CHUONG VIII

DUNG DỊCH ĐIỆN LI

I. Thuyết điện li

1. Tính chất của dung dịch điện li

Đối với dung dịch loãng của các axit, bazơ, muối có áp suất thẩm thấu, độ tăng điểm sôi, độ hạ điểm đông đo bằng thực nghiệm luôn luôn lớn hơn so với tính theo công thức của Raoult và Van't Hoff. Để phù hợp với thực nghiệm, Van't Hoff đưa ra hệ số i gọi là hệ số Van't Hoff (hay hệ số đẳng trương).

$$\begin{split} \pi' &= iCRT = i\pi \\ \Delta t'_s &= i\Delta t_s = iK_sC_m \\ \Delta t' d &= i\Delta t d = iK_dC_m \end{split}$$

hay

$$i = \frac{\pi'}{\pi} = \frac{\Delta t'_s}{\Delta t_s} = \frac{\Delta t'_d}{\Delta t_d}$$

Hệ số i cho biết độ tăng điểm sôi, độ hạ điểm đông của dung dịch đo bằng thực nghiệm lớn hơn trị số tính theo lý thuyết bao nhiều lần. Hệ số này xác định bằng thực nghiệm.

2. Thuyết điên li

Các hiện tượng trên giải thích được nếu giả thiết khi hoà tan vào nước, các phân tử chất tan phân li thành các phần tử nhỏ hơn.

1877, Arrhenius đã đưa ra thuyết điện li để giải thích các hiện tượng trên. Nội dung thuyết điên li:

- Những chất ở trạng thái hoà tan hoặc nóng chảy có khả năng dẫn điện gọi là chất điện li (khi hoà tan chất điện li vào H_2O thì chúng phân li ra thành các ion, dưới tác dụng của điện trường, chúng chạy về các điện cực).
- Các chất khác nhau có mức độ phân li khác nhau nên ta có chất điện li mạnh và chất điện li yếu.

Do có sự điện li nên số phân tử có trong dung dịch tăng lên; mà π , Δt_s , Δt_d của dung dịch phụ thuộc nồng độ tiểu phân (chứ không phụ thuộc bản chất tiểu phân) do đó trong thực tế π , Δt_s , Δ t_d lớn hơn so với tính toán.

Vậy
$$i = \frac{\pi'}{\pi} = \frac{\Delta t'}{\Delta t}$$

$$i = \frac{s \circ tiểu phân hòa tan}{s \circ phân tử chất tan}$$

Hệ số i cho biết số tiểu phân hoà tan lớn hơn số phân tử chất tan bao nhiều lần.

3. Đô điên li α

Đặc trưng cho mức độ phân li của một chất điện li. Độ điện li là tỉ số giữa số phân tử gam điện li và tổng số phân tử chất hoà tan (hoặc tỉ số C).

Số phân tử điện li
$$\alpha \frac{\text{Số phân tử hòa tan}}{\text{Số phân tử hòa tan}} = \frac{n'}{n} = \frac{C}{C_0}$$

C: nồng đô (số phân tử gam) chất đã điện li C₀: nồng độ (số phân tử gam) chất đã hoà tan

- Dung dịch chất không điện li: $\alpha = 0$
- Dung dịch chất điện li hoàn toàn: $\alpha = 1$ Chất điên li yếu: $0 < \alpha < 1$

$$0 < \alpha < 1$$

4. Quan hệ giữa độ điện li α và hệ số Van' t Hoff i

Giả sử hoà tan n phân tử chất điện li vào dung dịch. Mỗi phân tử phân li ra m ion. Độ điện li của dung dịch là α thì:

- Số phân tử đã điện li là αn
- Số ion có trong dung dịch là αn.m
- Số phân tử không điện li là n -αn
- Tổng số phần tử chất tan trong dung dịch là: $\alpha m + n \alpha n$

Ta có:
$$i = \frac{\alpha \cdot n \cdot m + n - \alpha \cdot n}{n} = \alpha \cdot m + 1 - \alpha \rightarrow (i - \alpha) = \alpha \cdot (m - 1) \rightarrow \alpha = \frac{i - 1}{m - 1}$$

m: số ion mà mỗi phân tử điện li

i: hê số Van't Hoff

α: đô điên li

II. Cân bằng trong dung dịch chất điện li yếu

1. Hằng số điên li

Sự điện li của chất điện li yếu là một quá trình thuận nghịch nên ta có thể áp dụng định luật tác dụng khối lượng.

