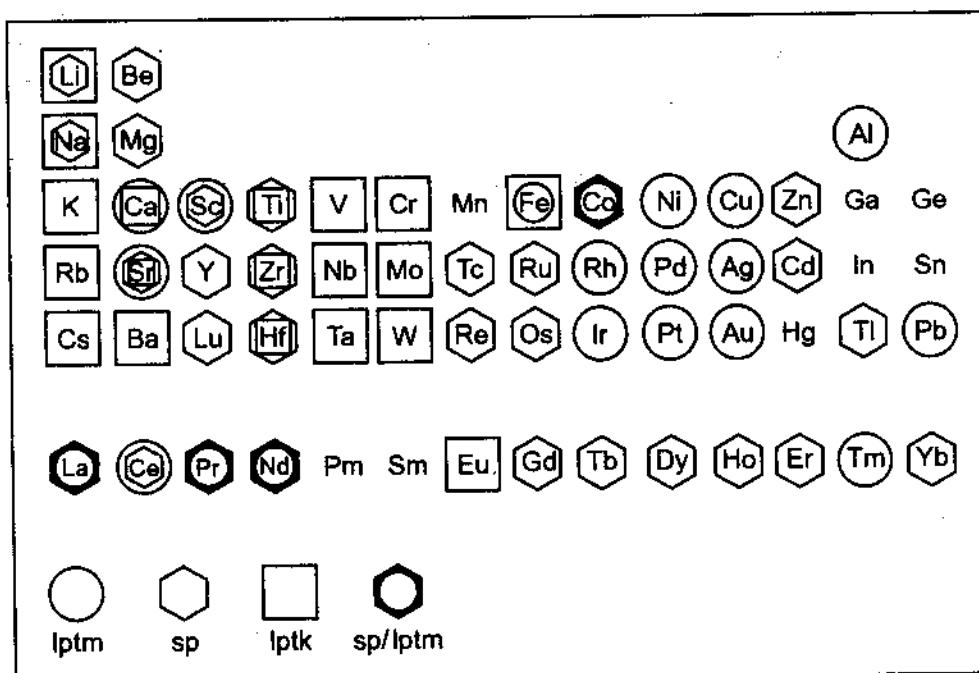
Chương 11. TÍNH CHẤT CHUNG CỦA KIM LOẠI VÀ PHI KIM

11.1. ĐẶC ĐIỂM CẤU TẠO CỦA KIM LOẠI

Hơn ba phần tư các nguyên tố đã biết hiện nay là kim loại. Chúng ta có thể nhận biết được một nguyên tố là kim loại dựa vào số electron ở lớp ngoài cùng của nguyên tử nguyên tố đó (xem mục 2.7).

Trừ thủy ngân là chất lỏng ở điều kiện thường, tất cả các kim loại còn lại đều là chất rắn tinh thể.

Ba cấu trúc tinh thể phổ biến của kim loại là lập phương tâm khối, lập phương tâm mặt và sáu phương (hình 11.1).



Hình 11.1. Cấu trúc tinh thể của các kim loại : Iptk – lập phương tâm khối, Iptm – lập phương tâm mặt ; sp – sáu phương. Nếu sử dụng nhiều kí hiệu cho một kim loại thi kí hiệu to nhất là dạng tinh thể bền ở 25°C.

Nhiều kim loại có thể tồn tại một số dạng thù hình tùy theo nhiệt độ hoặc điều kiện kết tinh. Ví dụ, sắt có cấu trúc tinh thể lập phương tâm khối ở nhiệt độ thấp hơn 912°C ($\text{Fe} - \alpha$). Từ nhiệt độ 912°C đến 1394°C sắt có cấu trúc lập phương tâm mặt ($\text{Fe} - \gamma$). Cao hơn nhiệt độ 1394°C cho đến nhiệt độ nóng chảy sắt trở lại cấu trúc lập phương tâm khối ($\text{Fe} - \delta$).

Trạng thái tập hợp của các chất có ảnh hưởng rất lớn đến tính chất lý học và hóa học của chúng, bởi vì liên kết giữa các phân tử trong chất càng bền thì việc phá liên kết đó càng đòi hỏi nhiều năng lượng, nên chất có nhiệt độ nóng chảy càng cao và có hoạt tính hóa học càng kém.

11.2. TÍNH CHẤT LÍ HỌC ĐẶC TRUNG CỦA KIM LOẠI

Những tính chất lí học đặc trưng của kim loại là tính dẻo, rắn, dẫn điện và dẫn nhiệt tốt, có ánh kim, nhiệt độ nóng chảy và sôi cao.

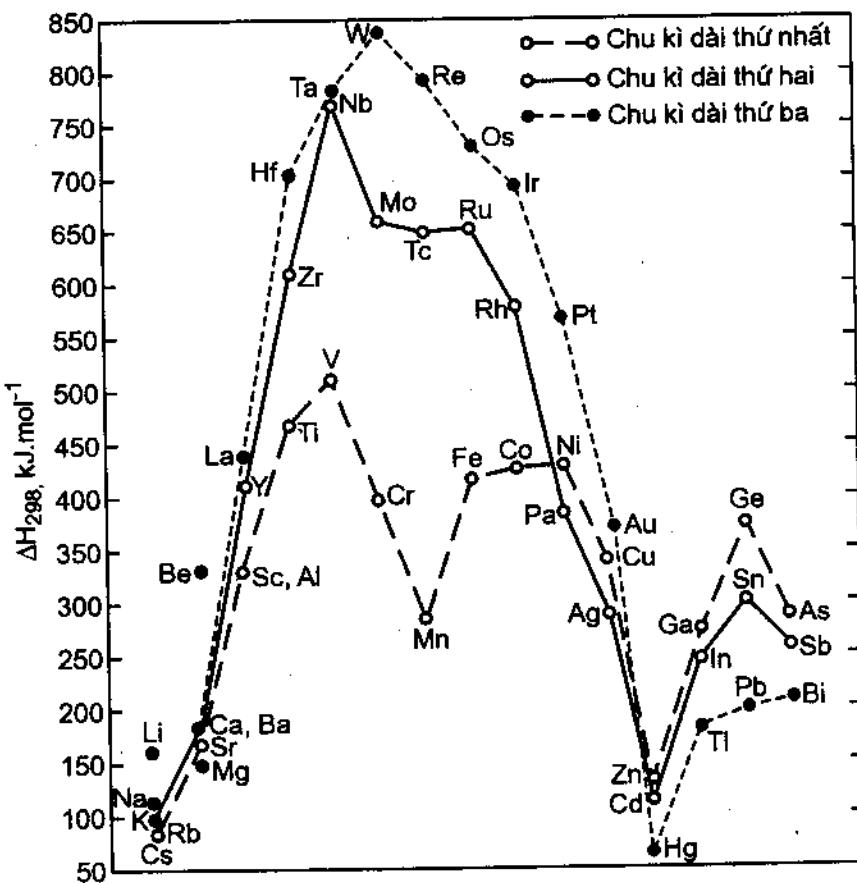
Tính *dẻo* của kim loại được hiểu là dưới tác dụng của lực cơ học bên ngoài kim loại bị biến dạng và dạng này được giữ nguyên khi ngừng tác dụng. Do đó các kim loại chịu được rèn, dát mỏng và kéo thành sợi. Khả năng này có được ở kim loại là do các nguyên tử kim loại trong tinh thể có thể trượt lên nhau mà không phá hủy liên kết hóa học trong tinh thể kim loại.

Tính *rắn* cũng là một tính chất quý của kim loại. Kim loại rắn nhất là crom, mềm nhất là các kim loại kiềm. Tính rắn liên quan đến độ bền của liên kết trong tinh thể. Có thể đánh giá độ bền của liên kết trong tinh thể kim loại bằng entanpi nguyên tử hóa kim loại. Đó là lượng nhiệt cần thiết để chuyển một mol kim loại rắn thành nguyên tử ở áp suất không đổi. Giá trị entanpi nguyên tử hóa kim loại biến thiên trong một phạm vi tương đối rộng từ 78 kJ.mol^{-1} đối với cesi đến 837 kJ.mol^{-1} đối với vonfram (hình 11.2).

Từ hình 11.2 ta thấy xu hướng chung của sự biến thiên entanpi nguyên tử hóa kim loại như sau. Trong một chu kì entanpi nguyên tử hóa tăng dần và đạt giá trị cực đại ở khoảng giữa chu kì, sau đó giảm dần và đạt giá trị cực tiểu ở các kim loại nhóm IIB.

Entanpi nguyên tử hóa lớn ở các kim loại cấu tạo từ các nguyên tử có các obitan hóa trị ($n - 1$) d được diên một phân các electron, nhưng khi số electron ở ($n - 1$) d tăng lên quá một nửa số electron cần để bão hòa phân lớp này thì entanpi nguyên tử hóa lại giảm xuống. Điều này có liên

quan đến sự di chuyển các electron hóa trị vào các obitan phân tử liên kết (làm liên kết kim loại tăng) và các obitan phân tử phản liên kết (làm liên kết kim loại giảm), nếu giải thích liên kết kim loại bằng thuyết vùng. Ở các nguyên tử nguyên tố nhóm IIB số electron ($n - 1$)d đã bão hòa rất bền, nên các electron này hầu như không tham gia liên kết kim loại, do đó entanpi nguyên tử hóa của chúng đạt giá trị cực tiểu.



Hình 11.2. Entanpi nguyên tử hóa ΔH_{298}^0 (kJ.mol $^{-1}$)
của các kim loại M(tt) \rightarrow M (k)

Trong một nhóm A, từ trên xuống entanpi nguyên tử hóa giảm dần liên quan chủ yếu đến kích thước nguyên tử tăng dần. Theo chiều này trong nhóm B entanpi nguyên tử hóa tăng dần, do kích thước nguyên tử không khác nhau lắm, nhưng hiệu năng lượng các obitan hóa trị ns và ($n - 1$) d giảm dần làm cho năng lượng liên kết kim loại tăng dần.

Tính *dẫn điện* và *dẫn nhiệt* tốt của kim loại đều do các electron. Trong tinh thể kim loại các electron hóa trị liên kết các nguyên tử kim loại với nhau. Các electron này chuyển động không ngừng, luôn va chạm với các nguyên tử bên cạnh và trao đổi năng lượng với chúng, nên kim loại dẫn nhiệt tốt.

Tính dẫn điện của kim loại là do sự chuyển động có hướng của các electron trong tinh thể kim loại, khi ta áp một hiệu số điện thế lên hai điểm của một dây kim loại. Tính dẫn điện của kim loại càng lớn khi số electron tham gia dẫn điện trong một đơn vị thể tích và một đơn vị thời gian càng nhiều. Kim loại dẫn điện tốt nhất là bạc, sau đó là đồng. Tính dẫn điện của kim loại đều giảm xuống khi nhiệt độ tăng, vì khi nhiệt độ tăng sự chuyển động hỗn loạn của các electron và chuyển động dao động của các nguyên tử ở các nút mạng tinh thể tăng lên ngăn trở sự chuyển động có hướng của các electron.

Các kim loại không trong suốt vì bề mặt của chúng phản chiếu các tia sáng dội vào. Każ nồng phản chiếu các tia sáng của kim loại làm cho kim loại có ánh kim, cường độ ánh kim phụ thuộc vào phần tia sáng bị hấp thụ, sự hấp thụ này càng ít thì ánh kim càng rõ. Bạc và paladi có ánh kim rõ nhất. Các kim loại phản chiếu hoàn toàn sóng radio, nên người ta có thể phát hiện ra đối tượng kim loại nhờ sóng radio.

Về nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của các kim loại xem thêm các mục 7.3 và 7.4. Ở nhiệt độ nóng chảy và sôi ta đều có :

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

Vậy $T_{nc} = \frac{\Delta H_{nc}}{\Delta S_{nc}}$

và $T_s = \frac{\Delta H_s}{\Delta S_s}$

Sự biến thiên entropi của sự nóng chảy các kim loại gần như nhau và bằng khoảng $10 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, nên nhiệt độ nóng chảy khác nhau của các kim loại chủ yếu phụ thuộc vào entropi nóng chảy. ΔH_{nc} càng lớn, nhiệt độ nóng chảy càng cao. Ví dụ, ΔH_{nc} , ΔS_{nc} và nhiệt độ nóng chảy của một số kim loại sau :

Kim loại	$\Delta H_{nc} (\text{J.mol}^{-1})$	$\Delta S_{nc} (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	$T_{nc} (\text{K})$
Na	2636	7,1	370,8
Al	10669	11,42	933
Fe	14875	8,24	1812

Sự biến thiên entropi khi sôi của đa số kim loại cũng gần như nhau và bằng khoảng $90 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, nên nhiệt độ sôi của các kim loại càng cao khi entanpi bay hơi khi sôi của chúng càng lớn. Ví dụ :

Kim loại	$\Delta H_s (\text{J.mol}^{-1})$	$\Delta S_s (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	$T_s (\text{K})$
Hg	58576	93	630
Na	97906	84,5	1156
Al	284094	104,6	2621
Fe	353966	117	3029

Sự nóng chảy và sự sôi đều phải phá vỡ liên kết trong tinh thể kim loại, nên nói chung liên kết kim loại càng bền thì nhiệt độ nóng chảy và sôi của kim loại càng cao.

11.3. TÍNH CHẤT HÓA HỌC CỦA KIM LOẠI

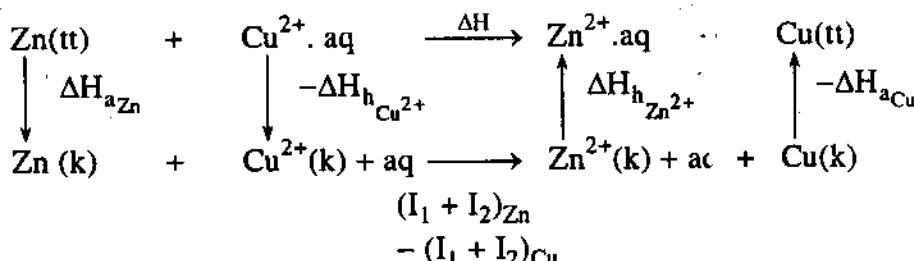
Xét tính chất hóa học của một chất là xét sự tác dụng của chất đó với các chất khác nhau. Có thể biết được khả năng phản ứng của một chất nếu biết được chiều và tốc độ phản ứng của chất đó với các chất mà chúng tham gia. Ta có thể dự đoán được chiều phản ứng dựa vào các số liệu nhiệt động có trong các tài liệu, nhưng để biết tốc độ phản ứng phải qua thực nghiệm.

Để xét chiều phản ứng người ta thường dùng thế đắn^g áp ΔG :

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

Phản ứng chỉ đi theo chiều $\Delta G < 0$, nghĩa là $\Delta H < T\Delta S$. Nếu $\Delta H < 0$ và $\Delta S > 0$ thì $\Delta G < 0$. Tuy nhiên đối với đa số phản ứng hai đại lượng này thường có cùng dấu. Ta có thể dự đoán được dấu của ΔS khi biết trạng thái tập hợp các chất trong phương trình phản ứng. $\Delta S > 0$ khi số mol khí ở sản phẩm lớn hơn số mol khí ở các chất phản ứng và ngược lại. Giá trị ΔS là nhỏ khi số mol khí ở hai về của phương trình phản ứng bằng nhau.

Dấu của ΔH phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố tùy thuộc vào phản ứng cụ thể. Ví dụ 1 :

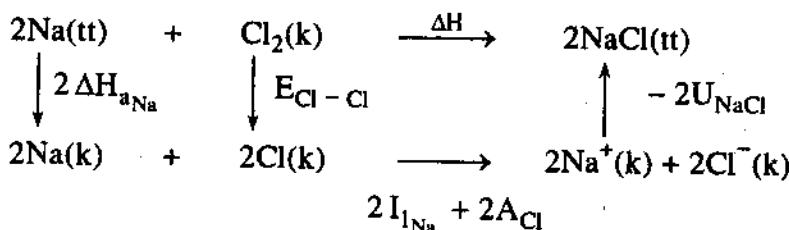


Theo định luật Hess ta có :

$$\Delta H = \Delta H_{a_{Zn}} - \Delta H_{h_{Cu^{2+}}} + (I_1 + I_2)_{Zn} - (I_1 + I_2)_{Cu} + \Delta H_{h_{Zn^{2+}}} - \Delta H_{a_{Cu}}$$

Như vậy ΔH của phản ứng này phụ thuộc vào entanpi nguyên tử hóa ΔH_a của Zn, Cu ; vào năng lượng ion hóa thứ nhất I_1 và thứ hai I_2 của Zn, Cu ; vào entanpi hidrat hóa của Zn^{2+} và Cu^{2+} .

Ví dụ 2 :

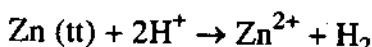


$$\Delta H = 2\Delta H_a + E_{Cl-Cl} + 2I_{Na} + 2A_{Cl} - 2U_{NaCl}$$

Trong trường hợp này ΔH phụ thuộc vào entanpi nguyên tử hóa của Na, năng lượng liên kết cộng hóa trị giữa hai nguyên tử clo E_{Cl-Cl} , năng lượng ion hóa thứ nhất của natri, năng lượng gắn kết electron của clo A_{Cl} và năng lượng mạng lưới tinh thể của natri clorua U_{NaCl} .

Từ hai ví dụ trên ta thấy rằng tính chất hóa học của một chất phụ thuộc rất nhiều yếu tố khác nhau tùy thuộc phản ứng mà nó tham gia. Do đó việc xét tính chất hóa học của các chất một cách tổng quát chỉ có giới hạn và không đơn giản.

