

TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT



GIÁO TRÌNH

HÓA VÔ CƠ B

HỒ BÍCH NGỌC

2000

MỤC LỤC

CHƯƠNG I : ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN VÀ HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC.	4
I. ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN	4
1. Phát biểu:.....	4
2. Ý nghĩa của định luật tuần hoàn:	5
II. HỆ THỐNG TUẦN HOÀN	6
1. Cấu trúc hệ thống tuần hoàn theo thuyết cấu tạo nguyên tử:.....	6
2. Mô tả bảng hệ thống tuần hoàn(110 nguyên tố) :	7
III. MỘT SỐ CÁC TÍNH CHẤT TUẦN HOÀN CỦA CÁC NGUYÊN TỐ.	8
1. Bán kính nguyên tử:.....	8
2. Năng lượng Ion hóa:.....	10
3. Ái lực điện tử:	11
4. Độ âm điện:.....	12
5. Số oxy hoá:.....	14
CHƯƠNG II : KIM LOẠI KIỀM.....	15
I. NHẬN XÉT CHUNG	15
II. ĐƠN CHẤT	16
1. lý tính :	16
2. Hóa tính :	16
3. Trạng thái tự nhiên :	18
4. Điều chế :	18
5. Ứng dụng :	19
III. HỢP CHẤT	19
1. Oxyd :	19
2. Peroxyd và superoxyd :	19
3. Hydroxyd :	20
4. Muối :	21
CHƯƠNG III : KIM LOẠI KIỀM THỔ	23
I. NHẬN XÉT CHUNG	23
II. ĐƠN CHẤT	24
1. Tính chất :	24
2. Trạng thái tự nhiên :	26
3. Ứng dụng :	26
4. Điều chế :	26
III. HỢP CHẤT	27
1. Oxyd :	27
2. Peroxyd :	28
3. Hydroxyd :	28
4. Muối :	29
CHƯƠNG IV : CÁC NGUYÊN TỐ PHÂN NHÓM III _A	31
I. NHẬN XÉT CHUNG	31
II. BO	32
A. ĐƠN CHẤT	32
B. HỢP CHẤT	34

III. NHÔM	37
A. ĐƠN CHẤT	37
B. HỢP CHẤT	40
CHƯƠNG V: CÁC NGUYÊN TỐ PHÂN NHÓM IV _A	43
I. NHẬN XÉT CHUNG	43
II. CARBON	45
A. ĐƠN CHẤT	45
B. HỢP CHẤT	48
III. SILIC	52
A. ĐƠN CHẤT	52
B. HỢP CHẤT	55
CHƯƠNG VI : CÁC NGUYÊN TỐ PHÂN NHÓM V _A	59
I. NHẬN XÉT CHUNG	59
II. NITROGEN	60
A. ĐƠN CHẤT	60
B. HỢP CHẤT	63
III. PHOSPHOR	75
A. ĐƠN CHẤT	75
B. HỢP CHẤT	79
C. PHÂN LÂN VÀ PHÂN ĐẠM	84
CHƯƠNG VII : CÁC NGUYÊN TỐ PHÂN NHÓM VI _A	87
I. NHẬN XÉT CHUNG	87
II. OXY	88
A. ĐƠN CHẤT	88
B. HỢP CHẤT	92
III. LƯU HUỖNH	96
A. ĐƠN CHẤT	96
B. HỢP CHẤT	100
CHƯƠNG VIII: CÁC NGUYÊN TỐ PHÂN NHÓM VII _A	107
A. HYDRO	107
I. ĐẶC ĐIỂM CẤU TẠO NGUYÊN TỬ	107
II. ĐƠN CHẤT	107
B. HALOGEN	111
I. ĐẶC TÍNH CHUNG	111
II. ĐƠN CHẤT	112
III. HỢP CHẤT	117
CHƯƠNG IX : ĐẠI CƯƠNG VỀ NGUYÊN TỐ CHUYỂN TIẾP	126
I. CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ VỊ TRÍ CÁC NGUYÊN TỐ	126
II. ĐẶC TÍNH CHUNG	127

CHƯƠNG I : ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN VÀ HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC.