Giả sử có cân bằng: $HA = H^+ + A^-$

Ta có:

H⁺, A⁻ : nồng độ mol

Hằng số cân bằng K gọi là hằng số điện li hoặc hằng số ion hoá, đặc trưng cho khả năng điện li của một chất K; càng lớn thì sự điện li càng mạnh, chất điện li phân li ra các ion càng nhiều và ngược lại. K phu thuộc bản chất của chất điện lị, dung môi và nhiệt đô.

- 2. Mối liên hệ giữa hằng số điện li và độ điện li
- Định luật pha loãng Otswald

Gọi C là nồng độ mol của chất điện li HA:

 α : độ điện li

 α C : số phân tử gam HA đã điện li

$$K_{cb} = \frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{-}\right]}{\left[HA\right]}$$

$$K_{cb} = \frac{\alpha C \alpha C}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C^2}{C(1 - \alpha)}$$

$$K_{cb} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha^2}$$

Khi $\alpha << 1$ thì có thể xem 1- $\alpha \approx 1$ Khi đó ta có biểu thức đơn giản hơn là

$$\alpha = \sqrt{k/c}$$

Từ đó, nếu biết độ điện ly ở một nồng độ xác định ta có thể tính được K bằng ngược lại.

Biểu thức này cho thấy: độ điện li tỷ lệ nghịch với căn bậc 2 của nồng độ chất điện li. Đó là nội dụng của định luật pha loãng Ostwald. Khi nồng độ giảm nghĩa là khi pha loãng thì độ điện li của dung dịch tăng lên.

III. Đặc điểm điện li của axit và bazơ

- 1. Quan điểm của Arrhenius
- 1.1. Chất điện li manh và chất điện li yếu
- Chất điện li mạnh: là chất có khả năng chất điện li hoàn toàn thành các ion nghĩa là trong dung dịch không còn phân tử chưa điện li; gồm: axit mạnh, bazơ mạnh và muối của chúng.
- Chất điện li yếu: là chất chỉ điện li một phần thành ion (hoặc chỉ có một số phân tử điện li ra ion); gồm: axit yếu, bazơ yếu, muối của bazơ yếu và axit yếu.
 - 1.2. Axit và sư điện li
 - Axit là chất trong dung dịch điện li ra ion H+ (H₃O+) và anion gốc axit :

Tính axit của dung dịch là do tính chất của ion H+ quyết định, chất nào điện li cho càng nhiều ion H+ thì tính axit càng mạnh.

- Axit điện li hoàn toàn là axit mạnh, axit yếu điện li không hoàn toàn.
- Đối với axit yếu:

$$HAc = H^+ + Ac^-$$

$$K_A = \frac{\left[H^+\right]\left[Ac^-\right]}{\left[HAc\right]}$$

KA gọi là hằng số cân bằng axit, các axit đa chức yếu sẽ điện li thành nhiều nắc, mỗi nắc có một hằng số axit riêng. Hằng số axit chung của toàn bộ phân tử bằng tích các hằng số axit riêng.

Ví du:

$$\begin{aligned} &H_{3}PO_{4} \leftrightarrows H^{+} + H_{2}PO_{4}^{-} & K_{1} = \frac{\left[H^{+} \middle\| H_{2}PO_{4}^{-} \middle|}{\left[H_{3}PO_{4}\right]} \\ &H_{2}PO_{4}^{-} \leftrightarrows H^{+} + HPO_{4}^{2-} & K_{2} = \\ &HPO_{4}^{2-} \leftrightarrows H^{+} + PO_{4}^{3-} & K_{3} = \\ &K_{ax} = K_{1} \cdot K_{2} \cdot K_{3} \text{ của phản ứng } H_{3}PO_{4} \leftrightarrows 3H^{+} + PO_{4}^{3-} \\ &K_{1} >> K_{2} >> K_{3} & tổng quát: K_{ax} = K_{1} \cdot K_{2} \dots K_{n} \end{aligned}$$

1.3. Bazo và sự điện li của bazo

- Bazo là chất trong dung dịch điện li ra anion OH và cation kim loại.

$$M(OH)_n = M^{n+} + nOH^{-}$$

Tính bazơ do ion OH⁻ quyết định, chất điện li càng nhiều ion OH⁻ thì tính bazơ càng mạnh.