Tính chất hóa học đặc trưng của kim loại là *tính khử*, nghĩa là dễ nhường các electron hóa trị khi tham gia phản ứng để có số oxi hóa dương trong các hợp chất tạo thành. Các kim loại có khả năng tạo thành các ion tích điện dương đơn giản. Ví dụ :



Những kim loại có tính khử mạnh nhất là các kim loại kiềm, rồi đến các kim loại kiềm thổ (Ba, Sr, Ca), tiếp đến là Mg, các kim loại nhóm IIIA và nhóm IIIB. Hầu hết các kim loại nhóm B còn lại là các kim loại có tính khử yếu, đặc biệt các kim loại ở cuối các nhóm B.

Hầu hết các kim loại đều bị oxi hóa hoặc ở nhiệt độ thường hoặc khu đun nóng hoặc ở nhiệt độ cao, trừ một số không phản ứng với oxi, có thể kể vàng, platin, bạc,...

Rubiđi và cesi tự bốc cháy trong không khí ngay ở nhiệt độ thường. Các kim loại kiềm còn lại và các kim loại kiềm thổ nhanh chóng bị oxi không khí oxi hóa ngay ở nhiệt độ thường, nên chúng phải được bảo quản tránh sự tiếp xúc với không khí.

Nhiều kim loại cũng bị oxi không khí oxi hóa ở nhiệt độ thường, nhưng tạo được màng oxit bảo vệ cho kim loại khỏi bị oxi hóa tiếp, như Be, Mg, Al, Ga, In, Pb, Bi và hầu hết các kim loại của các nhóm B. Một số kim loại bền cả đối với không khí và nước nên được dùng để chế tạo hợp kim hoặc (và) dùng để mạ chống ăn mòn cho các vật liệu kim loại được bảo vệ (xem mục 10.8).

Các kim loại có khả năng phản ứng mạnh với *halogen*, đặc biệt với flo, clo, sau đó là brom.

Tất cả các kim loại đều phản ứng được với flo, clo ở nhiệt độ thường, khi đun nóng hoặc ở nhiệt độ cao. Phản ứng của kim loại với brom hạn chế hơn, một số kim loại không phản ứng với iot. Ví dụ, các kim loại kiềm tự bốc cháy trong khí quyển clo ẩm ở nhiệt độ thường. Đồng kim loại có tính khử yếu, nhưng nếu dây đồng mảnh khi được đốt nóng đủ cũng cháy trong khí quyển clo. Crom, molipden và vonfram là những kim loại kém hoạt động, tác dụng với flo ngay ở nhiệt độ thường, với clo khi đun nóng, với brom chỉ có crom, molipden tác dụng và với iot chỉ có crom phản ứng ở nhiệt độ đủ nóng.

Lưu huỳnh cũng là phi kim có khả năng phản ứng rất lớn với kim loại. Hầu hết các kim loại phản ứng trực tiếp với lưu huỳnh ở điều kiện này hay điều kiện khác.

Ở điều kiện thường khi nghiền kim loại kiềm với lưu huỳnh sẽ gây phản ứng nổ. Thủy ngân là kim loại kém hoạt động, nhưng do nó ở thể lỏng, nên khi trộn với bột lưu huỳnh phản ứng cũng xảy ra ngay ở nhiệt độ thường. Do đó khi thủy ngân rơi vãi lên sàn nhà người ta thường rắc bột lưu huỳnh lên thủy ngân để chuyển nó thành sunfua không bay hơi vì hơi Hg rất độc. Các kim loại khác phản ứng với lưu huỳnh khi đun nóng hoặc ở nhiệt độ cao.

Nito là phi kim khá trơ về phương diện hóa học, do liên kết ba giữa hai nguyên tử trong phân tử N₂ rất bền. Ở nhiệt độ thường hầu như chỉ có liti phản ứng được với nito. Khi đun nóng đủ, nhiều kim loại phản ứng được với nito, như kim loại các nhóm IIA, IIIA, IIIB, IVB, VB, VIB, VII B, Zn...

Ở nhiệt độ thường các kim loại không phản ứng với cacbon. Ở nhiệt độ cao nhiều kim loại tác dụng được với cacbon, như kim loại các nhóm IIA, IVB, VB, VIB, các lantanoit, các actinoit, liti, nhôm, magie, sắt, coban, đồng...

Một số kim loại phản ứng được với hidro nhưng chỉ ở nhiệt độ cao, như các kim loại kiềm, kiềm thổ, kim loại các nhóm IIIB, VB, crom... Nhiều kim loại có khả năng hấp phụ hay hòa tan khí hidro, nhưng không tạo hợp chất hóa học, đặc biệt các kim loại họ platin.

Nhiều kim loại tác dụng được với nước, dung dịch axit và kiềm tạo thành khí hidro, nghĩa là trong trường hợp này kim loại nhường các electron cho H^+ của nước hoặc của axit. Những axit thông dụng có tính chất này là H_2SO_4 loãng, HCl và CH_3COOH . Dung dịch kiềm thường dùng là NaOH hay KOH.

Để biết được một kim loại có thể đẩy được hidro khỏi nước, dung dịch axit hay kiềm ta có thể căn cứ vào hai điều kiện sau : thế khử của cặp H^+/H_2 trong môi trường xét lớn hơn thế khử của cặp M^{n+}/M và hợp chất của kim loại sinh ra do phản ứng không tạo thành lớp bảo vệ ngăn cách kim loại với chất phản ứng.

Thế khử ở $25^\circ C$ của cặp H^+/H_2 ($P_{H_2} = 1\text{ atm}$) ở các môi trường như sau :

Môi trường	pH = 0	pH = 7	pH = 14
$\epsilon(H^+/H_2)$, V	0,000	- 0,413	- 0,828

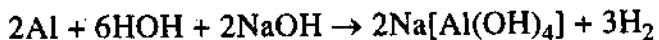
Hầu hết các kim loại có thể khử chuẩn âm đều đẩy được hidro khỏi H_2SO_4 loãng, HCl và CH_3COOH .

Một số kim loại có thể khử chuẩn âm nhưng không phản ứng hoặc phản ứng hạn chế với H_2SO_4 loãng, HCl loãng như chì, tali vì tạo thành các hợp chất ít tan bảo vệ cho kim loại.

Số kim loại đẩy được hidro khỏi nước ít hơn nhiều so với số kim loại đẩy được hidro khỏi các axit, vì nồng độ H^+ trong nước nguyên chất rất nhỏ và các sản phẩm phản ứng thường là ít tan bảo vệ cho kim loại.

Các kim loại kiềm, kiềm thổ đẩy được hidro khỏi nước ngay ở nhiệt độ thường. Một số kim loại có thể khử chuẩn rất âm như magie, nhôm nhưng khi tác dụng với nước tạo thành $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ ít tan trên bề mặt kim loại bảo vệ cho kim loại, nên thực tế hai kim loại này không tác dụng với nước.

Số kim loại đẩy được hidro khỏi nước trong dung dịch kiềm nhiều hơn số kim loại đẩy được hidro khỏi nước trong môi trường trung tính. Có thể giải thích hiện tượng này qua ví dụ của nhôm. Nhôm thực tế không tác dụng với nước vì tạo lớp Al(OH)_3 ít tan bảo vệ, nhưng nếu thêm dung dịch kiềm vào thì Al(OH)_3 bị hòa tan và Al lại tiếp tục tác dụng với nước. Tuy nhiên đúng hơn là giải thích khả năng phản ứng này khi so sánh thế khử của hai cặp oxi hóa – khử trong phản ứng. Ở pH = 14 thì $\epsilon(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,828\text{V}$, còn $\epsilon[(\text{Al(OH)}_4^- / \text{Al})] = -2,35\text{V}$, nghĩa là thế khử của nhôm âm hơn thế khử của hidro trong môi trường kiềm nên phản ứng sau xảy ra :



Những kim loại thông dụng đẩy được hidro khỏi nước trong dung dịch kiềm là nhôm, kẽm, thiếc, chì.

Số kim loại tác dụng được với axit sunfuric đặc và axit nitric, đặc biệt khi nóng, nhiều hơn nhiều so với số kim loại tác dụng được với axit sunfuric loãng và axit clohiđric. Những kim loại kém hoạt động có thể khử dương như đồng, bạc, thủy ngân hòa tan được trong các axit này và sản phẩm phản ứng không bao giờ là hidro, vì tính oxi hóa của các axit này là S (VI) trong H_2SO_4 và N (V) trong HNO_3 .

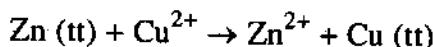
H_2SO_4 đặc, nóng khi tác dụng với kim loại cho khí SO_2 . Nếu kim loại tham gia phản ứng là kim loại hoạt động thì ngoài sản phẩm chính là SO_2 , còn tạo thành S và H_2S .

HNO_3 đặc tác dụng với kim loại cho khí NO_2 màu nâu. HNO_3 loãng tác dụng với kim loại thì tùy nồng độ và tùy độ hoạt động của kim loại mà sinh ra các sản phẩm khác nhau. Thông thường HNO_3 loãng tác dụng với kim loại tạo thành khí NO không màu, nếu là kim loại hoạt động thường tạo ra hỗn hợp NO , N_2O , N_2 , NH_4^+ .

H_2SO_4 đặc, nguội và đặc biệt HNO_3 đặc, nguội gây thu động cho một số kim loại như sắt, nhôm, crom... do tạo thành lớp oxit bền chắc bảo vệ sau khi nhúng các kim loại này trong các axit đó.

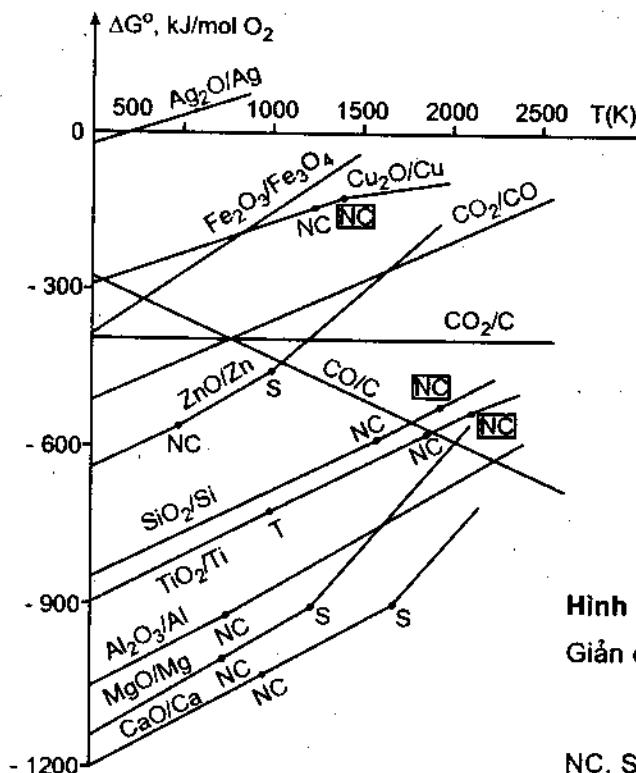
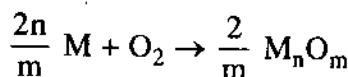
Một số kim loại rất kém hoạt động như vàng, platin, ruteni, rodi, iridi, vonfram, niobi, tantan... không tác dụng được với các axit riêng biệt, nhưng hòa tan trong nước cường toan (hỗn hợp $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ đặc) hoặc trong hỗn hợp dung dịch $\text{HF} + \text{HNO}_3$.

Về phương diện nhiệt động ta có thể suy đoán được rằng kim loại có thế khử bé đẩy được kim loại có thế khử lớn hơn ra khỏi dung dịch muối của nó. Ví dụ, $\varepsilon^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = -0,763V < \varepsilon^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = 0,337V$ nên xảy ra phản ứng sau :



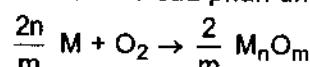
Tuy nhiên có phản ứng thỏa mãn điều kiện nhiệt động, nhưng không thỏa mãn điều kiện động học thì cũng không xảy ra. Ví dụ, không kim loại nào có thế khử nhỏ hơn $\varepsilon(Fe^{2+}/Fe)$ mà đẩy được sắt ra khỏi dung dịch muối Fe^{2+} .

Phản ứng giữa kim loại và oxit chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao. Để biết được phản ứng nào có thể xảy ra người ta thường dùng giản đồ $\Delta G^{\circ} - T$ của phản ứng sau với một mol oxi (hình 11.3) :



Hình 11.3.

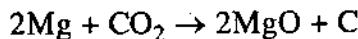
Gian đồ $\Delta G^{\circ} - T$ của phản ứng :



NC, S – nhiệt độ nóng chảy, sôi của đơn chất M ;

NC – nhiệt độ nóng chảy của oxit ;
T – biến đổi thù hình.

Từ giản đồ 11.3 ta có thể dự đoán được các tính chất sau. Ở nhiệt độ xác định ΔG° của phản ứng tạo oxit nào bé (đường biểu diễn $\Delta G^\circ - T$ nằm ở dưới) thì đơn chất M tạo oxit đó có thể khử được oxit có ΔG° của phản ứng tạo thành nó lớn hơn (đường biểu diễn $\Delta G^\circ - T$ nằm ở trên). Ví dụ, các đường biểu diễn $\Delta G^\circ - T$ của các phản ứng tạo CaO, MgO, Al₂O₃ nằm thấp nhất, nên Ca, Mg, Al khử được các oxit có đường biểu diễn nằm trên chúng, chẳng hạn, Mg khử được CO₂ ở nhiệt độ cao :



Vì vậy không thể dùng khí CO₂ để dập tắt ngọn lửa khi Mg đang cháy.

Phương pháp điều chế kim loại bằng phản ứng giữa kim loại và oxit được gọi là *phương pháp nhiệt kim loại*, chẳng hạn phương pháp nhiệt nhôm được dùng để điều chế Cr, Mn.

11.4. HÓA HỌC CÁC PHI KIM

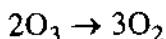
Nguyên tử của các phi kim đều có số electron ở lớp ngoài cùng lớn hơn ba, trừ hiđro, bo đã kể ở trên (mục 2.7).

Trừ các khí hiếm, các phi kim đã biết hiện nay là 16, chúng nằm ở góc bên phải phía trên trong bảng tuần hoàn.

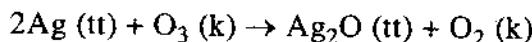
Ở điều kiện thường chỉ có brom ở thể lỏng, hiđro, flo, clo, oxi, nitơ ở thể khí. Phân tử của các chất này đều gồm hai nguyên tử. Các phi kim còn lại là iot, atatin, lưu huỳnh, selen, telu, photpho, arsen, cacbon, silic và bo ở thể rắn có cấu trúc tinh thể khác nhau.

Hiện tượng thù hình khá phổ biến ở các phi kim, như oxi có hai dạng thù hình là O₂ (oxi) và O₃ (ozon) ; graphit, kim cương, fuleren là các dạng thù hình của cacbon ; photpho trắng, photpho đỏ là hai dạng thù hình của photpho ; lưu huỳnh trực thoi và lưu huỳnh một nghiêng là hai dạng thù hình của lưu huỳnh ; v.v...

Tính chất lí học và hoạt động hóa học của một chất phụ thuộc nhiều vào các dạng thù hình. Liên kết hóa học trong các dạng thù hình càng ít bền thì các tính chất này thường đi kèm với nhau : ít bền, hoạt động hóa học mạnh hơn. Ví dụ, liên kết O – O trong O₃ kém bền hơn trong O₂ nên O₃ ít bền hơn O₂, dễ phân hủy theo phản ứng sau :

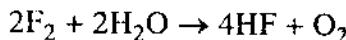
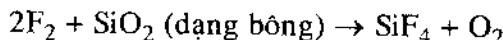


Tính chất oxi hóa của O₃ lớn hơn O₂ nhiều. Ví dụ, O₃ ôxi hóa được Ag thành Ag₂O trong khí đó O₂ không phản ứng được :



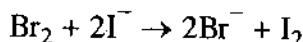
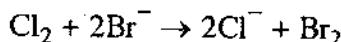
Nhiều trường hợp cũng quan sát thấy dạng thù hình ít bền có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn, chẳng hạn photpho trắng ít bền hơn photpho đỏ, nhiệt độ nóng chảy của photpho trắng 44,2°C của photpho đỏ là 600°C.

Flo là phi kim có tính oxi hóa mạnh nhất, oxi hóa tất cả các kim loại, đa số các phi kim và nhiều hợp chất, kể cả một số hợp chất bền như bông thủy tinh, nước :



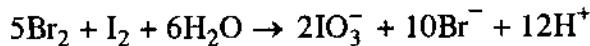
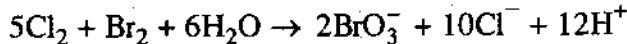
Các phi kim còn lại có tính oxi hóa đặc trưng, nhưng thể hiện cả tính chất khử. Hoạt động hóa học lớn nhất trong số các phi kim là halogen, tiếp đến là oxi, lưu huỳnh. Phản ứng với oxi thường xảy ra mãnh liệt ở nhiệt độ cao. Nitơ ở nhiệt độ thường rất trơ, hoạt tính của nó tăng lên khi tăng nhiệt độ, đặc biệt với kim loại. Photpho hoạt động hóa học hơn nitơ, vì liên kết trong đơn chất photpho ít bền hơn. Photpho trắng cháy trong không khí ở 35°C, photpho đỏ cháy ở nhiệt độ cao hơn (khoảng 250°C). Bo, cacbon và silic cũng chỉ tham gia phản ứng ở nhiệt độ cao. Hidro cũng khá trơ ở nhiệt độ thường, vì liên kết H – H trong H₂ rất bền. Ở nhiệt độ thường H₂ chỉ phản ứng với flo. Khi đun nóng, có mặt chất xúc tác hoạt tính tăng lên mạnh. Asen, selen và telu là các phi kim có hoạt tính hóa học trung bình.

Khi so sánh tính chất hóa học của các phi kim trong một nhóm ta thấy rằng, tính oxi hóa giảm dần đồng thời tính khử tăng dần từ trên xuống. Ví dụ, halogen đứng trên đáy được halogen đứng dưới trong nhóm theo phản ứng sau :



Điều đó chứng tỏ tính oxi hóa giảm dần từ Cl₂ đến Br₂ và từ Br₂ đến I₂.