Đến giữa thế kỷ XIX, người ta đã biết được 63 nguyên tố hoá học, nhiều hợp chất hoá học khác nhau đã được nghiên cứu, nhiều tính chất vật lý hóa học đặc trưng của các nguyên tố, hợp chất riêng biệt hay của từng nhóm nguyên tố, hợp chất đã được thiết lập.

Sự phát triển của khoa học kỹ thuật và công nghiệp lúc đó đòi hỏi phải tiếp tục nghiên cứu về các nguyên tố và hợp chất của chúng một cách mạnh mẽ và có hệ thống. Điều này đặt ra cho các nhà hóa học vấn đề hệ thống hoá các nguyên tố để tìm ra những quy luật chung nói lên mối liên hệ giữa chúng với nhau.

Nhiều nhà bác học như Dobereiner (nhóm ba nguyên tố xếp theo thứ tự tiến của khối lượng nguyên tử: Cl – Br – I...), Chancourtois, Newlands (xếp các nguyên tố theo khối lượng nguyên tử tăng dần), Mayer (thu được 6 nhóm tương tự)... đã nghiên cứu vấn đề này nhưng không thành công vì thiếu cơ sở hệ thống hoá vững chắc, nhất là không nhìn thấy được mối liên quan giữa các nguyên tố không tương tự nhau.

Thành công rực rỡ nhất là các cố gắng của Mendeleev đã kiên trì theo dõi vấn đề xếp hạng các nguyên tố trong nhiều năm dài để cho ra một bảng phân loại dựa trên cơ sở của định luật tuần hoàn.

Bảng phân loại hiện vẫn còn mang tên ông (Mendeleev) mặc dù đã được hiệu chỉnh và bổ túc khá nhiều.

I ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN

1 Phát biểu:

Khi nghiên cứu tính chất của các nguyên tố, xét theo chiều điện tích hạt nhân nguyên tử tăng dần, người ta thấy tính chất hóa học của chúng biến đổi nhưng sau một số nguyên tố ta lại gặp một nguyên tố có tính chất tương tự.

VD: Từ nguyên tố thứ ba là Li đến nguyên tố thứ 10 là Ne: tính kim loại giảm dần ($_3\text{Li}$: kim loại mạnh; $_9\text{F}$: phi kim điển hình, $_{10}\text{Ne}$: khí trơ).

Nguyên tố thứ 11 là Na có tính chất giống Li. Sự biến đổi tính chất các nguyên tố từ $_{11}\text{Na}$ đến $_{18}\text{Ar}$ (khí trơ) nói chung giống các nguyên tố trước.

Sở dĩ vậy vì tính chất các nguyên tố phụ thuộc chủ yếu vào cấu trúc điện tử của nguyên tử. Ở trạng thái bình thường, cấu trúc điện tử được xác định bằng số điện tử trong nguyên tử tức bằng điện tích hạt nhân nguyên tử.

Thực ra, tính chất hoá học của các nguyên tố phụ thuộc chủ yếu vào cấu tạo lớp vỏ điện tử ngoài cùng (lớp điện tử hóa trị) nên tính chất tuần hoàn của cấu tạo vỏ điện tử đã quyết định tính chất các nguyên tố phải biến đổi tuần hoàn.

Định luật tuần hoàn được phát biểu như sau:

“Tính chất các đơn chất cũng như tính chất thành phần và dạng các hợp chất của những nguyên tố biến thiên tuần hoàn vào điện tích hạt nhân nguyên tử của những nguyên tố đó”.

Định luật này do Mendeleev tìm ra đầu tiên, nhưng ở thời kỳ ông, định luật phát biểu còn chưa chính xác lắm là: “Tính chất phụ thuộc tuần hoàn vào khối lượng nguyên tử”; do đó có một số sắp xếp không phù hợp.