- Bazơ mạnh là bazơ điện li hoàn toàn, bazơ yếu điện li không hoàn toàn.
- Đối với bazơ yếu : quá trình điện li thuận nghịch; hằng số cân bằng điện li của bazơ gọi là hằng số bazơ.

$$NH_4OH \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$K_{B} = \frac{\left[NH_{4}^{+} \right] \left[OH^{-} \right]}{\left[NH_{4}OH \right]}$$

Các bazơ đa chức yếu sẽ điện li thành nhiều nấc, mỗi nấc có một hằng số bazơ riêng. Hằng số bazơ chung của toàn bộ phân tử bằng tích các hằng số bazơ riêng.

$$\begin{split} Mg(OH)_2 &\leftrightarrows Mg(OH)^+ + OH^- & K_1 = \frac{\left[MgOH^+ \right] OH^-}{\left[Mg(OH)_2\right]} \\ & \underbrace{MgOH^+ \;\leftrightarrows \; Mg^{2+} \, + \, OH^-}_{Mg(OH)_2 \;\leftrightarrows \; Mg^{2+} \, + \, 2OH^-} & K_2 = \\ & \underbrace{Mg(OH)_2 \;\leftrightarrows \; Mg^{2+} \, + \, 2OH^-}_{K=K_1K_2 \; K_1 >> K_2} \\ Tổng quát: & K_b = K_1K_2K_n & K1 >> K2 >> >> Kn \end{split}$$

1.4. Sự điện li của các hydroxit lưỡng tính

- Chất lưỡng tính là chất những chất thể hiện cả tính axit lẫn tính bazo tức có khã năng điện li cho cả ion H⁺ và ion OH⁻.

Các chất có công thức M(-O-H)n độ phân cực của liên kết M-O và O-H tương đương nhau nên có thể liên kết M-O bị phân cắt do đó nó thể hiện tính bazơ, nếu liên kết O-H bị phân cắt nó thể hiện tính axit.

Ví dụ:

$$Al(OH)_3 \leftrightarrows HAlO_2.H_2O$$

 $Al(OH)_3 \leftrightarrows Al^{3+} + 3OH^{-}$
 $HAlO_2.H_2O \leftrightarrows H^{+} + AlO_2^{-+} + H_2O$

Các hydroxit lưỡng tính:

Zn(OH)₂, Sn(OH)₂, Sn(OH)₄, Pb(OH)₂, Sb(OH)₄ và Be(OH)₂, Al(OH)₃,......

- 1.5. Muối và sư điện li
- Muối là sản phẩm của sự tác dụng một axit với một bazơ. Trong phân tử có chứa cation kim loại và cation gốc axit..
- Muối trung tính điện li cho cation kim loại và anion gốc axit không chứa H có thể thay thế được cation kim loại.

$$Na_2CO_3 = 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

- Muối axit điện li cho cation kim loại và anion gốc axit có chứa H có thể thay thế được bởi các cation kim loại.

$$NaHCO_3 = Na^+ + HCO_3^-$$

 $HCO_3^- \leftrightarrows H^+ + CO_3^2^-$

- Muối bazơ khi điện li cho anion gốc axit và gốc bazơ (có chứa OH).

$$Cu_2(OH)_2CO_3 \leftrightarrows 2CuOH^+ + CO_3^{2-}$$

 $CuOH^+ \leftrightarrows Cu^{2+} + OH^-$

- Muối đơn: Trong phân tử có khả năng điện li hai loại ion đơn.

$$Na_2SO_4 = 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

- Muối kép: điện li cho ba loại ion trở lên.

$$NH_4Fe(SO_4)_2 = NH_4^+ + Fe^{3+} + 2SO_4^{-1}$$

- Muối phức: điện li cho ion phức.

$$K_4[Fe(CN)_6] = 4K + Fe(CN)_6^4$$
 ion phức ion phức

2. Quan điểm axit - bazơ của Bronsted

Quan điểm của Arrhenius không giải quyết được có những chất trong phân tử không chứa nhóm OH- nhưng vẫn thể hiện được tính chất của một bazo hoặc đối với hệ dung môi không phải là nước, hoặc đối với dung dịch muối trong nước (do quá trình thuỷ phân).