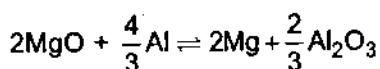
Trừ F₂, các halogen còn lại đều có tính khử và tính chất này tăng dần từ trên xuống trong nhóm. Ví dụ :



Từ trái sang phải trong chu kì nói chung tính oxi hóa của các phi tảng dần và tính khử giảm dần. Ví dụ, xét các phi kim từ trái sang phải ở chu kì 2. Khả năng phản ứng với hidro tăng dần theo chiều B, C, N, O và F. Bo không phản ứng với hidro, C và N₂ phản ứng rất khó khăn, O₂ phản ứng nổ với H₂ khi đun nóng, F₂ phản ứng nổ với H₂ ngay ở nhiệt độ thấp. Bo và cacbon cháy trong oxi ở nhiệt độ cao, nitơ phản ứng rất khó khăn với oxi ở nhiệt độ cao, flo không có tính khử.

Câu hỏi và bài tập

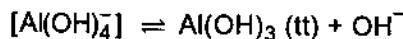
- 11.1. Dùng bảng tuần hoàn tính xem có bao nhiêu nguyên tố là kim loại và cho biết vị trí của chúng trong bảng.
- 11.2. Natri có cấu trúc tinh thể lập phương tâm khối, nhôm có cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt, magie có cấu trúc tinh thể sáu phương đặc khít. Hãy vẽ các ô mạng cơ sở của ba kim loại này (tự tham khảo thêm tài liệu).
- 11.3. Giải thích tính dẫn điện, dẫn nhiệt tốt của kim loại. Tại sao khi tăng nhiệt độ, độ dẫn điện của kim loại lại giảm.
- 11.4. Tại sao nhiệt độ nóng chảy và sôi của đa số các kim loại ở áp suất xác định hầu như chỉ phụ thuộc vào ΔH_{nc} và ΔH_{s} của chúng ?
- 11.5. Giải thích tại sao các kim loại kiềm có tính khử mạnh nhất so với các kim loại khác trong bảng tuần hoàn và tính chất này tăng dần từ trên xuống trong nhóm ? Lấy ví dụ minh họa.
- 11.6. Điều kiện để một kim loại đẩy được hidro ra khỏi axit (H₂SO₄ loãng, HCl), ra khỏi nước (ở pH = 7 và pH = 14) là gì ? Lấy ví dụ.
- 11.7. Tại sao một kim loại tác dụng với H₂SO₄ đặc và HNO₃ không cho H₂, sản phẩm của phản ứng là gì ? Lấy ví dụ minh họa.
- 11.8. Tính thụ động của kim loại là gì ? Nguyên nhân của tính chất này ?
- 11.9. Dựa vào giản đồ $\Delta G^\circ - T$ ở hình 11.3 hãy cho biết chiều của phản ứng sau ở 1500K và ở 2000K :



11.10. Viết các phương trình phản ứng sau :

- a) Fe + Cl₂ ;
- b) Fe + HCl
- c) Fe + H₂SO₄ đặc, nóng ;
- d) Fe + HNO₃ đặc, nóng
- e) Fe + HNO₃ loãng ;
- g) Fe + AgNO₃ loãng
- h) Fe + Fe³⁺ [$\epsilon^{\circ}(Fe^{2+}/Fe) = -0,44V$; $\epsilon^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V$]
- i) Fe²⁺ + Ag⁺ [$\epsilon^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V$; $\epsilon^{\circ}(Ag^{+}/Ag) = 0,80 V$]
- k) Fe + S $\xrightarrow{t^{\circ}}$;
- l) Fe + C $\xrightarrow{t^{\circ}}$

11.11. Nếu thêm từ từ dung dịch NaOH vào dung dịch Al³⁺ đầu tiên thấy xuất hiện kết tủa trắng Al(OH)₃, sau đó kết tủa này vừa tan hết ở pH = 10,9. Tính nồng độ của Al³⁺ lúc ban đầu và nồng độ các ion có mặt trong dung dịch khi cân bằng ở pH = 10,9. Cho biết tích số tan của Al(OH)₃ là 10⁻³² và hằng số cân bằng của phản ứng sau là 1/40 :



$$Đ.S. [Al^{3+}]_o = 3,17 \cdot 10^{-2} M; \quad [Al^{3+}] = 2 \cdot 10^{-23} M;$$

$$[Al(OH)_4^-] = 3,17 \cdot 10^{-2} M; \quad [OH^-] = 7,94 \cdot 10^{-4} M$$

11.12. Tính năng lượng mạng lưới của MgO (tt), biết rằng entanpi nguyên tử hóa của Mg (tt) là 147,7 kJ.mol⁻¹, entanpi tạo thành của nguyên tử O (k) là 249,2 kJ.mol⁻¹, năng lượng ion hóa I₁ + I₂ của Mg là 2189 kJ.mol⁻¹, năng lượng gắn kết electron A₁ + A₂ của oxi là 657 kJ.mol⁻¹ và entanpi tạo thành của MgO (tt) là ~ 601,7 kJ.mol⁻¹.

$$Đ.S. 3844,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

11.13. Dùng các số liệu trong bảng sau để tính nhiệt độ nóng chảy và sôi của các kim loại Ti, Cr và Mn :

	Ti (tt)	Cr (tt)	Mn (tt)
ΔH_{nc}° (kJ.mol ⁻¹)	15,5	14,6	14,6
ΔS_{nc}° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	8	6,7	9,6
ΔH_s° (kJ.mol ⁻¹)	430	349	225
ΔS_s° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	121	120	95

$$Đ.S. T_{nc}(K) : 1939 (\text{Ti}) ; 2179 (\text{Cr}) ; 1521 (\text{Mn}).$$

$$T_s (K) : 3554 (\text{Ti}) ; 2908 (\text{Cr}) ; 2368 (\text{Mn}).$$

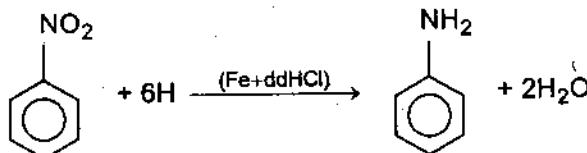
11.14. Ở 25°C $\epsilon^{\circ}(Ag^+/Ag) = 0,80V$. Tích số tan của AgI là $1,5 \cdot 10^{-16}$. Hỏi Ag (tt) có đẩy được hidro khỏi dung dịch H₂ 1M và dung dịch H₂ 10⁻² không ?

$$Đ.S. \text{ Trong dd H}_2 1\text{M: } \epsilon^{\circ}(AgI/Ag) = -0,13V < \epsilon^{\circ}(H^+/H_2) = 0,00V: \text{ đẩy được.}$$

$$\text{Trong dd H}_2 10^{-2}\text{M: } \epsilon(AgI/Ag) = -0,0156V > \epsilon(H^+/H_2) = -0,118V: \text{ không đẩy được.}$$

11.15. Giải thích tại sao hiđro vừa có tính khử vừa có tính oxi hóa. Lấy ví dụ minh họa.

11.16. Người ta có thể điều chế anilin bằng phản ứng giữa nitrobenzen và hiđro mới sinh ($\text{Fe} + \text{dd HCl}$) :



Nếu dùng khí hiđro thay cho hiđro mới sinh phản ứng này không xảy ra.
Giải thích tại sao ?

11.17. Tại sao flo không có số oxi hóa dương trong các hợp chất và chỉ có hóa trị một, trong khi đó các halogen khác lại có cả số oxi hóa dương và có các hóa trị 1, 3, 5 và 7 ?

11.18. Tại sao chỉ có thể dùng phương pháp MO – LCAO mới giải thích được tính thuận từ của các phân tử B_2 và O_2 , còn phương pháp VB không giải thích được?

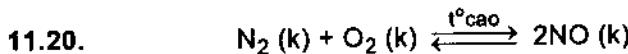
11.19. Dùng các số liệu dưới đây giải thích những nguyên nhân gì làm cho flo có tính oxi hóa mạnh hơn clo trong phản ứng $\text{H}_2(k) + \text{X}_2(k) \rightarrow 2\text{HX}(k)$?

Năng lượng liên kết ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $E_{\text{H}} - \text{H} = 432$; $E_{\text{F}} - \text{F} = 151$; $E_{\text{Cl}} - \text{Cl} = 239$; $E_{\text{H}} - \text{F} = 565$; $E_{\text{H}} - \text{Cl} = 431$.

Entropi ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $S_{\text{H}_2} = 130,59$; $S_{\text{F}_2} = 203,3$; $S_{\text{HF}} = 173,51$;

$S_{\text{Cl}_2} = 222,95$; $S_{\text{HCl}} = 186,68$.

D.S. $\Delta G(2\text{HF}) = -551 \text{ kJ} < \Delta G(2\text{HCl}) = -202 \text{ kJ}$ do $E_{\text{F}} - \text{F} < E_{\text{Cl}} - \text{Cl}$ và $E_{\text{H}} - \text{F} \gg E_{\text{H}} - \text{Cl}$



Nếu xuất phát từ hỗn hợp cùng số mol N_2 và O_2 thì khi cân bằng có 10% O_2 đã phản ứng. Nếu dùng không khí (80% N_2 , 20% O_2 theo thể tích) thì khi cân bằng có bao nhiêu phần trăm O_2 sẽ phản ứng ?

D.S. 20%.

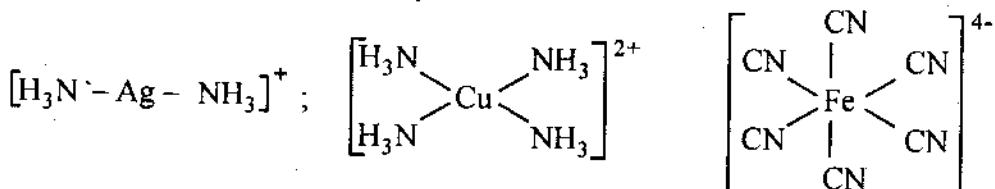
Chương 12. MỘT SỐ LOẠI HỢP CHẤT VÔ CƠ

12.1. PHỨC CHẤT

Ngoài những hợp chất thông thường như AgNO_3 , CuSO_4 , FeSO_4 chúng ta còn gặp những hợp chất phức tạp hơn như $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Các hợp chất phức tạp này được gọi là các *phức chất* hay các *hợp chất phối tử*.

Các phức chất trên gồm hai ion, ion trong dấu mốc vuông gọi là *ion phức* hoặc là *cấu nội của phức chất*, ion ngoài dấu mốc vuông là *cấu ngoại của phức chất*.

Các ion phức trên có cấu tạo như sau :

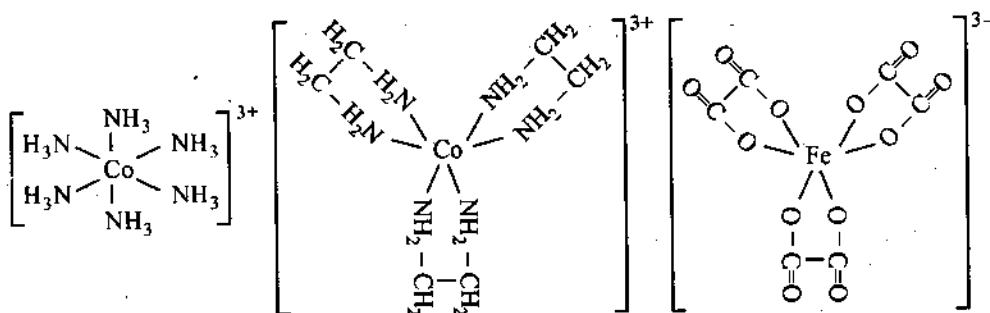


Từ các sơ đồ cấu tạo trên ta thấy trong ion phức có hai thành phần là *nhân trung tâm* và các *phối tử*. Nhân trung tâm thường là ion dương kim loại, đặc biệt là các ion kim loại chuyển tiếp, như Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} . Phối tử có thể là ion âm hoặc phân tử trung hòa, như CN^- , NH_3 .

Trong ion phức số các *phối tử vượt quá số cần thiết ứng với hóa trị có điển của nhân trung tâm* trong các hợp chất thông thường. Ví dụ, Ag^+ có hóa trị một, nhưng liên kết được hai phân tử NH_3 ; Fe^{2+} có hóa trị hai, nhưng liên kết được sáu ion CN^- . Đây là *dấu hiệu chính để nhận biết một phức chất*.

Người ta cũng gặp những phức chất không có cấu ngoại, như $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, phức chất có nhiều hơn một nhân trung tâm, như $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ hoặc một phân tử phức chất chứa hai ion phức, như $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$.

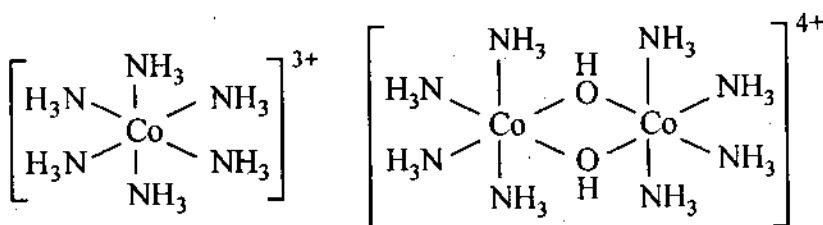
Một phân tử hay một ion là phối tử có thể có một nguyên tử hay nhiều hơn một nguyên tử liên kết với nhân trung tâm. Ví dụ :



Phối tử NH_3 có một nguyên tử N liên kết với nhân trung tâm Co^{3+} , etilendiamin $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ có hai nguyên tử N liên kết với nhân trung tâm Co^{3+} , ion oxalat $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ có hai nguyên tử oxi liên kết với nhân trung tâm Fe^{3+} .

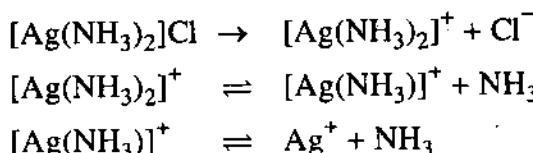
Số nguyên tử của một phối tử liên kết trực tiếp với nhân trung tâm gọi là *dung lượng phối trí của phối tử*. NH_3 và những ion CN^- , NO_2^- , Cl^- , OH^- có dung lượng phối trí bằng một. Etilendiamin, ion oxalat có dung lượng phối trí bằng hai.

Số nguyên tử của các phối tử liên kết với một nhân trung tâm trong ion phức gọi là *số phối trí của nhân trung tâm*. Ví dụ :



Số phối trí của Co^{3+} ở hai ion phức trên đều bằng 6.

Khi phức chất hòa tan trong nước, phân tử của nó phân li hoàn toàn ra ion phức và cầu ngoại của phức chất. Sau đó ion phức phân li không hoàn toàn ra từng phối tử. Ví dụ :

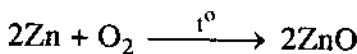
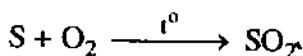


Mỗi phương trình phân li không hoàn toàn ra phối tử ứng với một hằng số điện li của ion phức. Từ các hằng số này ta có thể biết được mức độ phân li của ion phức trong dung dịch.

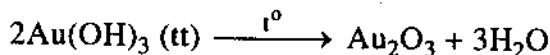
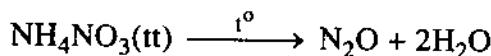
12.2. OXIT

Oxit là hợp chất hai nguyên tố chứa oxi, trong đó oxi có số oxi hóa -2. Công thức phân tử của oxit là X_nO_m . Một số hợp chất khác cũng có công thức giống oxit, nhưng trong đó số oxi hóa của oxi lớn hơn -2, như hidro peoxit H_2O_2 , natri peoxit Na_2O_2 , bari peoxit BaO_2 với số oxi hóa của oxi là -1, kali supeoxit KO_2 với số oxi hóa của oxi là -1/2, kali ozonit KO_3 với số oxi hóa của oxi là -1/3, oxi diflورua OF_2 với số oxi hóa của oxi là +2.

Hầu hết các oxit có thể được tạo thành bằng phản ứng trực tiếp của các đơn chất. Ví dụ :

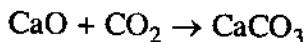
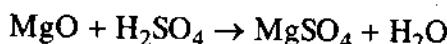


Một số oxit chỉ được tạo thành bằng phương pháp gián tiếp. Ví dụ :



Dựa vào tính chất hóa học người ta chia các oxit thành bốn loại là oxit bazơ, oxit axit, oxit lưỡng tính và oxit không tạo muối (oxit trung tính).

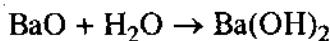
Oxit bazơ là oxit có thể tác dụng được với axit (hoặc oxit axit) tạo thành muối. Ví dụ :



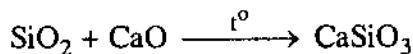
Các oxit bazơ được tạo thành bởi các nguyên tố kim loại mạnh, như các kim loại kiềm, kiềm thổ, magie, tali, lantan, các lantanoit và các kim loại chuyển tiếp có số oxi hóa thấp.

Liên kết hóa học trong các oxit bazơ có đặc tính ion lớn, nên các oxit bazơ có nhiệt độ nóng chảy cao, ở điều kiện thường là chất rắn.

Nhiều oxit bazơ không tan trong nước và không tác dụng hóa học với nước. Đa số oxit bazơ của các kim loại mạnh tác dụng được với nước tạo thành bazơ tương ứng, như oxit của kim loại kiềm, kiềm thổ, tali (I). Ví dụ :



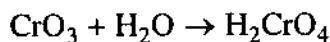
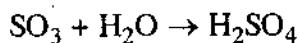
Oxit axit là oxit tác dụng được với kiềm (hay oxit bazơ) tạo thành muối. Ví dụ :



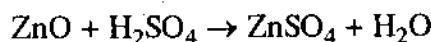
Oxit của các phi kim và oxit của đa số kim loại chuyển tiếp có số oxi hóa cao là oxit axit.