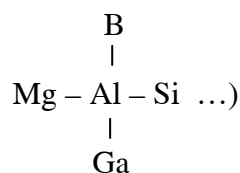
VD:

	$_{18}\text{Ar}$	$_{19}\text{K}$	$_{27}\text{Co}$	$_{28}\text{Ni}$	$_{52}\text{Te}$	$_{53}\text{I}$
Khối lượng nguyên tử:	39,9	39,0	58,9	58,7	127,6	126,9

2. Ý nghĩa của định luật tuần hoàn:

-Định luật tuần hoàn là cơ sở chắc chắn để phân loại các nguyên tố hoá học và hợp chúng lại thành một hệ thống hoàn chỉnh. Chỉ có thể hiểu đầy đủ các tính chất của một nguyên tố riêng rẽ khi nghiên cứu nó trong mối liên hệ với tính chất của các nguyên tố khác và với vị trí của nguyên tố đó trong bảng hệ thống tuần hoàn.

VD: Nghiên cứu tính chất của Al phải xét cả tính chất các nguyên tố xung quanh nó



-Định luật tuần hoàn cho phép thấy trước được sự tồn tại của những nguyên tố chưa được tìm ra, cho phép mô tả tính chất của các nguyên tố đó và hợp chất của chúng.

VD: Sự khám phá ra Ga (1874) có tính chất giống nhôm (do Mendeleev dự đoán).

Sự khám phá ra Sc (1879), Ge (1885) cũng vậy.

II. HỆ THỐNG TUẦN HOÀN

1. Cấu trúc hệ thống tuần hoàn theo thuyết cấu tạo nguyên tử:

Hệ thống tuần hoàn bao gồm các đơn vị cấu trúc: chu kỳ, nhóm, phân nhóm, ô. Những đơn vị cấu trúc này do Medeleev đưa ra từ lúc chưa có khái niệm gì về cấu tạo nguyên tử. Tuy nhiên, giữa chúng và cấu tạo nguyên tử có mối liên quan chặt chẽ. Mối liên quan này cho phép nhanh chóng xác định được cấu trúc điện tử và từ đó biết được những tính chất cơ bản của nguyên tố cũng như hợp chất của chúng.

a. Chu kỳ

Chu kỳ là một dãy các nguyên tố mà các nguyên tử của chúng có cùng số lớp điện tử, chỉ khác nhau ở số điện tử của các lớp bên ngoài. Khi đó:

- Số thứ tự của chu kỳ của nguyên tố trùng với giá trị số lượng tử chính đặc trưng cho lớp ngoài cùng. (1,2,3...).

- Khi hình thành một lớp mới lại xuất hiện một chu kỳ mới.

- Mỗi chu kỳ gồm một số nguyên tố nhất định ứng với số điện tử điền vào các lớp bên ngoài từ lúc bắt đầu xây dựng phân lớp ns (hydro hay kim loại kiềm) đến khi kết thúc phân lớp np (các khí trơ).

VD: Chu kỳ một ứng với lớp vỏ n=1 có hai điện tử điền vào phân lớp 1s nên chu kỳ một gồm hai nguyên tố (H:1s¹, He:1s²).

Chu kỳ hai ứng với lớp vỏ n=2 có 8 điện tử điền vào các phân lớp 2s2p (Li:[He]2s¹ → Ne:[He]2s²2p⁶) nên chu kỳ hai gồm 8 nguyên tố: Li, Be, B, C, N, O, F, Ne.

Chu kỳ 4 có 18 nguyên tố, nguyên tố cuối cùng (36Kr) có 18 điện tử điền vào các phân lớp 4s²3d¹⁰4p⁶.

Chu kỳ 6 có 32 nguyên tố, nguyên tố cuối cùng (₈₆Rn) có 32 điện tử điền vào phân lớp 6s²4f¹⁴5d¹⁰6p⁶.