Bronsted mở rộng quan niệm axit - bazơ như sau:

Axit là những chất trong dung dịch có khả năng nhường proton H+ và bazơ là những chất có khả năng nhận H+.

$$A = H^+ + B^-$$

Ví du:
$$CH3COOH \leftrightarrows H^+ + CH_3COO^-$$

Các axit, bazơ có thể là phân tử trung hoà hoặc ion. Axit nào dễ cho proton H^+ là axit mạnh, bazơ nào dễ nhận proton H^+ là bazơ mạnh.

Phương tình tổng quát:

Bazo

$$A_1 + B_2 = A_2 + B_1$$

Một chất có thể đóng vai trò là axit, cũng có thể là bazo.

CH₃COOH + H₂O
$$\leftrightarrows$$
 H₃O⁺ + CH₃COO⁻
Axit Bazo
$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrows HCO_3^{-} + OH^{-}$$

Axit

Mỗi axit sẽ có một bazơ liên hợp tương ứng và ngược lại chúng được gọi là axit- bazơ liên hợp. Axit càng mạnh thì bazơ liên hợp càng yếu và ngược lại:

Axit		Bazo		Proton
H_2O	≒	OH-	+	H^+
NH_4^+	≒	NH_3	+	H^+
HC1	⇆	Cl-	+	H^+
H_3PO_4	⇆	$H_2PO_4^-$	+	H^{+}
H_2PO_4	≒	$\mathrm{HPO_4}^{2-}$	+	H^+
$\mathrm{HPO_4}^{2\text{-}}$	≒	PO_4^{3-}	+	H^+
HCO_3^-	⇆	CO_3^{2-}	+	H^+

IV. Dung dịch phức chất

1. Định nghĩa

Phức chất là những chất phức tạp tạo ra từ hai muối đơn, khi hoà tan trong dung dịch thì phân ly thành ion đơn và ion phức.

Ví du:

$$K_3[Fe(CN)_6]$$
: tạo ra từ hai muối đơn.
 $3KCN + Fe(CN)_3 = K_3[Fe(CN)_6]$

2. Cấu tạo phức chất

Mỗi phân tử gồm một ion trung tâm hay chất tạo phức (thường là cation kim loại chuyển tiếp) liên kết với các nhóm phối trí, thường là anion hoặc phân tử trung hoà hoặc những nhóm chức trong các hợp chất hữu cơ (gọi là phối tử) bằng liên kết cộng hoá trị hoặc liên kết phối trí để tạo ion phức (cầu nội), ion phức sẽ liên kết với các ion trái dấu (cầu ngoại) để tạo phân tử trung hoà.

- Phức anion: $K_3[Fe(CN)_6]$ - Phức cation: $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$

3. Hằng số không bền của phức chất

 $\mbox{X\'et ph\'et } K_3[Fe(CN)_6] \mbox{ trong dung dịch, chúng phân li ra ion đơn } K^+ \mbox{ và ion ph\'et } [Fe(CN)_6]^{3-}$

$$K_{3}[Fe(CN)_{6}] \iff 3K^{+} + [Fe(CN)_{6}]^{3-}$$
và
$$[Fe(CN)_{6}]^{3-} \iff Fe^{3+} + 6CN^{-}$$

$$K_{cb} = \frac{\left[Fe^{3+}\right]\left[CN^{-}\right]^{6}}{\left[Fe(CN)_{6}\right]^{3-}}$$

K_{cb} gọi là hằng số không bền của phức (hằng số phân li của phức).

 K_{cb} càng nhỏ thì phức càng bền; càng lớn thì phức càng kém bền ion phức phân li ra các ion đơn càng nhiều.