Liên kết hóa học trong các oxit axit là liên kết cộng hóa trị, nên chúng có nhiệt độ nóng chảy thấp (trừ một số có cấu trúc tinh thể bền như SiO_2 , B_2O_3 , WO_3 , MoO_3 ...). Ở điều kiện thường một số oxit axit ở thể khí như CO_2 , SO_2 , Cl_2O , một số ở thể lỏng như N_2O_3 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 còn đa số ở thể rắn.

Phần lớn các oxit axit tác dụng được với nước tạo thành axit tương ứng. Ví dụ :



Oxit lưỡng tính là oxit có thể tác dụng được cả với axit và với kiềm tạo thành muối. Ví dụ :

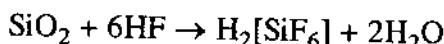


Có thể kể ra nhiều oxit lưỡng tính : BeO , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Sc_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO , VO_2 , PtO_2 , As_4O_6 , Sb_4O_6 , MnO_2 , TcO_2 , ReO_2 , GeO_2 , SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Cu_2O , CuO , Ag_2O , Au_2O , Au_2O_3 .

Số oxit không tạo muối rất ít, chúng không tác dụng với axit và với kiềm. Ví dụ, N_2O , NO .

Ngoài bốn loại oxit trên còn tồn tại oxit mà trong phân tử của nó chứa nguyên tố tạo oxit có số oxi hóa khác nhau và gọi là oxit hỗn tạp. Ví dụ, Pb_3O_4 chứa Pb(II) và Pb(IV) có thể viết nó dưới dạng $\text{PbO}_2 \cdot 2\text{PbO}$. Oxit Fe_3O_4 chứa Fe(II) và Fe(III) và được coi như $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Lưu ý rằng có một số ít oxit thể hiện tính chất hóa học khác với điều đã trình bày ở trên. Ví dụ, SiO_2 là oxit axit nhưng lại tác dụng được cả với axit HF :



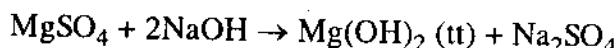
Do đó axit HF được dùng để khắc trên thủy tinh. Phản ứng này xảy ra được có nguyên nhân chính là liên kết Si – F ở sản phẩm rất bền.

Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 khi đã nung ở nhiệt độ cao thì chúng không tác dụng với các axit nữa vì chúng chuyển thành cấu trúc tinh thể rất bền.

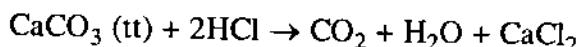
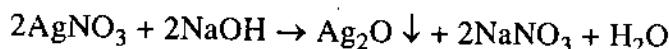
12.3. HIDROXIT

Mỗi oxit bazơ, oxit axit hay oxit lưỡng tính đều có hidroxit bazơ, hidroxit axit (axit có oxi) hay hidroxit lưỡng tính tương ứng. Công thức tổng quát của hidroxit có thể viết là $\text{O}_m\text{X(OH)}_n$, m có thể bằng 0, 1, 2 hay 3. Thông thường hidroxit bazơ và hidroxit lưỡng tính có giá trị $m = 0$, còn hidroxit axit có giá trị $m \geq 0$. Ví dụ, oxit bazơ CaO có hidroxit tương ứng Ca(OH)_2 là bazơ, oxit axit SO_3 ứng với hidroxit axit $\text{O}_2\text{S(OH)}_2$ (thường được viết H_2SO_4), oxit lưỡng tính Al_2O_3 ứng với hidroxit lưỡng tính Al(OH)_3 .

Một số hidroxit có thể được tạo thành bằng phản ứng giữa oxit và nước như đã trình bày trong phần oxit. Đa số hidroxit được tạo thành bằng phản ứng trao đổi giữa muối và kiềm trong dung dịch. Ví dụ :



Một số hidroxit không bền, nên không thể điều chế được chúng, chẳng hạn, AgOH , Hg(OH)_2 , CuOH , AuOH ; H_2CO_3 , H_2SO_3 ... dễ phân hủy thành oxit và nước ngay ở nhiệt độ thường :



Hầu hết các hidroxit axit dễ tan trong nước, đa số các hidroxit bazơ và lưỡng tính khó tan trong nước. Các hidroxit bazơ dễ tan trong nước là các hidroxit kim loại kiềm, TlOH . Các hidroxit bazơ khá tan trong nước là các hidroxit kim loại kiềm thổ.

Từ trái sang phải trong một chu kì nói chung *tính bazơ* của oxit và hiđroxit tương ứng chứa nguyên tố tạo oxit có số oxi hóa cao nhất *giảm dần*, đồng thời *tính axit tăng dần*. Ví dụ, xét trong chu kì 3 :

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3	Cl_2O_7
NaOH	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	H_4SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4	HClO_4
bazơ	luồng tính			axit		

←—————→ luồng tính ←—————→ axit ←—————→
tính bazơ giảm, tính axit tăng

Từ trên xuống trong một nhóm cũng quan sát thấy *tính bazơ* của oxit và hiđroxit tương ứng *tăng*, đồng thời *tính axit giảm*. Ví dụ, xét trong nhóm IIA :

BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
luồng tính	bazơ yếu		bazơ mạnh	

←—————→ bazơ yếu ←—————→ bazơ mạnh ←—————→
Tính axit giảm, tính bazơ tăng

Nếu một nguyên tố tạo được nhiều oxit (hiđroxit) thì tính bazơ giảm dần, tính axit tăng dần theo số oxi hóa tăng của nguyên tố tạo oxit. Ví dụ :

MnO	MnO_2	MnO_3	Mn_2O_7
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_4$	H_2MnO_4	HMnO_4
bazơ	luồng tính		axit

←—————→ bazơ ←—————→ luồng tính ←—————→ axit ←—————→
tính bazơ giảm, tính axit tăng

Để đánh giá lực axit mạnh hay yếu của hiđroxit axit, người ta thường sử dụng quy tắc kinh nghiệm gần đúng của Pauling. Theo ông nếu viết công thức của phân tử hiđroxit axit là $\text{O}_m\text{X}(\text{OH})_n$, thì m là số nguyên tử oxi liên kết trực tiếp với nguyên tố trung tâm X, mà không liên kết với hidro, còn n là số nhóm OH trong đó oxi vừa liên kết với X vừa liên kết với hidro. Lực axit tăng dần theo giá trị của m.

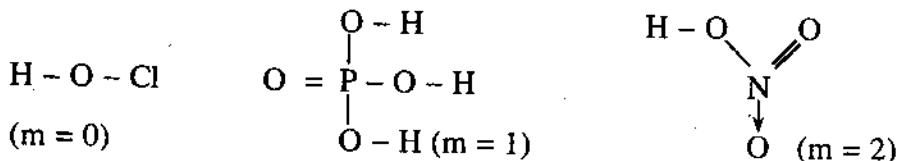
Nếu $m = 0$ thì axit rất yếu, hằng số điện li axit K_1 vào khoảng 10^{-7} hoặc nhỏ hơn,

$$m = 1 : \text{axit trung bình}, K_1 \approx 10^{-2}$$

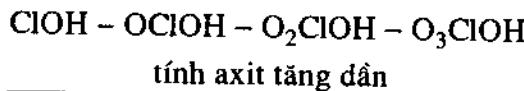
$$m \geq 2 : \text{axit mạnh}.$$

Nếu axit là nhiều nắc ($n \geq 2$) thì tỉ lệ các hàng số điện li axit từng nắc $K_1 : K_2 : K_3$ vào khoảng $1 : 10^{-5} : 10^{-10}$.

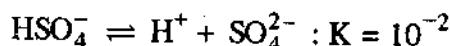
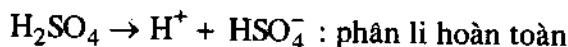
Ví dụ, ClOH là axit rất yếu, $K = 3,2 \cdot 10^{-8}$; H_3PO_4 là axit trung bình với $K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$; HNO_3 là axit mạnh;



Có thể giải thích quy tắc Pauling như sau. Trong phân tử hidroxit axit, oxi có độ điện âm lớn nhất, nên nó hút mạnh các cặp electron liên kết về phía mình, giá trị m càng lớn thì mật độ điện tích âm càng bị dồn về phía oxi, kéo theo sự phân cực dương của hidro càng mạnh làm cho ion H^+ dễ bị phân li ra. Có thể thấy rõ sự biến thiên này qua dãy các axit sau :

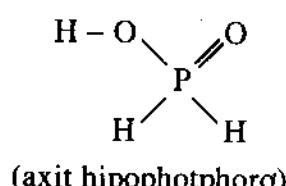
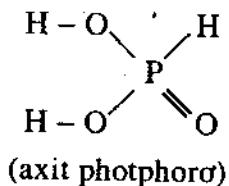


Đối với axit nhiều nắc, sự phân li nắc sau bao giờ cũng kém nắc trước.
Ví dụ :

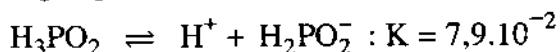
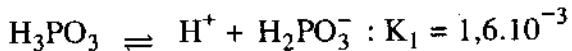


Rõ ràng rằng ion SO_4^{2-} có số điện tích 2- hút ion H^+ mạnh hơn so với ion HSO_4^- có số điện tích 1- hút ion H^+ , sự phân li nắc thứ hai yếu hơn nắc thứ nhất.

Lưu ý rằng nhìn vào công thức phân tử của một vài axit, như H_3PO_3 và H_3PO_2 ta tưởng rằng chúng là các axit yếu, nhưng thực ra chúng là các axit trung bình, vì chúng đều có giá trị $m = 1$:



H_3PO_3 là axit hai nắc, còn H_3PO_2 là axit một nắc :



Nói chung các hidroxit bazơ có công thức $X(OH)_n$. Lực bazơ mạnh, yếu được đánh giá qua số oxi hóa của X, bán kính của X^{n+} và độ điện âm của X. Số oxi hóa của X càng lớn, bán kính của ion X^{n+} càng nhỏ thì lực hút tĩnh điện với OH^- càng mạnh, độ điện âm của X càng lớn thì độ phân cực của liên kết X – OH càng ít, kết quả là sự phân li ra ion OH^- càng khó, nghĩa là lực bazơ càng giảm. Trong số ba yếu tố trên thì số oxi hóa của X có tính chất quyết định nhất. Các bazơ mạnh nhất là $X(OH)$ của các kim loại kiềm vì diện tích của X^+ nhỏ nhất, bán kính ion X^+ lớn nhất và độ điện âm của X bé nhất. Từ trên xuống trong nhóm kim loại kiềm, bán kính ion X^+ tăng dần và độ điện âm của X giảm dần, nên lực bazơ tăng dần. Lực bazơ của các hidroxit $X(OH)_2$ ở nhóm IIA yếu hơn so với các hidroxit kim loại kiềm, do số oxi hóa của X lớn hơn và bán kính ion X^{2+} nhỏ hơn so với bán kính ion X^+ của các kim loại kiềm.

12.4. HIĐRUA

Hiđro tạo được hợp chất với đa số các nguyên tố. Hợp chất hai nguyên tố chứa hiđro gọi là *hidrua*. Tuy nhiên, đúng hơn, tên hidrua chỉ dùng cho những hợp chất chứa hiđro có số oxi hóa -1, như natri hidrua, canxi hidrua CaH_2 . Đối với hợp chất chứa hiđro số oxi hóa +1 người ta gắn đuôi ua cho tên nguyên tố có số oxi hóa âm, ví dụ hiđro clorua (HCl), hiđro sunfua (H_2S).

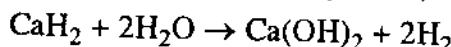
Trừ các khí hiếm, tất cả các nguyên tố nhóm A đều tạo được các hidrua có thành phần xác định, đó là XH (nhóm IA, VIIA) ; XH_2 (nhóm IIA, VIA) XH_3 (nhóm VA, IIIA, trừ bo tạo hợp chất đơn giản nhất là B_2H_6) ; XH_4 (nhóm IVA). Một số nguyên tố ở nhóm A còn tạo được nhiều hợp chất phức tạp hơn, đặc biệt cacbon tạo được vô số các hidrocacbon.

Một số nguyên tố nhóm B cũng tạo được các hợp chất với hiđro có thành phần xác định, như VH , ScH_2 , UH_3 ... Tuy nhiên nhiều nguyên tố không có khả năng này, mà có khả năng hấp thụ khí hiđro những lượng

biến đổi tùy theo nhiệt độ và áp suất. Quá trình này thường là thuận nghịch và tạo thành những hidrua có thành phần biến đổi. Các hidrua này có tính dẫn điện và tính chất từ đặc trưng của kim loại, nên có tên là *hidrua kiểu kim loại*. Loại hidrua này chưa được nghiên cứu nhiều.

Hai loại hidrua được biết kĩ là hidrua ion và hidrua cộng hóa trị.

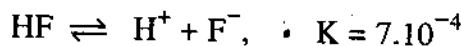
Hidrua ion là hidrua của kim loại kiềm XH , kim loại kiềm thổ XH_2 , kim loại họ lantan XH_2 , XH_3 . Chúng được tạo thành bằng phản ứng trực tiếp giữa kim loại và hidro ở khoảng $300 - 700^\circ C$. Liên kết trong các hidrua này là liên kết ion, nên chúng có nhiệt độ nóng chảy cao, ở điều kiện thường là chất rắn tinh thể. Tính chất hóa học đặc trưng của hidrua ion là tính khử mạnh, vì thế khử chuẩn của cặp H_2/H^- rất âm ($-2,25V$), nó phân hủy nước ngay ở nhiệt độ thường. Ví dụ :



Hidrua cộng hóa trị là hidrua của các phi kim và các kim loại yếu. Quan trọng nhất là HX (X là halogen), H_2O , H_2S , NH_3 , CH_4 . Trong các hợp chất này hidro đều có số oxi hóa +1. Ion H^+ không tạo liên kết ion với bất cứ nguyên tố nào, kể cả flo là nguyên tố có độ điện âm lớn nhất, vì ion H^+ không có electron, chỉ trơ có hạt nhân, bán kính rất bé, nên có tác dụng phân cực mạnh đối với vỏ nguyên tử của nguyên tố liên kết với nó. Cũng do cấu trúc đặc biệt này của ion H^+ mà tồn tại liên kết hidro giữa các phân tử trong các hợp chất của hidro với các phi kim mạnh, như flo, oxi, nitơ. Sự tồn tại liên kết hidro trong các hợp chất này gây nên tính bất thường của chúng, như nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, độ hòa tan trong nước (xem mục 3.7.2 và hình 3.19).

HF là axit yếu, còn các HX khác của nhóm VIIA là các axit mạnh. Các H_2X của nhóm VI A là các axit yếu (trừ H_2O trung tính) và lực axit tăng dần theo chiều $H_2S - H_2Se - H_2Te$. Amoniac là bazơ yếu. Metan là trung tính.

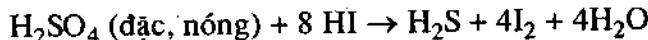
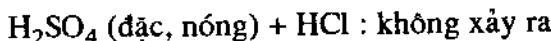
Sự điện li yếu của HF trong nước chủ yếu do năng lượng liên kết $H - F$ rất lớn và sự tạo liên kết hidro giữa ion F^- và phân tử HF :



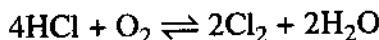
Từ trái sang phải trong một chu kỳ, lực axit tăng dần chủ yếu do ái lực với electron của X tăng. Ví dụ, lực axit tăng từ H_2O đến HF, từ H_2S đến HCl , từ H_2Se đến HBr , từ H_2Te đến HI .

Sự biến thiên tính chất bazơ của XH_3 trong nhóm VA như sau: Từ NH_3 đến BiH_3 lực bazơ giảm dần. Ví dụ, NH_3 phản ứng dễ dàng với các axit và cả với H_2O , PH_3 chỉ phản ứng với những axit mạnh như $HClO_4$, AsH_3 chỉ phản ứng với HI ở nhiệt độ thấp, còn SbH_3 và BiH_3 không có khả năng này.

Trừ HF, còn các H_nX khác đều có tính khử và tính chất này tăng dần từ trên xuống trong nhóm và từ phải sang trái trong chu kì. Ví dụ, tính khử tăng dần từ HCl đến HI trong nhóm VIIA :



Theo dãy $SiH_4 - PH_3 - H_2S - HCl$ ở chu kì 3 tính khử giảm dần : trong không khí SiH_4 tự bốc cháy ở nhiệt độ thường, PH_3 tự bốc cháy ở khoảng $150^{\circ}C$, H_2S cháy ở khoảng $300^{\circ}C$, còn HCl chỉ phản ứng hạn chế với oxi ở nhiệt độ cao và có mặt chất xúc tác $CuCl_2$:



12.5. HALOGENUA

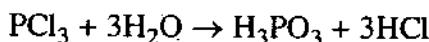
Hợp chất hai nguyên tố trong đó halogen có số oxi hóa -1 gọi là halogenua. Halogen tạo được halogenua với hầu hết các nguyên tố, kể cả vài khí hiếm nặng cũng tạo được hợp chất florua. Có thể chia các halogenua thành ba nhóm : halogenua muối, halogenua anhidrit và halogenua trung tính.

Halogenua muối thường được khảo sát như là muối của các axit halogenhiđric. Tính chất của các halogenua này được xác định bằng đặc tính của các cation và anion tạo thành chúng. Liên kết hóa học trong halogenua muối có đặc tính ion lớn, nên chúng rất bền đối với nhiệt, có nhiệt độ nóng chảy cao. Độ bền nhiệt, nhiệt độ nóng chảy, độ dẫn điện ở trạng thái nóng chảy của các halogenua muối thường giảm theo dãy florua – clorua – bromua – iođua, do đặc tính ion giảm và bán kính của anion tăng theo chiều trên. Đối với halogenua của cùng một anion thì nhiệt độ nóng chảy thường giảm theo chiều tăng bán kính của các cation.