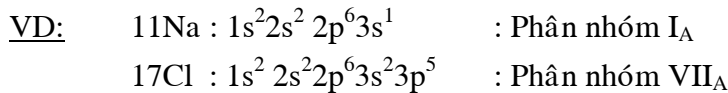
b. Nhóm

Nhóm gồm các nguyên tố có số điện tử lớp ngoài cùng hay của những phân lớp ngoài cùng giống nhau và bằng số thứ tự của nhóm.

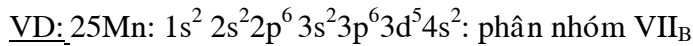
c. Phân nhóm

Phân nhóm gồm những nguyên tố mà lớp điện tử bên ngoài cùng được xây dựng giống nhau (chỉ khác nhau về chỉ số n).

Phân nhóm chính gồm các nguyên tố mà điện tử ứng với mức năng lượng cao nhất trong nguyên tử thuộc phân lớp ns hay np



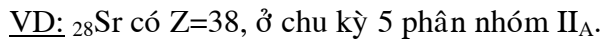
Phân nhóm phụ gồm các nguyên tố mà điện tử ứng với mức năng lượng cao nhất trong nguyên tử thuộc phân lớp (n-1)d hay (n-2)f. Các nguyên tố này được gọi là các nguyên tố họ d hay họ f.



Nhóm	Nguyên tố s và p	Nguyên tố d
I	ns^1	$(n-1)d^{10} ns^1$
II	ns^2	$(n-1)d^{10} ns^2$
III	$ns^2 np^1$	$(n-1)d^1 ns^2$
IV	$ns^2 np^2$	$(n-1)d^2 ns^2$
V	$ns^2 np^3$	$(n-1)d^3 ns^2$
VI	$ns^2 np^4$	$(n-1)d^5 ns^1$
VII	$ns^2 np^5$	$(n-1)d^5 ns^2$
VIII (0)	$ns^2 np^6$	$(n-1)d^{6,7,8} ns^2$

d. Ô

Ô là vị trí cụ thể của mỗi nguyên tố, chỉ rõ tọa độ nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn (số thứ tự nguyên tố \equiv số điện tích hạt nhân \equiv số điện tử; số thứ tự chu kỳ; số thứ tự nhóm, loại phân nhóm).



2. Mô tả bảng hệ thống tuần hoàn(110 nguyên tố) :

Hơn 400 kiểu diễn hệ thống tuần hoàn các nguyên tố đã được công bố nhưng thực tế chỉ có 2 kiểu trong số đó được phổ biến và ứng dụng rộng rãi.

Đó là các bảng hệ thống tuần hoàn dạng ngắn và dạng dài mà hiện nay chúng ta đang sử dụng và cơ sở của chúng vẫn là cách biểu diễn của Mendeleev.

- Bảng tuần hoàn dạng ngắn gồm 8 nhóm nguyên tố, 7 chu kỳ với 10 dãy nguyên tố:

Chu kỳ 1 (chu kỳ đặc biệt) gồm hai nguyên tố.

Chu kỳ 2,3 (chu kỳ nhỏ) gồm 8 nguyên tố.

Chu kỳ 4,5,6,7 (chu kỳ lớn) gồm 18,18,32,26 nguyên tố.

Mỗi chu kỳ lớn gồm 2 hàng ngang: hàng trên là hàng chắn bao giờ cũng mạnh hơn các nguyên tố trong hàng lẻ nên người ta qui ước viết các nguyên tố hàng chắn dịch sang phải, các nguyên tố hàng lẻ dịch sang trái (các nguyên tố của chu kỳ nhỏ cũng được viết theo quy tắc này).

VD: Na, Mg có tính chất kim loại mạnh nên được viết dịch sang phải.

Chu kỳ 6 có 32 nguyên tố từ 55 đến 86; trong đó có 14 nguyên tố từ 58 đến 71 được xếp cùng ô thứ 57 với nguyên tố lantan và viết thành một hàng ngang ở cuối bảng, hợp thành họ lantanit.