V. Chất điện li ít tan - tích số tan

1. Định nghĩa tích số tan

Xét sự hoà tan của chất điện li ít tan AgCl:

Các ion Ag^+ và Cl^- dưới tác dụng của các phân tử nước sẽ tách khỏi tinh thể và đi vào dung dịch, và ngược lại chúng có thể va chạm và kết hợp nhau tạo thành phân tử AgCl. Khi vận tốc hoà tan bằng vận tốc kết tủa thì chất tan không tan được nữa và xuất hiện cân bằng:

$$AgCl_{(r)} \leftrightarrows Ag^+ + Cl^-$$

Hằng số cân bằng của hệ dị thể này là:

$$K = [Ag^+][Cl^-] = T_{AgCl}$$

K trong trường hợp này là tích số tan và kí hiệu T. T không phụ thuộc vào nồng độ của Ag^+ và nồng độ của Cl^- mà chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Vậy trong dung dịch bão hoà của chất điện li ít tan, tích số nồng độ các ion là một hằng số.

Định nghĩa:

"Tích số tan của một chất là tích số nồng độ các ion trong dung dịch bão hoà của chất đó ở nhiệt độ nhất định, mỗi nồng độ có số mũ bằng số ion trong phân tử chất đó. "

Ví du:

$$Ag_2CrO_4 \leftrightarrows 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

 $T_{Ag2CrO_4} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$

Tích số tan càng lớn thì chất càng dễ tan.

2. Điều kiện hoà tan một chất điện li ít tan

Ví dụ: Xét quá trình hoà tan FeS bằng HCl.

Trong dung dịch FeS tồn tại cân bằng:

$$FeS_{(r)} \leftrightarrows Fe^{2+} + S^{2-}$$
 (1)

Lúc này $T_{FeS} = [Fe^{2+}][S^{2-}]$ tức là FeS không tan.

Khi thêm HCl vào:

$$HCl = H^{+} + Cl^{-}$$

 $H^{+} + S^{2-} = HS^{-}$
 $H^{+} + HS^{-} = H_{2}S^{-}$

Nên làm nồng độ S^2 giảm, do đó theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng thì cân bằng (1) chuyển dịch theo chiều thuận. FeS tiếp tục tan thêm cho đến khi $T_{FeS} = [Fe^{2+}][S^2]$ thì cân bằng mới được thiết lập.

Nếu tiếp tục thêm HCl vào thì FeS tiếp tục tan cho đến hết.

Vậy muốn hoà tan một chất điện li ít tan thì phải thêm vào dung dịch một chất nào đó có khả năng kết hợp với một trong các ion của chất điện li ít tan để tạo thành chất điện li yếu, sao cho tích số nồng độ các ion của chất điện li ít tan (kèm theo số mũ) phải luôn luôn nhỏ hơn tích số tan.

3. Điều kiện kết tủa của một chất điện li ít tan

Tương tự, theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng, muốn kết tủa một chất điện li ít tan thì tích số nồng độ các ion phải lớn hơn tích số tan tức là phải tăng nồng độ của một trong hai ion tạo thành kết tủa.

VI. Tích số ion của nước - độ pH của một số dung dịch

1. Tích số ion của nước

Nước nguyên chất tuy với mức độ rất nhỏ, cũng có khả năng dẫn điện, trong nước tồn tại cân bằng.

$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$$

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng ta có:

Do nước là chất điện li yếu nên có thể xem $K[H_2O] = const = [H^+][OH^-] = K_n$

K_n gọi là tích số ion của nước

 K_n phụ thuộc vào nhiệt độ, ở 22° C, $K_n = 10^{-14}$

$$\Rightarrow$$
 [H⁺] = [OH⁻] = $\sqrt{10^{-14}}$ = 10^{-7} mol/l

Ta có:

- Dung dịch trung tính: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

- Dung dịch axit: $[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$

- Dung dịch bazo : $[H^+] < 10^{-7} < [OH^-]$

2. Độ pH

Do việc biểu thị tính axit, bazo của dung dịch bằng nồng đô ion H^+ rất phức tạp vì có số mũ âm nên trong thực tế, người ta dùng đại lượng $pH = -lg[H^+]$.