Đa số halogen muối tan trong nước, trừ florua của liti, berili, magie, kim loại kiềm thổ, nhôm, chì, các kim loại hóa trị một là bạc, đồng, vàng, thủy ngân và tali v.v..

Halogenua anhiđrit được xem như là sản phẩm thế các nhóm OH trong axit bằng halogen. Ví dụ, $\text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{SiCl}_4$, $\text{P}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{PCl}_3$.

Halogenua anhiđrit thường bị thủy phân hoàn toàn tạo ra hai axit. Ví dụ :



Do tính dễ bị thủy phân, nên các halogenua này bốc khói trong không khí ẩm.

Halogenua anhiđrit có nhiệt độ nóng chảy khá thấp, dễ tan trong các dung môi phân cực ít hoặc không phân cực, vì liên kết trong các halogenua này có đặc tính cộng hóa trị lớn.

Không ít halogenua của cùng một nguyên tố lại ứng với các nhóm khác nhau phụ thuộc vào số oxi hóa của nguyên tố. Ví dụ, SnCl_4 là halogenua anhiđrit còn SnCl_2 là halogenua muối, tương tự như thế là $\text{GeCl}_4 - \text{GeCl}_2$, $\text{TiCl}_4 - \text{TiCl}_2$, $\text{SbCl}_5 - \text{SbCl}_3$, $\text{VCl}_4 - \text{VCl}_2$.

Halogenua trung tính thường là của phi kim, như SF_6 , NF_3 , CF_4 , CCl_4 , CBr_4 . Liên kết trong các halogenua này có đặc tính cộng hóa trị rất lớn, nên nhiệt độ nóng chảy thấp, không tan trong nước, không tác dụng với nước, dễ tan trong các dung môi phân cực ít hay không phân cực. Nhiều halogenua loại này khá trơ như CF_4 , CCl_4 , CBr_4 , Cl_4 .

12.6. SUNFUA

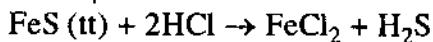
Sunfua là hợp chất hai nguyên tố trong đó lưu huỳnh có số oxi hóa -2.

Hidro sunfua H_2S ở điều kiện thường là chất khí không màu, mùi trứng thối, rất độc, ít tan trong nước, là diaxit yếu, có tính khử mạnh. Muối của axit sunfuhidric là sunfua. Các sunfua có độ tan và màu sắc rất khác nhau. Đặc tính ion của liên kết trong sunfua càng ít thì độ hòa tan trong nước càng kém và khả năng sinh màu càng lớn.

Các sunfua kim loại kiềm, kiềm thổ, amoni không màu, còn đa số các sunfua kim loại khác có màu đặc trưng, như Ag_2S , PbS , CuS , NiS có màu đen, CdS màu vàng, MnS màu hồng, HgS có thể tồn tại dưới dạng tinh thể màu đen hay màu đỏ.

Các sunfua kim loại kiềm, amoni dễ tan trong nước. Dung dịch sunfua kim loại kiềm có phản ứng kiềm do sự thủy phân của anion S^{2-} .

Các sunfua kim loại kiềm thổ khá tan trong nước, các sunfua còn lại ít tan trong nước, trong số này đa số không tan cả trong axit, một số tan được trong các axit mạnh loãng, như FeS, ZnS, MnS :

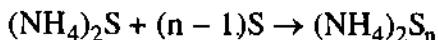


Phản ứng này được dùng để điều chế khí H₂S trong phòng thí nghiệm.

Một số sunfua bị thủy phân hoàn toàn, như Al₂S₃, Cr₂S₃, Fe₂S₃ :



Ngoài các sunfua thông thường, nhiều kim loại và amoni có khả năng tạo thành các polisunfua, như FeS₂, Na₂S₅, K₂S₆, (NH₄)₂S₉. Trong phân tử polisunfua các nguyên tử lưu huỳnh liên kết với nhau tạo thành mạch ... – S – S – ... Polisunfua có thể được tạo thành khi hòa tan lưu huỳnh nghiên nhỏ trong sunfua đậm đặc. Ví dụ :

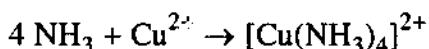
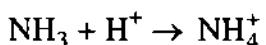
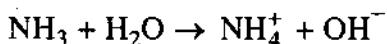


Sản phẩm phản ứng là một hỗn hợp polisunfua với giá trị n khác nhau có thể đạt tới 9. Theo mức độ tăng của n màu biến đổi từ vàng qua da cam sang màu đỏ.

12.7. MỘT SỐ HỢP CHẤT HAI NGUYÊN TỐ KHÔNG CHỨA OXI CỦA NITƠ, PHOTPHO, CACBON VÀ SILIC

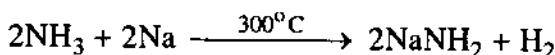
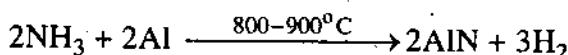
Hợp chất hai nguyên tố không chứa oxi quan trọng nhất của nitơ là *amoniac*. Nó được tổng hợp trực tiếp từ nitơ và hidro. Amoniac là chất khí, mùi khai, xốc, rất dễ tan trong nước và có phản ứng kiềm yếu. Tính chất hóa học đặc trưng của amoniac là phản ứng cộng, phản ứng thế và phản ứng thế hiện tính khử.

Nguyên tử nitơ trong NH₃ còn một cặp electron hóa trị chưa tham gia liên kết, nên NH₃ dễ đưa cặp electron này tạo liên kết cho – nhận với một nguyên tố khác còn obitan hóa trị trống, như H⁺ của nước, của các axit, của nhiều ion kim loại chuyển tiếp. Ví dụ :

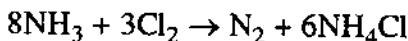


Các phản ứng trên thường được gọi là các *phản ứng cộng*.

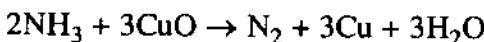
Phản ứng thế của NH₃ thường xảy ra ở nhiệt độ cao. Ví dụ :



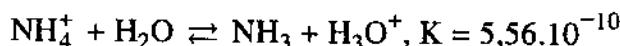
Phản ứng thế cũng như tính chất khử của NH₃ ít đặc trưng. Tính khử của NH₃ là do N có số oxi hóa – 3, chẳng hạn NH₃ cháy trong oxi ở nhiệt độ cao tạo ra N₂ và H₂O, clo và brom oxi hóa NH₃ ở trạng thái khí và cả trong dung dịch :



Khi đun nóng, NH₃ khử được một số oxit kim loại. Ví dụ :

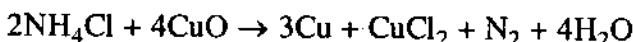


Muối của NH₃ không chứa oxi quan trọng nhất là NH₄Cl. Nó là chất tinh thể không màu, dễ tan trong nước. Dung dịch NH₄Cl có phản ứng axit do NH₄⁺ :



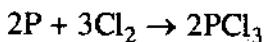
Khu đun nóng NH₄Cl (tt) phân hủy cho NH₃ (k) và HCl (k). Hơi NH₃ và HCl bay lên gặp lạnh lại tạo ra NH₄Cl (tt), nhìn bề ngoài tưởng là NH₄Cl bị thăng hoa.

NH₄Cl (tt) tương tác với các oxit kim loại khi nóng. Ví dụ :

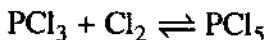


Lợi dụng tính chất này người ta dùng NH₄Cl (tt) để làm sạch bề mặt kim loại trước khi hàn.

Photpho tạo được các hợp chất với nhiều kim loại và phi kim. Hợp chất hai nguyên tố không chứa oxi của photpho quan trọng nhất là các halogenua, chủ yếu là PX₃ và PX₅ (trừ PI₅ chưa điều chế được). Chúng được tạo thành dễ dàng bằng phản ứng trực tiếp giữa photpho và halogen. Ví dụ :



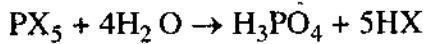
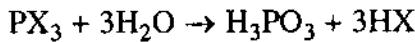
Nếu dư clo tạo ra PCl₅ :



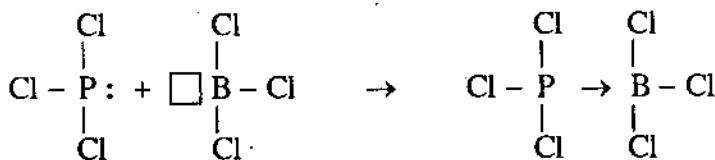
Ở nhiệt độ thường cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận, trên 300°C cân bằng chuyển dịch ngược lại gần như hoàn toàn.

Các PX_5 và PX_3 là các hợp chất cộng hóa trị, có nhiệt độ nóng chảy thấp. Ở điều kiện thường PF_3 và PF_5 (chất khí), PCl_3 và PBr_3 (chất lỏng), PCl_5 (chất tinh thể) không màu, PI_3 và PBr_5 là chất tinh thể màu đỏ.

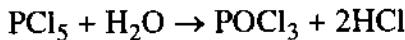
Tất cả các halogenua của photpho đều bị thủy phân :



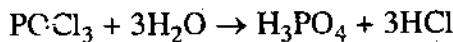
Ở phân tử PX_3 nguyên tử P còn một cặp electron hóa trị chưa tham gia liên kết nên có thể tạo được liên kết cho – nhận. Ví dụ :



Có giá trị thực tế nhất là PCl_3 và PCl_5 , chúng được dùng trong tổng hợp hữu cơ. PCl_3 bốc khói trong không khí ẩm, phản ứng với oxi cho $POCl_3$, với lưu huỳnh cho $PSCl_3$. Photpho pentaclorua PCl_5 là chất tinh thể được cấu tạo bởi các ion PCl_4^+ và PCl_6^- , thăng hoa ở 159°C, phản ứng với nước theo hai giai đoạn :



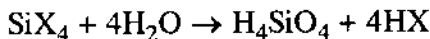
Photpho oxiclorua $POCl_3$ là chất lỏng không màu, bốc khói trong không khí ẩm, bị thủy phân tiếp nếu dư nước :



Giai đoạn này xảy ra chậm hơn giai đoạn đầu.

Silic halogenua đơn giản nhất là SiX_4 . Chúng được tạo thành bằng phản ứng trực tiếp giữa silic và halogen (với flo ở nhiệt độ thường, với các halogen khác cần đun nóng).

Tất cả hợp chất SiX_4 đều không màu. Ở điều kiện thường SiF_4 là chất khí, $SiCl_4$ và $SiBr_4$ – lỏng, SiI_4 – rắn tinh thể. Chúng bốc khói mạnh trong không khí ẩm, tác dụng mạnh với nước :

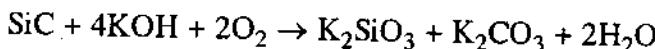


Thực ra sản phẩm tạo thành là $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ có thành phần biến đổi tùy điều kiện phản ứng. Riêng SiF_4 tác dụng được với sản phẩm HF, nên nếu dư SiF_4 sẽ tạo thành hidro hexaflosilicic $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$.

Hidro hexaflosilicic là chất khí, ở điều kiện thường đã phân hủy quá nửa thành SiF_4 và HF, ngược lại nó rất bền trong dung dịch và là axit mạnh. Dung dịch $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ có tính chất khử trùng, ngay khi dung dịch rất loãng, nên được dùng để khử trùng.

Muối natri của axit hexaflosilicic $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ được dùng nhiều làm chất diệt trùng, trong sản xuất men và xi măng chịu axit.

Silic cacbua SiC còn có tên là cacborun, có cấu trúc tinh thể giống kim cương, trong đó một nửa số nguyên tử cacbon được thay thế bằng các nguyên tử silic. Siliccacbua rất rắn, chỉ thua kim cương, rất khó nóng chảy, rất bền về phương diện hóa học. Chỉ hỗn hợp HNO_3 và HF hoặc kiềm nóng chảy có mặt chất oxi hóa mới phản ứng được với nó :



SiC được điều chế từ hỗn hợp thạch anh và than cốc trong lò điện ở $2000 - 2200^\circ\text{C}$:



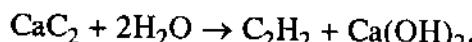
Silic cacbua được dùng làm vật liệu mài, vật liệu chịu lửa, trong kỹ thuật vô tuyến.

Silic nitrua Si_3N_4 là chất tinh thể không màu, có thể được tạo thành bằng phản ứng giữa các đơn chất ở nhiệt độ cao. Nó rất bền đối với nhiệt và các tác dụng hóa học, nên được dùng làm vật liệu chịu lực, vật liệu chịu các tác nhân hóa học, chế tạo hợp kim bền nhiệt và bền đối với sự ăn mòn.

Canxi cacbua CaC_2 là chất tinh thể màu trắng, được điều chế bằng phản ứng giữa CaO và than trong lò điện :



Trước đây CaC_2 được dùng để điều chế axetilen :



Câu hỏi và bài tập

12.1. Viết công thức của bảy ion phức chứa một nhân trung tâm được tạo thành bằng sự tổ hợp của nhân trung tâm Co^{3+} và các phối tử có dung lượng phối trí đều bằng một NH_3 , NO_2^- , biết rằng số phối trí của Co^{3+} bằng 6.

12.2. Hãy viết các phương trình phản ứng của phức chất sau trong dung dịch:



12.3. Lấy ví dụ một oxit bazơ, một oxit axit và một oxit lưỡng tính. Hãy cho biết các hidroxit tương ứng của ba oxit này. Viết các phương trình phản ứng của các oxit và hidroxit đó với HNO_3 và NaOH nếu có.

12.4. Lực axit của các hidroxit axit phụ thuộc vào những yếu tố gì ? Viết công thức cấu tạo của các phân tử hidroxit axit sau :

- a) Các axit mạnh H_2SeO_4 , HClO_4 .
- b) Các axit trung bình H_2CO_3 , HNO_2 .
- c) Các axit yếu H_3AsO_3 , H_6TeO_6 .

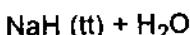
12.5. Lực bazơ của các hidroxit bazơ phụ thuộc vào những yếu tố nào ? Lấy các ví dụ minh họa.

12.6. Hãy sắp xếp lực axit và lực bazơ tăng dần trong số các chất sau :

- a) Các axit yếu HOI , HOCl , HOBr .
- b) Các axit trung bình H_3PO_4 , H_3AsO_4 .
- c) Các bazơ TI(OH)_3 , TIOH .

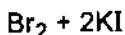
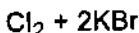
12.7. Điện phân hidrua LiH nóng chảy ta thu được khí H_2 ở anot hay ở catot ?
Giải thích.

12.8. Viết phương trình phản ứng sau :



12.9. Giải thích tại sao HF , NH_3 lại có nhiệt độ nóng chảy và sôi cao bất thường và độ tan trong nước lớn hơn nhiều so với các hợp chất cùng loại trong nhóm ?

12.10. Viết các phương trình phản ứng sau :



Từ hai ví dụ trên hãy cho biết tính oxi hóa của Cl_2 , Br_2 , I_2 và tính khử của Cl^- , Br^- , I^- biến đổi như thế nào trong nhóm halogen.

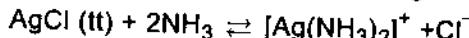
- 12.11. Lấy ví dụ một halogenua muối, một halogenua anhidrit và một halogenua trung tính và cho biết sự khác nhau của chúng khi tương tác với nước.
- 12.12. Tại sao khi trộn hai dung dịch $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ và Na_2S không thu được Cr_2S_3 mà thu được $\text{Cr}(\text{OH})_3$ và H_2S ?

- 12.13. Điều kiện để tạo thành một liên kết cho – nhận ? Hãy cho biết có tạo được liên kết cho – nhận không giữa các cặp sau, giải thích ?

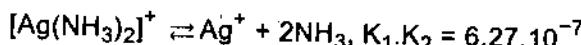
NH_3 và BF_3

H_2O và H^+

- 12.14. Cần thể tích tối thiểu dung dịch NH_3 $5 \cdot 10^{-2}$ M là bao nhiêu để hòa tan hoàn toàn $5 \cdot 10^{-2}$ mol kết tủa AgCl chứa trong 1 lít theo phản ứng sau :



Cho biết tích số tan của AgCl là $1,775 \cdot 10^{-10}$ và tích số $K_1 \cdot K_2$ của sự điện li ion phức là :



D.S. 61,4 lít.

- 12.15. Tính độ hòa tan ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) của ZnS trong dung dịch HCl 0,1M và 2M, biết rằng K_1 và K_2 của H_2S là 10^{-7} và 10^{-14} , tích số tan của ZnS là 10^{-23} , nồng độ bão hòa của H_2S trong dung dịch là 0,1M.
D.S. $8,33 \cdot 10^{-3}$ M và 0,235M.

PHỤ LỤC 1

Số liệu nhiệt động ở 1 atm và 25°C

Chất	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K . mol)	C_p° (J/K. mol)
Ag (tt)	0	0	42,7	25,48
Ag ⁺ (aq)	105,9	77,1	73,9	
AgCl (tt)	-127,0	-109,7	96,1	50,78
AgBr (tt)	-99,5	-95,9	107,1	52,38
Agl (tt)	-62,4	-66,3	114,2	54,43
AgNO ₃ (tt)	-123,1	-32,2	140,9	(93,05)
Al (tt)	0	0	28,3	24,34
Al ³⁺ (aq)	-524,7	-481,2	-313,38	
Al ₂ O ₃ (tt)	-1669,8	-1576,4	50,99	79,0
As (tt)	0	0	35,15	24,64
AsO ₄ ³⁻ (aq)	-870,3	-635,97	-144,77	
AsH ₃ (k)	171,5			
H ₃ AsO ₄ (tt)	-900,4			
Au (tt)	0	0	47,7	25,23
Au ₂ O ₃ (tt)	80,8	163,2	125,5	
AuCl (tt)	-35,2			
AuCl ₃ (tt)	-118,4			
B (tt)	0	0	6,5	11,96
B ₂ O ₃ (tt)	-1263,6	-1184,1	54,0	
H ₃ BO ₃ (tt)	-1087,9	-963,16	89,58	
H ₃ BO ₃ (aq)	-1067,8	-963,3	159,8	
Ba (tt)	0	0	66,9	26,36
Ba ²⁺ (aq)	-538,4	-560,66	12,55	
BaO (tt)	-558,2	-528,4	70,3	47,23
BaCl ₂ (tt)	-860,1	-810,86	125,5	75,3
BaSO ₄ (tt)	-1464,4	-1353,1	132,2	101,8
BaCO ₃ (tt)	-1218,8	-1138,9	112,1	85,35

Chất	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K . mol)	C_p° (J/K. mol)
Be (tt)	0	0	9,5	16,44
BeO (tt)	-610,9	-581,58	14,1	25,4
Br ₂ (l)	0	0	152,3	75,71
Br ⁻ (aq)	-120,9	-102,8	80,7	
HBr (k)	-36,2	-53,2	198,48	29,12
C (graphit)	0	0	5,69	8,53
C (kim cương)	1,90	2,87	2,4	6,07
CO (k)	-110,5	-137,3	197,9	29,15
CO ₂ (k)	-393,5	-394,4	213,6	37,13
CO ₂ (aq)	-412,9	-386,2	121,3	
CO ₃ ²⁻ (aq)	-676,3	-528,1	-53,1	
HCO ₃ ⁻ (aq)	-691,1	-587,1	94,98	
H ₂ CO ₃ (aq)	-699,7	-623,2	187,4	
CS ₂ (k)	115,3	65,1	237,8	45,65
CS ₂ (l)	87,9	63,6	151,0	75,65
HCN (aq)	105,4	112,1	128,9	
CN ⁻ (aq)	151,0	165,69	117,99	
CO(NH ₂) ₂ (tt)	-333,19	-197,15	104,6	93,14
CO(NH ₂) ₂ (aq)	-319,2	-203,84	173,85	
Ca (tt)	0	0	41,6	26,28
Ca ²⁺ (aq)	-542,96	-553,0	-55,2	
CaO (tt)	-635,6	-604,2	39,8	42,80
Ca(OH) ₂ (tt)	-986,6	-896,8	76,2	87,5
CaF ₂ (tt)	-1214,6	-1161,9	68,87	67,03
CaCl ₂ (tt)	-794,96	-750,19	113,8	72,61
CaSO ₄ (tt)	-1432,69	-1320,3	106,69	99,66
CaCO ₃ (tt)	-1206,9	-1128,8	92,9	81,85
Cd (tt)	0	0	51,46	25,90
Cd ²⁺ (aq)	-72,38	-77,7	-61,09	
CdO (tt)	-254,6	-225,06	54,8	43,43

Chất	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K . mol)	C_p° (J/K. mol)
CdCl_2 (tt)	-389,1	-342,59	118,4	73,22
CdSO_4 (tt)	-926,17	-820,2	137,2	99,60
Cl_2 (k)	0	0	223,0	33,84
Cl^- (aq)	-167,2	-131,2	56,5	
HCl (k)	-92,3	-95,27	187,0	29,12
Co (tt)	0	0	28,45	24,6
Co^{2+} (aq)	-67,36	-51,46	115,2	
CoO (tt)	-239,3	-213,38	43,9	
Cr (tt)	0	0	23,77	23,35
Cr^{2+} (aq)	-138,9			
Cr_2O_3 (tt)	-1128,4	-1046,8	81,17	104,6
CrO_4^{2-} (aq)	-863,16	-706,26	38,49	
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (aq)	-1460,6	-1257,29	213,8	
Cs (tt)	0	0	82,8	31,4
Cs^+ (aq)	-247,69	-282,0	133,05	
Cu (tt)	0	0	33,3	24,51
Cu^+ (aq)	51,88	50,2	-26,36	
Cu^{2+} (aq)	64,39	64,98	98,7	
CuO (tt)	-155,2	-127,2	43,5	44,78
Cu_2O (tt)	-166,69	-146,36	100,8	63,64
CuCl (tt)	-134,7	-118,8	91,6	56,1
CuCl_2 (tt)	-205,85			79,5
CuS (tt)	-48,5	49,0	66,5	47,82
CuSO_4 (tt)	-769,86	-661,9	113,39	100,0
F_2 (k)	0	0	203,34	31,32
F^- (aq)	-329,1	-276,48	-9,6	
HF (k)	-271,6	-270,7	173,5	29,16
Fe (tt)	0	0	27,2	25,23
Fe^{2+} (aq)	-87,86	-84,9	-113,39	

Chất	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K . mol)	C_p° (J/K. mol)
Fe^{3+} (aq)	-47,7	-10,5	-293,3	
Fe_2O_3 (tt)	-822,2	-741,0	90,0	103,70
$Fe(OH)_2$ (tt)	-568,19	483,55	79,5	
$Fe(OH)_3$ (tt)	-824,25			
H (k)	218,2	203,2	114,6	20,79
H_2 (k)	0	0	131,0	28,83
H^+ (aq)	0	0	0	
OH^- (aq)	-229,94	-157,30	-10,5	
H_2O (k)	-241,8	-228,6	188,7	33,56
H_2O (l)	-285,8	-237,2	69,9	75,31
H_2O_2 (l)	-187,6	-118,1		88,41
Hg (l)	0	0	77,4	27,82
Hg^{2+} (aq)		-164,38		
HgO (tt)	-90,7	-58,5	72,0	45,73
$HgCl_2$ (tt)	-230,1			76,60
Hg_2Cl_2 (tt)	-264,9	-210,66	196,2	101,67
HgS (tt)	-58,16	-48,8	77,8	50,21
$HgSO_4$ (tt)	-704,17			
Hg_2SO_4 (tt)	-741,99	-623,92	200,75	131,80
I_2 (tt)	0	0	116,7	54,44
I^- (aq)	55,9	51,67	109,37	
HI (k)	25,9	1,30	206,3	29,16
K (tt)	0	0	63,6	29,96
K^+ (aq)	-251,2	-282,28	102,5	
KOH (tt)	-425,85			
KCl (tt)	-435,87	-408,3	82,68	51,49
$KClO_3$ (tt)	-391,20	-289,9	142,97	100,25
$KClO_4$ (tt)	-433,46	-304,18	151,0	
KBr (tt)	-392,17	-379,2	96,4	53,62
KI (tt)	-327,65	-322,29	104,35	55,06
KNO_3 (tt)	-492,7	-393,1	132,9	96,27

Chất	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K . mol)	C_p° (J/K. mol)
Li (tt)	0	0	28,0	23,64
Li^+ (aq)	-278,46	-293,8	14,2	
Li_2O (tt)	-595,8			
LiOH (tt)	-487,2	-443,9	50,2	49,58
Mg (tt)	0	0	32,5	24,8
Mg^{2+} (aq)	-461,96	-456,0	-117,99	
MgO (tt)	-601,8	-569,6	26,78	37,41
Mg(OH)_2 (tt)	-924,66	-833,75	63,1	76,99
MgCl_2 (tt)	-641,8	-592,3	89,5	71,03
MgSO_4 (tt)	-1278,2	-1173,6	91,6	
MgCO_3 (tt)	-1112,9	-1029,3	65,69	75,52
Mn (tt)	0	0	31,76	26,32
Mn^{2+} (aq)	-218,8	-223,4	-83,68	
MnO_2 (tt)	-520,9	-466,1	53,1	54,02
N_2 (k)	0	0	191,5	29,10
N_3^- (aq)	245,18	?	?	
NH_3 (k)	-46,3	-16,6	193,0	35,65
NH_4^+ (aq)	-132,80	-79,5	112,8	
NH_4Cl (tt)	-315,39	-203,89	94,56	84,10
NH_3 (aq)	-366,1	-263,76	181,17	
N_2H_4 (l)	50,4			
NO(k)	90,4	86,7	210,6	29,83
NO_2 (k)	33,85	51,8	240,46	37,11
N_2O_4 (k)	9,66	98,29	304,3	78,99
N_2O (k)	81,56	103,6	219,99	38,71
HNO_2 (aq)	-118,8	-53,6		
HNO_3 (l)	-173,2	-79,9	155,6	109,87
NO_3^- (aq)	-206,57	-110,5	146,4	
Na (tt)	0	0	51,05	28,22
Na^+ (aq)	-239,66	-261,87	60,25	

Chất	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K . mol)	C_p° (J/K. mol)
Na ₂ O (tt)	-415,89	-376,56	72,8	72,43
NaCl (tt)	-411,0	-384,0	72,38	50,79
NaI (tt)	-288,0			54,31
Na ₂ SO ₄ (tt)	-1384,49	-1266,8	149,49	130,8
NaNO ₃ (tt)	-466,68	-365,89	116,3	93,05
Na ₂ CO ₃ (tt)	-1130,9	-1047,67	135,98	110,0
NaHCO ₃ (tt)	-947,68	-851,86	102,09	87,72
Ni (tt)	0	0	30,1	26,05
Ni ²⁺ (aq)	-64,0	-46,4	159,4	
NiO (tt)	-244,35	-216,3	38,58	44,27
Ni(OH) ₂ (tt)	-538,06	-453,1	79,5	
O (k)	249,4	230,1	160,95	21,90
O ₂ (k)	0	0	205,0	29,36
O ₃ (aq)	-12,09	16,3	110,88	
O ₃ (k)	142,2	163,4	237,6	39,20
P (trắng)	0	0	44,0	23,22
P (đỏ)	-18,4	13,8	29,3	20,83
PO ₄ ³⁻ (aq)	-1284,07	-1025,59	-217,57	
P ₄ O ₁₀ (tt)	-3012,48			204,8
PH ₃ (k)	9,25	18,2	210,0	
HPO ₄ ²⁻ (aq)	-1298,7	-1094,1	-35,98	
H ₂ PO ₄ ⁻ (aq)	-1302,48	-1135,1	89,1	
Pb (tt)	0	0	64,89	26,82
Pb ²⁺ (aq)	1,6	24,3	21,3	
PbO (tt)	-217,86	-188,49	69,45	45,86
PbO ₂ (tt)	-276,65	-218,99	76,57	62,89
PbCl ₂ (tt)	-359,2	-313,97	136,4	76,78
PbS (tt)	-94,3	-92,68	91,2	35,02
PbSO ₄ (tt)	-918,4	-811,2	147,28	104,3
Pt (tt)	0	0	41,84	26,57
PtCl ₄ ²⁻ (aq)	-516,3	-384,5	175,7	

Chất	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K . mol)	C_p° (J/K. mol)
Rb (tt)	0	0	69,45	30,42
Rb^+ (aq)	- 246,4	- 282,2	124,27	
S (trực thoi)	0	0	31,88	22,60
S (một nghiêng)	0,30	0,10	32,55	23,64
SO_2 (k)	-296,1	-300,4	248,5	39,87
SO_3 (k)	-395,2	-370,4	256,2	50,63
SO_3^{2-} (aq)	-624,25	-497,06	43,5	
SO_4^{2-} (aq)	-907,5	-741,99	17,15	
H_2S (k)	-20,15	-33,0	205,64	33,97
HSO_3^- (aq)	-627,98	-527,3	132,38	
HSO_4^- (aq)	-885,75	-752,87	126,86	
H_2SO_4 (l)	-811,3	?	?	
SF_6 (k)	-1096,2	?	?	
Se (tt)	0	0	42,44	25,36
SeO_2 (tt)	-225,35			
H_2Se (k)	29,7	15,90	218,9	
Si (tt)	0	0	18,70	19,8
SiO_2 (tt)	-859,3	-805,0	41,84	44,48
Sr (tt)	0	0	54,39	25,1
Sr^{2+} (aq)	-545,5	-557,3	39,33	
SrCl_2 (tt)	-828,4	-781,15	117,15	
SrSO_4 (tt)	-1444,74	-1334,28	121,75	107,8
SrCO_3 (tt)	-1218,38	-1137,6	97,07	
W (tt)	0	0	33,47	24,8
WO_3 (tt)	-840,3	-763,45	83,26	
WO_4^- (aq)	-1115,45			
Zn (tt)	0	0	41,6	25,48
Zn^{2+} (aq)	-152,4	-147,2	106,48	
ZnO (tt)	-348,0	-318,2	43,9	40,25
ZnCl_2 (tt)	-415,89	-369,26	108,37	
ZnS (tt)	-202,9	-198,3	57,7	46,02
ZnSO_4 (tt)	-978,6	-871,6	124,7	97,35

Chất	Công thức	ΔH_f° (KJ/mol)	ΔG_f° (KJ/mol)	S° (J/k.mol)	C_p° (J/K.mol)
Axit axetic (l)	CH ₃ COOH	-484,2	-389,45	159,83	123,4
Andehit axetic (k)	CH ₃ CHO	-166,35	-139,08	264,2	54,64
Axeton (l)	CH ₃ COCH ₃	-246,8	-153,55	198,74	125
Axetilen (k)	C ₂ H ₂	226,6	209,2	200,8	43,93
Benzen (l)	C ₆ H ₆	49,04	124,5	124,5	136,1
Entanol (l)	C ₂ H ₅ OH	-276,98	-174,18	161,04	111,4
Etan (k)	C ₂ H ₆	-84,7	-32,89	229,49	52,70
Etilen (k)	C ₂ H ₄	52,3	68,1	219,45	43,63
Axit fomic (l)	HCOOH	-409,2	-346,0	128,95	48,7
Glucozơ (tt)	C ₆ H ₁₂ O ₆	-1274,5	-910,56	212,1	
Metan (k)	CH ₄	-74,85	-50,8	186,19	35,79
Metanol (l)	CH ₃ OH	-238,7	-166,3	126,78	81,6
Sacarozơ (tt)	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	-2221,7	-1544,3	360,24	425

PHỤ LỤC 2

Thể khử chuẩn của các cặp oxi hóa - khử ở 25°C

Dung dịch axit		Dung dịch axit	
Nửa phản ứng	ϵ°, V	Nửa phản ứng	ϵ°, V
$3/2N_2 + H^+ + e^- \rightarrow HN_3$	-3,09	$Np^{3+} + 3e^- \rightarrow Np$	-1,86
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3,045	$Be^{2+} + 2e^- \rightarrow Be$	-1,85
$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2,925	$U^{3+} + 3e^- \rightarrow U$	-1,80
$Rb^+ + e^- \rightarrow Rb$	-2,925	$Hf^{4+} + 4e^- \rightarrow Hf$	-1,70
$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$	-2,923	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1,66
$Ra^{2+} + 2e^- \rightarrow Ra$	-2,92	$Ti^{2+} + 2e^- \rightarrow Ti$	-1,63
$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	-2,90	$Zn^{4+} + 4e^- \rightarrow Zr$	-1,53
$Sr^{2+} + 2e^- \rightarrow Sr$	-2,89	$SiF_6^{2-} + 4e^- \rightarrow Si + 6F^-$	-1,2
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2,87	$TiF_6^{2-} + 4e^- \rightarrow Ti + 6F^-$	-1,19
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2,714	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1,18
$La^{3+} + 3e^- \rightarrow La$	-2,52	$V^{2+} + 2e^- \rightarrow V$	-1,18*
$Ce^{3+} + 3e^- \rightarrow Ce$	-2,48	$Nb^{3+} + 3e^- \rightarrow Nb$	-1,1*
$Nd^{3+} + 3e^- \rightarrow Nd$	-2,44	$TiO^{2+} + 2H^+ + 4e^- \rightarrow Ti + H_2O$	-0,89
$Sm^{3+} + 3e^- \rightarrow Sm$	-2,41	$H_3BO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightarrow B + 3H_2O$	-0,87
$Gd^{3+} + 3e^- \rightarrow Gd$	-2,40	$SiO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Si + 2H_2O$	-0,86
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2,37	$Ta_2O_5 + 10H^+ + 10e^- \rightarrow 2Ta + 5H_2O$	-0,81
$Y^{3+} + 3e^- \rightarrow Y$	-2,37	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,763
$Am^{3+} + 3e^- \rightarrow Am$	-2,32	$Tl^{II} + e^- \rightarrow Tl + I^-$	-0,753
$Lu^{3+} + 3e^- \rightarrow Lu$	-2,25	$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0,74
$1/2 H_2 + e^- \rightarrow H^-$	-2,25	$Te + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2Te$	-0,72
$H^+ + e^- \rightarrow H (K)$	-2,10	$TlBr + e^- \rightarrow Tl + Br^-$	-0,658
$Sc^{3+} + 3e^- \rightarrow Sc$	-2,08	$Nb_2O_5 + 10H^+ + 10e^- \rightarrow 2Nb + 5H_2O$	-0,65
$Pu^{3+} + 3e^- \rightarrow Pu$	-2,07	$U^{4+} + e^- \rightarrow U^{3+}$	-0,61
$AlF_6^{3-} + 3e^- \rightarrow Al + 6F^-$	-2,07	$As + 3H^+ + 3e^- \rightarrow AsH_3$	-0,60
$Th^{4+} + 4e^- \rightarrow Th$	-1,90	$TlCl + e^- \rightarrow Tl + Cl^-$	-0,557