PH được gọi là chỉ số hydrô hay độ pH.

$$\Rightarrow$$
 pOH = - lg[OH⁻] \Rightarrow pH + pOH = 14

Như vậy độ pH để biểu thị tính axit - bazơ của dung dịch.

- Dung dich trung tính: pH=7

- Dung dich axit: pH<7

- Dung dich bazo: pH>7

3. Chất chỉ thị về pH

Nhiều phản ứng chỉ xảy ra ở một độ pH xác định. Để biết độ pH sơ bộ của dung dịch nghiên cứu, người ta thường dùng các chất chỉ thị màu hay chất chỉ thị về pH.

3.1. Định nghĩa

Chất chỉ thị về pH là những chất có màu sắc phụ thuộc vào độ pH của môi trường. Đó là axit yếu hay bazơ yếu hữu cơ mà dạng axit và dạng bazơ liên hợp của chúng có màu khác nhau.

Ví du:

HInd là chất chỉ thị pH, trong dung dịch tồn tại cân bằng

HInd
$$\leftrightarrows$$
 H⁺ + Ind Dang bazo

- Nếu môi trường axit thì cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch, cho đến khi $\frac{|HInd|}{|Ind|} \ge 10$ thì dung dịch có màu dạng axit.
- Nếu môi trường bazơ thì cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận, cho đến khi $\frac{\left[Ind^{-}\right]}{\left[HInd\right]}$ ≥ 10 thì dung dịch có màu dạng bazơ.
 - 3.2. Khoảng đổi màu của chất chỉ thị

Là khoảng pH từ khi chỉ thị bắt đầu chuyển màu đến chuyển màu hoàn toàn.

Talloung doi mad odd myt so ond om un						
Chất chỉ thị	Khoảng đổi	Màu dạng axit	Màu dạng bazơ			
	màu					
Metyl da cam	3,1 - 4,4	Đỏ cam	Vàng			
Metyl đỏ	4,4 - 6,2	Đỏ	Vàng			
Quì	5 - 8	Đỏ	Xanh			
Phenolftalein	8 - 10	Không màu	Hồng			
Timolftalein	9.4 - 10.6	Không màu	Xanh			

Khoảng đổi màu của một số chất chỉ thị

Ngoài ra người ta còn dùng chất chỉ thị vạn năng là hỗn hợp gồm nhiều chất chỉ thị khác nhau (phenolftalein, metyl đỏ, metyl vàng, timolftalein,...)

4. Độ pH của một số dung dịch

$$H_nA \rightarrow nH^+ + A^{n-}$$

- 4.1. Dung dịch axit
- Axit manh:

$$\begin{array}{l} \alpha = \ 1 \ \Rightarrow \ [H+] = n \ C_a \\ \\ \Rightarrow \ pH = - \ lg[H^+] \Rightarrow PH = - \ lg(nC_a) \end{array}$$

 C_a : nồng độ ban đầu của axit (với $C_a >> 10^{-7}$ (bỏ qua sự điện li của nước)

n: số mol ion H+ mà một phân tử axit phân li

- Axit yếu đơn chức:

$$HA \leftrightarrows H^+ + A^-$$
 nồng độ ban đầu C_a nồng độ axit đã phân li αC_a αC_a αC_a nồng độ axit còn lại $C_a(1-\alpha)$ αC_a αC_a $\alpha <<1 \Rightarrow 1-\alpha \to 1 \Rightarrow [HA] \to C_a$
$$\Rightarrow K_a = \frac{\left[H^+\right]\left[A^-\right]}{(1-\alpha)C_a} = \frac{\left[H^+\right]}{C_a} \Rightarrow \left[H^+\right] = \sqrt{K_a C_a}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + lgC_a)$$

Đối với axit phân li nhiều nấc thì các nấc sau có thể bỏ qua và thay $K_a = K_1$ vào công thức trên.