Dung dịch axit		Dung dịch axít	
Nửa phản ứng	ϵ°, V	Nửa phản ứng	ϵ°, V
$Ga^{3+} + 3e^- \rightarrow Ga$	-0,53	$N_2 + 5H^+ + 4e^- \rightarrow N_2H_5^+$	-0,23
$Sb + 3H^+ + 3e^- \rightarrow SbH_3(k)$	-0,51	$2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow S_2O_6^{2-} + 2H_2O$	-0,22
$H_3PO_2 + H^+ + e^- \rightarrow P + 2H_2O$	-0,51	$Mo^{3+} + 3e^- \rightarrow Mo$	-~0,2
$H_3PO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_3PO_2 + H_2O$	-0,50	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH \text{ (aq)}$	-0,196
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0,440	$CuI + e^- \rightarrow Cu + I^-$	-0,185
$Eu^{3+} + e^- \rightarrow Eu^{2+}$	-0,43	$AgI + e^- \rightarrow Ag + I^-$	-0,151
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	-0,41	$GeO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Ge + 2H_2O$	-0,15
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0,403	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0,136
$Se + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2Se$	-0,40	$O_2 + H^+ + e^- \rightarrow HO_2$	-0,13
$Tl^{3+} + e^- \rightarrow Tl^{2+}$	-~0,37	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0,126
$PbI_2 + 2e^- \rightarrow Pb + 2I^-$	-0,365	$WO_3 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow W + 3H_2O$	-0,09
$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0,356	$2H_2SO_3 + H^+ + 2e^- \rightarrow HS_2O_4^- + 2H_2O$	-0,08
$In^{3+} + 3e^- \rightarrow In$	-0,342	$HgI_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Hg + 4I^-$	-0,04
$Tl^+ + e^- \rightarrow Tl$	-0,3363	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,00
$HCNO + H^+ + e^- \rightarrow 1/2C_2N_2 + H_2O$	-0,33	$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightarrow Ag + 2S_2O_3^{2-}$	+0,01
$PtS + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Pt + H_2S$	-0,30	$CuBr + e^- \rightarrow Cu + Br^-$	+0,033
$PbBr_2 + 2e^- \rightarrow Pb + 2Br^-$	-0,280	$UO_2^+ + e^- \rightarrow UO_2^{2+}$	+0,05
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	-0,277	$HCOOH \text{ (aq)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCHO \text{ (aq)} + H_2O$	+0,056
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_3PO_3 + H_2O$	-0,276	$P + 3H^+ + 3e^- \rightarrow PH_3(k)$	+0,06
$PbCl_2 + 2e^- \rightarrow Pb + 2Cl^-$	-0,268	$AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-$	+0,095
$V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$	-0,255	$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightarrow Ti^{3+} + H_2O$	+0,1
$V(OH)_4^+ + 4H^+ + 5e^- \rightarrow V + 4H_2O$	-0,253	$Si + 4H^+ + 4e^- \rightarrow SiH_4$	+0,102
$SnF_6^{2-} + 4e^- \rightarrow Sn + 6F^-$	-0,25	$C + 4H^+ + 4e^- \rightarrow CH_4$	+0,13
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0,250	$CuCl + e^- \rightarrow Cu + Cl^-$	+0,137

Dung dịch axit		Dung dịch axit	
Nửa phản ứng	ε°, V	Nửa phản ứng	ε°, V
$S + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S$	+0,141	$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	+0,40
$Np^{4+} + e^- \rightarrow Np^{3+}$	+0,147	$RhCl_6^{3-} + 3e^- \rightarrow Rh + 6Cl^-$	+0,44
$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0,15	$Ag_2CrO_4 + 2e^- \rightarrow 2Ag + CrO_4^{2-}$	+0,446
$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2Sb + 3H_2O$	+0,152	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow S + 3H_2O$	+0,45
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+0,153	$Sb_2O_5 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Sb_2O_4 + H_2O$	+0,48
$BiOCl + 2H^+ + 3e^- \rightarrow Bi + H_2O + Cl^-$	+0,16	$Ag_2MoO_4 + 2e^- \rightarrow 2Ag + MoO_4^{2-}$	+0,49
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow H_2SO_3 + H_2O$	+0,17	$H_2N_2O_2 + 6H^+ + 4e^- \rightarrow 2NH_3OH^+$	+0,496
$HCHO (aq) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CH_3OH (aq)$	+0,19	$ReO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow ReO_2 + 2H_2O$	+0,51
$HgBr_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Hg + 4Br^-$	+0,21	$4H_2SO_3 + 4H^+ + 6e^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + 6H_2O$	+0,51
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+0,222	$C_2H_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow C_2H_6$	+0,52
$(CH_3)_2SO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow (CH_3)_2SO + H_2O$	+0,23	$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0,521
$HAsO_2 (aq) + 3H^+ + 3e^- \rightarrow As + 2H_2O$	+0,247	$TeO_2 (r) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Te + 2H_2O$	+0,529
$ReO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Re + 2H_2O$	+0,252	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0,5355
$BiO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightarrow Bi + H_2O$	+0,32	$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$	+0,536
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow U^{4+} + 2H_2O$	+0,334	$Cu^{2+} + Cl^- + e^- \rightarrow CuCl$	+0,538
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0,337	$AgBrO_3 + e^- \rightarrow Ag + BrO_3^-$	+0,55
$AgIO_3 + e^- \rightarrow Ag + IO_3^-$	+0,35	$TeOOH^+ + 3H^+ + 4e^- \rightarrow Te + 2H_2O$	+0,559
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	+0,36	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HAsO_2 + 2H_2O$	+0,559
$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightarrow V^{3+} + H_2O$	+0,361	$AgNO_2 + e^- \rightarrow Ag + NO_2^-$	+0,564
$ReO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightarrow Re + 4H_2O$	+0,363	$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0,564
$1/2C_2N_2 + H^+ + e^- \rightarrow HCN(aq)$	+0,37	$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2SO_3$	+0,57

Dung dịch axit		Dung dịch axit	
Nửa phản ứng	ε°, V	Nửa phản ứng	ε°, V
$PtBr_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Pt + 4Br^-$	+0,58	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,771
$Sb_2O_5 + 6H^+ + 4e^- \rightarrow 2SbO^+ + 3H_2O$	+0,581	$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	+0,789
$CH_3OH \text{ (aq)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CH_4 + H_2O$	+0,586	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,7991
$PdBr_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Pd + 4Br^-$	+0,6	$2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- \rightarrow N_2O_4 + 2H_2O$	+0,80
$RuCl_5^{2-} + 3e^- \rightarrow Ru + 5Cl^-$	+0,60	$Rh^{3+} + 3e^- \rightarrow Rh$	+0,8*
$UO_2^+ + 4H^+ + e^- \rightarrow U^{4+} + 2H_2O$	+0,62	$OsO_4(r) + 8H^+ + 8e^- \rightarrow Os + 4H_2O$	+0,85
$PdCl_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Pd + 4Cl^-$	+0,62	$2HNO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2N_2O_2 + 2H_2O$	+0,86
$Cu^{2+} + Br^- + e^- \rightarrow CuBr$	+0,640	$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightarrow Cul$	+0,86
$AgC_2H_3O_2 + e^- \rightarrow Ag + C_2H_3O_2^-$	+0,643	$AuBr_4^- + 3e^- \rightarrow Au + 4Br^-$	+0,87
$Ag_2SO_4 + 2e^- \rightarrow 2Ag + SO_4^{2-}$	+0,653	$2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	+0,920
$Au(CNS)_4^- + 3e^- \rightarrow Au + 4CNS^-$	+0,66	$PuO_2^{2+} + e^- \rightarrow PuO_2^+$	+0,93
$PtCl_6^{2-} + 2e^- \rightarrow PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+0,68	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$	+0,94
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	+0,682	$NO_3^- + 4H^+ + 4e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	+0,96
$HN_3 + 11H^+ + 8e^- \rightarrow 3NH_4^+$	+0,69	$AuBr_2^- + e^- \rightarrow Au + 2Br^-$	+0,96
$Te + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2Te$	+0,70	$Pu^{4+} + e^- \rightarrow Pu^{3+}$	+0,97
$2NO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2N_2O_2$	+0,71	$Pt(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Pt + 2H_2O$	+0,98
$H_2O_2 + H^+ + e^- \rightarrow OH + H_2O$	+0,72	$Pd^{2+} + 2e^- \rightarrow Pd$	+0,987
$PtCl_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Pt + 4Cl^-$	+0,73	$IrBr_6^{3-} + e^- \rightarrow IrBr_6^{4-}$	+0,99
$C_2H_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow C_2H_4$	+0,73	$HNO_2 + H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$	+1,00
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Se + 3H_2O$	+0,74	$AuCl_4^- + 3e^- \rightarrow Au + 4Cl^-$	+1,00
$NpO_2^+ + 4H^+ + e^- \rightarrow Np^{4+} + 2H_2O$	+0,75	$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + 3H_2O$	+1,00
$(CNS)_2 + 2e^- \rightarrow 2CNS^-$	+0,77	$IrCl_6^{2-} + e^- \rightarrow IrCl_6^{3-}$	+1,017
$IrCl_6^{3-} + 3e^- \rightarrow Ir + 6Cl^-$	+0,77	$H_6TeO_6(r) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow TeO_2 + 4H_2O$	+1,02

Dung dịch axit		Dung dịch axit	
Nửa phản ứng	ε°, V	Nửa phản ứng	ε°, V
$\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,03	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,29
$\text{PuO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,04	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{ICl}_2^- + e^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + 1/2\text{I}_2$	+1,06	$\text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	+1,35
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,0652	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,3595
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{HNO}_2$	+1,07	$2\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,42
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + e^- \rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	+1,12	$\text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{PuO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,15	$\text{HIO} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow 1/2\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+1,15	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{NpO}_2^{2+} + e^- \rightarrow \text{NpO}_2^+$	+1,15	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	+1,50
$\text{CCl}_4 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 4\text{Cl}^- + \text{C} + 4\text{H}^+$	+1,18	$\text{HO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+1,5
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,19	$\text{Mn}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1,51
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow 1/2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,195	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,21	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow 1/2\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,52
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow 1/2\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,59
$\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{S} + 2\text{Cl}^-$	+1,23	$\text{Bi}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{BiO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,59
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23	$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,6
$\text{Ti}^{3+} + 2e^- \rightarrow \text{Ti}^+$	+1,25	$\text{Bk}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Bk}^{3+}$	+1,6
$\text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{Am}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,26	$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1,61
$\text{N}_2\text{H}_5^+ + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{NH}_4^+$	+1,275	$\text{HClO} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,63
$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{HClO}_2$	+1,275	$\text{AmO}_2^{2+} + e^- \rightarrow \text{AmO}_2^+$	+1,64
$\text{PdCl}_6^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+1,288	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,64

Dung dịch axit		Dung dịch kiềm	
Nửa phản ứng	ϵ°, V	Nửa phản ứng	ϵ°, V
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	+1,68*	$Ca(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Ca + 2OH^-$	-3,03
$NiO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Ni^{2+} + 2H_2O$	+1,68	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O + 2e^- \rightarrow Sr + 2OH^- + 8H_2O$	-2,99
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	+1,685	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O + 2e^- \rightarrow Ba + 2OH^- + 8H_2O$	-2,97
$AmO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^- \rightarrow Am^{3+} + 2H_2O$	+1,69	$H_2O + e^- \rightarrow H(k) + OH^-$	-2,93
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	+1,695	$La(OH)_3 + 3e^- \rightarrow La + 3OH^-$	-2,90
$AmO_2^+ + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Am^{3+} + 2H_2O$	+1,725	$Lu(OH)_3 + 3e^- \rightarrow Lu + 3OH^-$	-2,72
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,77	$Mg(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Mg + 2OH^-$	-2,69
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	+1,82	$Be_2O_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightarrow 2Be + 6OH^-$	-2,62
$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	+1,9	$Sc(OH)_3 + 3e^- \rightarrow Sc + 3OH^-$	-2,6*
$HN_3 + 3H^+ + 2e^- \rightarrow NH_4^+ + N_2$	+1,96	$HfO(OH)_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow Hf + 4OH^-$	-2,50
$Ag^{2+} + e^- \rightarrow Ag^+$	+1,98	$Th(OH)_4 + 4e^- \rightarrow Th + 4OH^-$	-2,48
$S_2O_3^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+2,01	$Pu(OH)_3 + 3e^- \rightarrow Pu + 3OH^-$	-2,42
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	+2,07	$UO_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow U + 4OH^-$	-2,39
$F_2O + 2H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O + 2F^-$	+2,1	$H_2ZrO_3 + H_2O + 4e^- \rightarrow Zr + 4OH^-$	-2,36
$Am^{4+} + e^- \rightarrow Am^{3+}$	+2,18	$H_2AlO_3^- + H_2O + 3e^- \rightarrow Al + 4OH^-$	-2,35
$O(r) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	+2,42	$U(OH)_4 + e^- \rightarrow U(OH)_3 + OH^-$	-2,2
$OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	+2,8	$U(OH)_3 + 3e^- \rightarrow U + 3OH^-$	-2,17
$H_2N_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow N_2 + 2H_2O$	+2,85	$H_2PO_2^- + e^- \rightarrow P + 2OH^-$	-2,05
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2,87	$H_2PO_3^- + 3e^- \rightarrow B + 4OH^-$	-1,79
$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF(aq)$	+3,06	$SiO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightarrow Si + 6OH^-$	-1,70

Dung dịch kiềm		Dung dịch kiềm	
Nửa phản ứng	ε°, V	Nửa phản ứng	ε°, V
$\text{Na}_2\text{UO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{U(OH)}_4 + 2\text{Na}^+ + 4\text{OH}^-$	-1,61	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1,03
$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1,57	$\text{FeS} (\text{a}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	-1,01
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1,55	$\text{In}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{In} + 3\text{OH}^-$	-1,0
$\text{MnCO}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1,48	$\text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CN}^- + 2\text{OH}^-$	-0,97
$\text{ZnS} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + \text{S}^{2-}$	-1,44	$\text{Ti}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ti} + \text{S}^{2-}$	-0,96
$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1,3	$\text{PbS} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{S}^{2-}$	-0,95
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,26	$\text{Pu}(\text{OH})_4 + \text{e}^- \rightarrow \text{Pu}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$	-0,95
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,245	$\text{SnS} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn} + \text{S}^{2-}$	-0,94
$\text{H}_2\text{GaO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ga} + 4\text{OH}^-$	-1,22	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,216	$\text{Se} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Se}^{2-}$	-0,92
$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1,2	$\text{HSnO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0,91
$\text{CdS} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	-1,21	$\text{HGeO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Ge} + 5\text{OH}^-$	-0,9
$16\text{H}_2\text{O} + \text{HV}_6\text{O}_{17}^{3-} + 30\text{e}^- \rightarrow 6\text{V} + 33\text{OH}^-$	-1,15	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^-$	-0,90
$\text{Te} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Te}^{2-}$	-1,14	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,89
$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1,12	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,877
$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1,12	$\text{NiS} (\text{a}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + \text{S}^{2-}$	-0,83
$\text{ZnCO}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1,06	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{W} + 8\text{OH}^-$	-1,05	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,899
$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Mo} + 8\text{OH}^-$	-1,05	$\text{FeCO}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,756
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,03	$\text{CdCO}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,74

Dung dịch kiềm		Dung dịch kiềm	
Nửa phản ứng	ϵ°, V	Nửa phản ứng	ϵ°, V
$\text{Co(OH)}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0,73	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + 6\text{NH}_3(\text{aq})$	-0,47
$\text{HgS} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg} + \text{S}^{2-}$	-0,72	$\text{NiCO}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,45
$\text{Ni(OH)}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0,72	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Bi} + 6\text{OH}^-$	-0,44
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0,69	$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,43
$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0,68	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,37
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,67	$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0,366
$\text{Fe}_2\text{S}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{FeS} + \text{S}^{2-}$	-0,67	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,358
$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0,66	$\text{Ti}(\text{OH}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti} + \text{OH}^-$	-0,3445
$\text{CoCO}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,64	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,31
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,597	$\text{Cu}(\text{CNS}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + \text{CNS}^-$	-0,27
$\text{ReO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{ReO}_2 + 4\text{OH}^-$	-0,594	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH} + 2\text{OH}^-$	-0,24
$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 7\text{e}^- \rightarrow \text{Re} + 8\text{OH}^-$	-0,584	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	-0,12
$\text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Re} + 4\text{OH}^-$	-0,576	$2\text{Cu}(\text{CH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,080
$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0,57	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,076
$\text{Fe(OH)}_3 + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^-$	-0,56	$\text{Ti}(\text{OH})_3 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{TiOH} + 2\text{OH}^-$	-0,05
$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$	-0,56	$\text{AgCN} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,017
$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,54	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0,05
$\text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + 3\text{OH}^-$	-0,54	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{PbCO}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,506	$\text{HOsO}_5^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Os} + 9\text{OH}^-$	+0,02
$\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,48	$\text{Rh}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Rh} + 6\text{OH}^-$	+0,04

Dung dịch kiềm		Dung dịch kiềm	
Nửa phản ứng	ϵ°, V	Nửa phản ứng	ϵ°, V
$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	+0,05	$\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HO}_2^-$	+0,4
$\text{Pd}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Pd} + 2\text{OH}^-$	+0,07	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0,401
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,08	$\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CO}_3^{2-}$	+0,47
$\text{HgO} \text{ (đỏ)} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	+0,098	$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	+0,49
$\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{aq}) + 2\text{OH}^-$	+0,1	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	+0,49
$\text{Ir}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightarrow 2\text{Ir} + 6\text{OH}^-$	+0,1	$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	+0,57
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+0,1	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{Mn}(\text{OH})_3 + e^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,1	$\text{RuO}_4^- + e^- \rightarrow \text{RuO}_4^{2-}$	+0,60
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Pt} + 2\text{OH}^-$	+0,15	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightarrow \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61
$\text{Co}(\text{OH})_3 + e^- \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,17	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	+0,66
$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{PbO} \text{ (đỏ)} + 2\text{OH}^-$	+0,248	$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{I}^- + 3\text{OH}^-$	+0,7
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightarrow \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26	$2\text{NH}_2\text{OH} + 2e^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{OH}^-$	+0,73
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{PuO}_2\text{OH}^- + \text{OH}^-$	+0,26	$\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{AgO} + 2\text{OH}^-$	+0,74
$\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-} + e^- \rightarrow 2\text{SO}_3^{2-} \text{ Ag} +$	+0,30	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,76
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,33	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 3\text{OH}^-$	+0,88
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	+0,344	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,89
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0,36	$\text{FeO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{FeO}_2^- + 4\text{OH}^-$	+0,9
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + e^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0,373	$\text{ClO}_2 + e^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	+1,16
$\text{TeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{TeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	+0,4	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1,24
		$\text{OH} + e^- \rightarrow \text{OH}^-$	+2,0

* Giá trị gần đúng.

PHỤ LỤC 3

**Tính số tan và độ hòa tan của một số chất điện li ít tan
ở nhiệt độ thường**

Chất điện li	Tích số hòa tan	Độ hòa tan (mol.l^{-1})
Hiđroxit		
AgOH	2.10^{-8}	$1.4.10^{-4}$
Al(OH) ₃	$1.9.10^{-33}$	$2.9.10^{-9}$
Cd(OH) ₂	$1.2.10^{-14}$	$1.4.10^{-5}$
Cr(OH) ₃	$5.4.10^{-31}$	$1.2.10^{-8}$
Cu(OH) ₂	$5.6.10^{-20}$	$2.4.10^{-7}$
Fe(OH) ₃	$3.8.10^{-38}$	$1.9.10^{-10}$
Mg(OH) ₂	5.10^{-12}	$1.1.10^{-4}$
Mn(OH) ₂	4.10^{-14}	$2.1.10^{-5}$
Ni(OH) ₂	$6.3.10^{-16}$	$5.4.10^{-6}$
Co(OH) ₂	$2.0.10^{-16}$	$3.7.10^{-6}$
Sb(OH) ₃	4.10^{-42}	2.10^{-11}
Sn(OH) ₂	5.10^{-26}	$2.3.10^{-9}$
Zn(OH) ₂	1.10^{-17}	$1.4.10^{-6}$
Fe(OH) ₂	$4.8.10^{-16}$	$4.9.10^{-6}$
Sulfua		
Ag ₂ S	$1.6.10^{-49}$	$3.5.10^{-17}$
Bi ₂ S ₃	$1.6.10^{-72}$	$1.7.10^{-15}$
CdS	$3.6.10^{-29}$	6.10^{-15}
CoS α	7.10^{-23}	$8.4.10^{-12}$
CoS β	2.10^{-27}	$4.5.10^{-14}$
CuS	$8.5.10^{-45}$	$9.2.10^{-23}$
Cu ₂ S	$2.6.10^{-49}$	$4.1.10^{-27}$
FeS	$3.7.10^{-19}$	$6.1.10^{-10}$

Chất điện li	Tích số hòa tan	Độ hòa tan (mol.l^{-1})
HgS	4.10^{-53}	$6,3.10^{-27}$
MnS	$1,4.10^{-15}$	$3,7.10^{-8}$
PbS	$1,1.10^{-29}$	$3,3.10^{-15}$
SnS	$1,0.10^{-28}$	$1,0.10^{-14}$
NiS α	3.10^{-21}	$5,5.10^{-11}$
NiS β	2.10^{-28}	$1,4.10^{-14}$
ZnS	$1,2.10^{-23}$	$3,5.10^{-12}$
<i>Clorua</i>		
AgCl	$1,6.10^{-10}$	$1,2.10^{-5}$
Hg ₂ Cl ₂	$1,1.10^{-18}$	$6,5.10^{-7}$
PbCl ₂	$2,4.10^{-4}$	$3,9.10^{-2}$
<i>Bromua</i>		
AgBr	$7,7.10^{-13}$	$8,8.10^{-7}$
Hg ₂ Br ₂	$5,2.10^{-23}$	$2,8.10^{-8}$
PbBr ₂	$7,4.10^{-5}$	$2,6.10^{-2}$
<i>Iodua</i>		
Agl	$1,5.10^{-16}$	$1,2.10^{-8}$
Hg ₂ I ₂	$4,5.10^{-29}$	$2,2.10^{-10}$
PbI ₂	$8,7.10^{-9}$	$1,3.10^{-3}$
Cul	$1,1.10^{-12}$	$1,05.10^{-4}$
<i>Sulfat</i>		
Ag ₂ SO ₄	$7,7.10^{-5}$	$2,6.10^{-2}$
BaSO ₄	$1,1.10^{-10}$	$1,05.10^{-5}$
CaSO _{4.2H₂O}	$6,1.10^{-5}$	$7,8.10^{-3}$
PbSO ₄	$2,2.10^{-8}$	$1,5.10^{-4}$
SrSO ₄	$2,8.10^{-7}$	$5,3.10^{-4}$
Hg ₂ SO ₄	$6,3.10^{-7}$	$7,9.10^{-4}$

Chất điện li	Tích số hòa tan	Độ hòa tan (mol.l^{-1})
<i>Cacbonat</i>		
Ag_2CO_3	6.10^{-12}	$1.15.10^{-4}$
BaCO_3	8.10^{-9}	$8.9.10^{-5}$
CaCO_3	$4.8.10^{-9}$	$6.9.10^{-5}$
MgCO_3	$1.0.10^{-5}$	$3.2.10^{-3}$
SrCO_3	$1.6.10^{-9}$	4.10^{-5}
CdCO_3	$2.5.10^{-14}$	$1.5.10^{-7}$
PbCO_3	$1.5.10^{-13}$	$3.9.10^{-7}$
<i>Oxalat</i>		
$\text{BaC}_2\text{O}_4.2\text{H}_2\text{O}$	$1.6.10^{-7}$	4.10^{-2}
$\text{CaC}_2\text{O}_4.\text{H}_2\text{O}$	$2.6.10^{-9}$	$5.1.10^{-5}$
MgC_2O_4	$8.6.10^{-5}$	$9.1.10^{-3}$
PbC_2O_4	$3.2.10^{-11}$	$5.6.10^{-6}$
$\text{SrC}_2\text{O}_4.\text{H}_2\text{O}$	$5.6.10^{-8}$	$2.4.10^{-4}$
ZnC_2O_4	$7.5.10^{-9}$	$8.7.10^{-5}$
<i>Cromat</i>		
Ag_2CrO_4	9.10^{-12}	$1.3.10^{-4}$
BaCrO_4	$2.4.10^{-10}$	$1.5.10^{-5}$
PbCrO_4	$1.8.10^{-14}$	$1.3.10^{-7}$
SrCrO_4	$3.5.10^{-5}$	$5.4.10^{-3}$
<i>Photphat</i>		
Ag_3PO_4	$1.8.10^{-18}$	$1.6.10^{-5}$
MgNH_4PO_4	$2.5.10^{-13}$	$6.3.10^{-5}$
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	$1.5.10^{-32}$	$1.7.10^{-7}$

Tài liệu tham khảo

1. René Didier. Hóa đại cương. Dịch từ bản tiếng Pháp. Tập một và tập hai GD – 1996. Tập ba GD – 1998.
2. André Durupthy. André Casalot. Alain Jaubert. Claude Mesnil. Hóa học. Năm thứ nhất MPSI và PTSI. Dịch từ bản tiếng Pháp. GD – 2001.
3. André Durupthy. André Casalot. Alain Jaubert. Hóa học. Năm thứ hai. MP – MP* – PSI. PSI* – PT – PT*. Dịch từ bản tiếng Pháp. GD – 2001.
4. N. L. Glinka – Hóa học đại cương tập 1 và tập 2. Dịch từ bản tiếng Nga. Nhà xuất bản ĐH và THCN – Nhà xuất bản Mir Maxcova – 1988.
5. Nguyễn Hạnh. Cơ sở lí thuyết hóa học. Phần II. GD – 1992
6. Lê Mậu Quyền. Hóa học vô cơ. Nhà xuất bản KH và KT – 2004
7. Nguyễn Đình Chi. Cơ sở lí thuyết hóa học phần I. GD – 1995
8. Raymond Chang. Chemistry. Fifth Edition. International Edition.
9. Lê Mậu Quyền. Cơ sở lí thuyết hóa học. Phần bài tập. Nhà xuất bản KH và KT – 2004
10. Lê Mậu Quyền. Bài tập Hóa học vô cơ. Nhà xuất bản KH và KT – 2004.

MỤC LỤC

Trang

Chương 1 - Cấu tạo nguyên tử

1.1. Mở đầu	3
1.2. Tính chất sóng – hạt của electron	7
1.3. Hàm sóng – Phương trình Schrödinger	8
1.4. Bốn số lượng tử đặc trưng cho trạng thái của electron trong nguyên tử.....	9
1.5. Obitan nguyên tử.....	11
1.6. Sự phân bố các electron trong nguyên tử ở trạng thái cơ bản.....	13
Câu hỏi và bài tập	15

Chương 2 - Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học

2.1. Cấu tạo của bảng tuần hoàn	16
2.2. Bán kính nguyên tử và ion.....	21
2.3. Năng lượng ion hóa của nguyên tử	22
2.4. Ái lực với electron của nguyên tử	23
2.5. Độ điện âm của nguyên tố	24
2.6. Số oxi hóa của nguyên tố	25
2.7. Kim loại và phi kim	26
Câu hỏi và bài tập	27

Chương 3 - Liên kết hóa học và cấu tạo phân tử

3.1. Những đặc trưng cơ bản của liên kết hóa học	29
3.2. Liên kết ion	30
3.3. Liên kết cộng hóa trị. Phương pháp liên kết hóa trị	31
3.4. Thuyết lai hóa	37
3.5. Phương pháp obitan phân tử.....	41
3.6. Phân tử phân cực và phân tử không phân cực.....	52
3.7. Năng lượng liên kết yếu	55
3.8. Liên kết hóa học trong tinh thể	60
Câu hỏi và bài tập	62

Chương 4 - Áp dụng nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học vào hóa học.

Nhiệt hóa học

4.1. Một số khái niệm	64
4.2. Nội năng. Nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học	69
4.3. Nhiệt phản ứng	71
4.4. Các trạng thái chuẩn	72
4.5. Entanpi chuyển pha.....	73
4.6. Định luật Hess và các hệ quả	74
4.7. Sự phụ thuộc của nhiệt phản ứng vào nhiệt độ. Định luật Kirchhoff	76
Câu hỏi và bài tập	78

Chương 5 - Áp dụng nguyên lí thứ hai của nhiệt động học vào hóa học.

Chiếu và giới hạn tự diễn biến của các quá trình

5.1. Nguyên lí thứ hai của nhiệt động học. Entropi.....	82
5.2. Nguyên lí thứ ba của nhiệt động học.....	86
5.3. Sự biến thiên entropi của phản ứng hóa học.....	87
5.4. Thế nhiệt động. Tiêu chuẩn tự diễn biến và giới hạn của quá trình đẳng nhiệt – đẳng áp và đẳng nhiệt – đẳng tích	88
5.5. Sự biến thiên thế đẳng áp của các phản ứng hóa học	92
5.6. Sự phụ thuộc của ΔG vào nhiệt độ	94
5.7. Ảnh hưởng của áp suất đến ΔG	95
5.8. Sự biến thiên của thế đẳng áp khi thành phần của hệ biến đổi. Hóa thế.....	96
Câu hỏi và bài tập	98

Chương 6 - Cân bằng hóa học

6.1. Phản ứng thuận nghịch và cân bằng hóa học.....	101
6.2. Phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff	103
6.3. Bậc tự do (biến độ) của hệ cân bằng. Quy tắc pha Gibbs.....	108
6.4. Sự chuyển dịch cân bằng	110
Câu hỏi và bài tập	112

Chương 7 - Dung dịch

7.1. Một số định nghĩa	116
7.2. Áp suất hơi bão hòa của dung dịch lỏng 7.3. Nhiệt độ sôi của dung dịch chứa chất hòa tan không bay hơi	117
7.4. Nhiệt độ đóng đặc của dung dịch.....	118
Câu hỏi và bài tập	119

Chương 8 - Dung dịch chất điện li

8.1. Tính bất thường của dung dịch axit, bazơ và muối.....	123
8.2. Một số định nghĩa	124
8.3. Thuyết axit – bazơ	126
8.4. Tích số ion của nước	127
8.5. Hàng số điện li axit và hàng số điện li bazơ.....	128
8.6. pH của các dung dịch.....	129
8.7. Tích số tan của chất điện li ít tan	133
Câu hỏi và bài tập	135

Chương 9 - Động hóa học

9.1. Khái niệm về tốc độ phản ứng hóa học	138
9.2. Ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ phản ứng.....	139
9.3. Bậc phản ứng, phản tử số và cơ chế phản ứng.....	140

9.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng.....	141
9.5. Ảnh hưởng của chất xúc tác.....	142
Câu hỏi và bài tập	144

Chương 10 - Chiếu phản ứng oxi hóa – khử và các quá trình điện hóa

10.1. Phản ứng oxi hóa – khử và nguyên tắc biến hóa năng thành điện năng. Pin điện hóa	146
10.2. Các loại điện cực.....	147
10.3. Thế khử chuẩn của các cặp oxi hóa – khử	149
10.4. Suất điện động của pin điện hóa	151
10.5. Chiếu và hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa – khử xảy ra trong dung dịch nước	154
10.6. Acquy	156
10.7. Sự điện phân.....	157
10.8. Sự ăn mòn kim loại	162
Câu hỏi và bài tập	165

Chương 11 - Tính chất chung của kim loại và phi kim

11.1. Đặc điểm cấu tạo của kim loại.....	168
11.2. Tính chất lí học đặc trưng của kim loại.....	169
11.3. Tính chất hóa học của kim loại.....	172
11.4. Hóa học các phi kim	178
Câu hỏi và bài tập	180

Chương 12 - Một số loại hợp chất vô cơ

12.1. Phức chất	183
12.2. Oxit.....	185
12.3. Hidroxit	187
12.4. Hidrua.....	190
12.5. Halogenua.....	192
12.6. Sunfua	193
12.7. Một số hợp chất hai nguyên tố không chứa oxi của nitơ, photpho, cacbon và silic	194
Câu hỏi và bài tập	198
<i>Phụ lục 1 : Số liệu nhiệt động ở 25°C và 1 atm</i>	200
<i>Phụ lục 2 : Thế khử chuẩn của các cặp oxi hóa – khử ở 25°C.....</i>	208
<i>Phụ lục 3 : Tích số tan và độ hòa tan của một số chất điện li</i> <i>ít tan ở nhiệt độ thường</i>	217
<i>Tài liệu tham khảo</i>	220

Chịu trách nhiệm xuất bản :

Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

Biên tập nội dung :

NGUYỄN VĂN THOẠI

Trình bày bìa :

QUANG TUẤN

Sửa bản in :

NGUYỄN VĂN THOẠI

Chép bản :

TRẦN THU HƯƠNG

HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG

Mã số : 7K621T7 – DAI

In 1.500 cuốn (QĐ91), khổ 16 x 24cm. Tại Nhà in Hà Nam
Số 29 - Đường Lê Hoàn - TX. Phủ Lý - Hà Nam

Số in: 480. Số ĐKKH xuất bản: 11-2007/CXB/344-2119/GD

In xong và nộp lưu chiểu tháng 11 năm 2007.



CÔNG TY CỔ PHẦN SÁCH ĐẠI HỌC - DẠY NGHỀ

HEVOBCO

25 HÀN THUYỀN – HÀ NỘI

Website : www.hevobco.com.vn



VƯƠNG MIỀN KIM CƯƠNG
CHẤT LƯỢNG QUỐC TẾ

TÌM ĐỌC GIÁO TRÌNH DÙNG CHO SINH VIÊN CÁC TRƯỜNG CAO ĐẲNG CỦA NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

- | | |
|--|-----------------------------------|
| 1. Giáo trình toán học cao cấp T1 | <i>Nguyễn Đình Trí (Chủ biên)</i> |
| 2. Giáo trình toán học cao cấp T2 | <i>Nguyễn Đình Trí (Chủ biên)</i> |
| 3. Bài tập toán học cao cấp T1 | <i>Nguyễn Đình Trí (Chủ biên)</i> |
| 4. Bài tập toán học cao cấp T2 | <i>Nguyễn Đình Trí (Chủ biên)</i> |
| 5. Giáo trình vật lý đại cương T1 | <i>Lương Duyên Bình</i> |
| 6. Giáo trình vật lý đại cương T2 | <i>Lương Duyên Bình</i> |
| 7. Bài tập vật lý đại cương T1 | <i>Lương Duyên Bình</i> |
| 8. Bài tập vật lý đại cương T1 | <i>Lương Duyên Bình</i> |
| 9. Hóa học đại cương | <i>Lê Mậu Quyền</i> |
| 10. Bài tập hóa học đại cương | <i>Lê Mậu Quyền</i> |
| 11. Giáo trình tin học văn phòng | <i>Thạc Bình Cường (Chủ biên)</i> |
| 12. Giáo trình vẽ kỹ thuật | <i>Trần Hữu Quế</i> |
| 13. Bài tập vẽ kỹ thuật | <i>Nguyễn Văn Tuấn</i> |
| | <i>Trần Hữu Quế</i> |
| | <i>Nguyễn Văn Tuấn</i> |

Bạn đọc có thể mua tại các Công ty Sách - Thiết bị trường học ở các địa phương hoặc các Cửa hàng của Nhà xuất bản Giáo dục :

Tại Hà Nội : 25 Hàn Thuyên ; 187B Giảng Võ ; 232 Tây Sơn ; 23 Tràng Tiền ;

Tại Đà Nẵng : Số 15 Nguyễn Chí Thành ; Số 62 Nguyễn Chí Thành ;

Tại Thành phố Hồ Chí Minh : Cửa hàng 451B - 453, Hai Bà Trưng, Quận 3 ;

240 Trần Bình Trọng, Quận 5 ;

Tại Thành phố Cần Thơ : Số 5/5, đường 30/4 ;

Website : www.nxbgd.com.vn