4.2. Dung dịch bazơ

$$M(OH)_m \rightarrow M^{m^+} + mOH^-$$

- Bazo mạnh: $(C_b >> 10^{-7}$: Do đó bỏ qua sự điện li của nước.)

$$[OH^{\text{-}}] = C_b. \ m$$
 C_b : Nồng độ ban đầu của bazơ $pOH = - \ lgmC_b$ m : số ion $OH^{\text{-}}$ do một phân tử phân li $pH = 14 - pOH$

-Dung dịch bazo yếu đơn chức: tương tự axit yếu, ta có:

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

K_b: hằng số bazơ

C_b: nồng độ ban đầu của bazơ

VII. Sự thuỷ phân của muối

1. Đinh nghĩa phản ứng thuỷ phân

Phản ứng thuỷ phân là phản ứng trao đổi các ion của muối với các ion của nước tạo axit và bazo.

2. Điều kiện xảy ra phản ứng thuỷ phân

Phản ứng thuỷ phân xảy ra khi có sự tạo thành axit yếu hoặc bazơ yếu, do đó độ pH của muối sẽ phu thuộc vào tính chất của axit hoặc bazơ tạo thành.

- 3. Các loại muối thuỷ phân (thoả mãn điều kiện thuỷ phân)
 - Muối của bazơ yếu với axit mạnh: thuỷ phân tạo bazơ yếu và pH<7

$$pH = 7 - \frac{1}{2} (pK_b + lgC_m)$$

Với C_m: nồng độ ban đầu của muối

Ví dụ:

Thực chất:

$$NH_4C1 + H_2O \leftrightarrows NH_4OH + HC1$$

 $NH^{4+} + H_2O \leftrightarrows NH_4OH + H^+$

pH của dung dịch được quyết định bởi H^+ tự do \Rightarrow pH < 7

_ Muối của bazơ mạnh và axit yếu : thuỷ phân tạo axit yếu, bản chất phản ứng là sự kết hợp ion gốc axit của muối với H^+ của nước và giải phóng OH^- nên pH > 7.

pH của dung dịch muối này được tính theo công thức:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + lgC_m)$$

Ví dụ:
$$CH_3COONa$$
, $NaHCO_3$, $CH_3COONa + H_2O \leftrightarrows CH_3COOH + NaOH$ $\Rightarrow CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrows CH_3COOH + OH^-$

- Muối của bazơ yếu và axit yếu : phản ứng thuỷ phân xảy ra tạo axit yếu và bazơ yếu.

- Dung dịch có pH < 7 nếu axit tạo thành có tính chất axit mạnh hơn và có pH > 7 nếu bazơ tao thành có tính chất bazơ manh hơn.

Ví du:

$$NH_4CH_3COO + H_2O \leftrightarrows NH_4OH + CH_3COOH$$

VII. Dung dịch đệm

1. Định nghĩa

Dung dịch đệm là dung dịch có khả năng giữ pH thay đổi không đáng kể khi ta thêm vào một ít axit mạnh hay bazơ mạnh hoặc pha loãng.

Như vậy dung dịch đệm có khả năng làm ổn định hoặc duy trì độ pH của môi trường.

2. Phân loai

Có hai loai hê đêm:

- Hệ đệm bazơ: gồm một bazơ yếu và muối của nó với axit mạnh.

Ví dụ: hệ đệm amoni NH₄OH/NH₄Cl

- Hệ đệm axit : gồm một axit yếu và muối của nó với bazơ mạnh.

Ví dụ: hệ đệm axetat CH₃COOH/CH₃COONa

Ngoài ra có hệ đệm gồm hỗn hợp hai muối có khả năng trao đổi H+ như: NaHCO₃/Na₂CO₃; NaH₂PO₄/Na₂HPO₄; Na₂HPO₄/Na₃PO₄, hỗn hợp các axit amin.

3. Cơ chế tác dụng đệm

Xét hệ đệm axit: CH₃COOH/CH₃COONa

$$CH_3COONa \rightarrow Na^+ + CH_3COO^-$$

 $CH_3COOH \leftrightarrows H^+ + CH_3COO^-$ (1)

Khi thêm một ít H^+ , tức là nồng độ H^+ tăng. Cân bằng (1) sẽ chuyển dịch theo chiều nghịch tạo axit yếu nên pH của hệ hầu như không đổi. Hệ đệm càng bền khi nồng độ CH_3COONa càng lớn .

Khi thêm một ít OH^- : thì nồng độ H^+ giảm do H^+ kết hợp với OH^- để tạo thành H_2O nên cân bằng (1) sẽ dịch chuyển theo chiều thuận tạo H^+ để bù vào lượng H^+ đã mất, do đó pH của dung dịch xem như không thay đổi. Hệ đệm càng bền khi nồng độ H^+ càng lớn.

Khi pha loãng, nồng độ axit và muối giảm tương ứng nên pH của hệ hầu như không thay đổi.

Tóm lại một hệ đệm axit gồm hai thành phần chính: một thành phần đóng vai trò axit để phân ly ra H^+ , còn thành phần kia có khả năng nhận H^+ .

4. pH của hê đêm

- Hê đêm axit:

$$pH = pK_a + lgC_m/C_a$$

- Hệ đệm bazo:

$$pH = 14 - (pK_b + lgC_m/C_b)$$

5. Ý nghĩa và vai trò của dung dịch đệm đối với đời sống sinh vật

Mỗi sinh vật chỉ tồn tại và phát triển trong một môi trường có pH xác định mà dung dịch đệm ổn định pH của môi trường phản ứng. Vì vậy, khi nuôi cấy các vi sinh vật, người ta phải chuẩn bị các dung dịch dinh dưỡng có pH thích hợp, các men cũng chỉ hoạt động trong một khoảng pH phù hợp.

Đối với cây trồng, mỗi loại cây phát triển bình thường trong một môi trường (đất) có độ chua (pH) xác định. Phần lớn các cây chỉ phát triển trong khoảng pH 4- 10. Ngoài giới hạn này chúng sẽ bị chết.

Trong đất, do chứa nhiều chất hữu cơ nên tồn tại nhiều quá trình hoá học khác nhau có khả năng tự điều hoà nồng độ H⁺ làm cho pH ổn định nên mỗi loại đất có thể trồng được nhiều loại cây khác nhau. Như vậy, đất là một hệ đệm axit - bazơ tốt. Việc cải tạo đất phải phù hợp và khoa học.

Trong cơ thể sinh vật cũng vậy, các axit amin đều có tác dụng đệm.

Trong máu người có rất nhiều hệ đệm, chúng ổn định pH của máu đảm bảo cho sự cân bằng axit- bazo của cơ thể. Hàng ngày các phản ứng chuyển hoá trong cơ thể xảy ra đã tạo ra lượng axit, nhưng pH của máu chỉ dao động trong khoảng 7,3 - 7,4. Nếu pH nhỏ hơn giá trị này thì bị nhiễm axit (toan máu), nếu pH lớn hơn thì bị nhiễm kiềm.

Một số hệ đệm có trong máu:

$$\left\{ \begin{array}{l} NaH_2PO_4 \\ Na_2HPO_4 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} Hemoglobin \\ oxi \ hemoglobin \end{array} \right. \text{ các axit amin}$$

IX. Phản ứng trao đổi và phương pháp phân tích thể tích

1. Điều kiên xảy ra phản ứng trao đổi

Phản ứng trao đổi chỉ xảy ra khi có sự tạo thành chất điện li yếu, chất dễ bay hơi, hoặc chất ít tan.

Ví du:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$$

 $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$
 $Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O$

2. Phản ứng trao đổi và phương pháp phân tích thể tích Phương pháp phân tích thể tích dựa trên phản ứng:

$$aA + bB = cC + dD$$

Trong đó A là chất cần định lượng, B là chất có nồng độ đã biết, gọi là dung dịch chuẩn.

Theo định luật đương lượng, khi chất B phản ứng vừa đủ với chất A thì số đương lượng gam của các chất phải bằng nhau, hay:

$$N_A$$
 . $V_A = N_B$. V_B N: nồng độ đương lượng V: thể tích (ml, l)

Ban đầu ta đã biết thể tích của dung dịch A; sau phản ứng ta xác định được thể tích dung dịch B đã phản ứng vừa đủ với chất A sẽ suy ra được nồng độ chất A cần định lượng.