Chu kỳ 7 (chu kỳ dở dang) có 20 nguyên tố từ 87 đến 106; trong đó có 14 nguyên tố từ 90 đến 103 được xếp cùng ô thứ 89 với Ac hợp thành họ Actinid cũng được viết thành hàng ngang ở cuối bảng.

- Bảng hệ thống tuần hoàn dạng dài không gọn và chặt chẽ bằng dạng ngắn, nhưng có ưu điểm là phản ánh được rõ ràng sự phân chia các họ nguyên tố theo đặc điểm cấu trúc điện tử (các họ s,p; d;f). Đặc điểm của cách biểu diễn dạng dài này là hệ thống tuần hoàn được trải dài ra theo hàng ngang: mỗi chu kỳ chỉ có một hàng và nói chung các họ nguyên tố s,p;d;f được sắp xếp liên tục nhau. Vì vậy các phân nhóm nguyên tố được tách hẳn thành những cột riêng, trong đó phân nhóm chính được ký hiệu là A, phân nhóm phụ là B.

III. MỘT SỐ CÁC TÍNH CHẤT TUẦN HOÀN CỦA CÁC NGUYÊN TỐ.

Chúng ta biết tính chất của các nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn thay đổi một cách có quy luật theo 3 chiều: ngang, dọc, chéo; trong đó quan trọng và đáng lưu ý nhất là theo chiều ngang (chu kỳ và dãy), dọc (nhóm và phân nhóm).

Vì tính chất của các nguyên tố chủ yếu phụ thuộc vào cấu trúc lớp vỏ điện tử nguyên tử nên khi dựa vào cấu tạo nguyên tử có thể giải thích được dễ dàng những quy luật thay đổi tính chất của các nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn.

Đó là các tính chất bán kính nguyên tử, bán kính ion; ái lực điện tử, năng lượng ion hoá; độ âm điện, số oxy hoá dương và âm cực đại, thể tích nguyên tử, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, từ tính, năng lượng phân ly, nhiệt tạo thành...

Sau đây chúng ta sẽ xét một số tính chất tuần hoàn quan trọng của các nguyên tố hay được sử dụng để giải thích hoạt tính hoá học của các đơn chất cũng như hợp chất của chúng.

1. Bán kính nguyên tử:

a. Khái niệm

Vì các đám mây điện tử không có giới hạn rõ nét nên không thể xác định được bán kính nguyên tử và bán kính ion thật chính xác. Vì vậy, người ta thường xác định các đại lượng này dựa trên khoảng cách giữa các hạt nhân nguyên tử tạo nên đơn chất hay hợp chất tương ứng (xem các nguyên tử hay ion như những quả cầu tiếp xúc nhau). Bán kính nguyên tử và ion xác định theo cách này được gọi là bán

kính hiệu dụng và phụ thuộc vào bản chất nguyên tử tương tác, đặc trưng liên kết hoá học và trạng thái liên hợp.

Tóm lại, bán kính nguyên tử và bán kính ion chỉ là những đại lượng quy ước. Tuy vậy nó vẫn là tính chất đặc trưng quan trọng của các nguyên tố và có ảnh hưởng nhiều đến tính chất hóa học của các nguyên tố.

b. Sự biến đổi bán kính nguyên tử:

Trong cùng một chu kỳ:

+ Nói chung, trong một chu kỳ, bán kính nguyên tử giảm dần từ trái sang phải (theo chiều tăng Z).

VD:

Chu kỳ 2	Li	Be	B	C	N	O	F
Bán kính nguyên tử (A^0)	1,52	1,13	0,88	0,77	0,70	0,66	0,64
Nguyên tử họ Fe	Fe	Co	Ni				
Bán kính nguyên tử (A^0)	1,26	1,25	1,24				

+ Trong một chu kỳ, số lớp điện tử của các nguyên tử như nhau và điện tích hạt nhân tăng một đơn vị khi đi từ nguyên tố nọ đến nguyên tố kia trong khi điện tử chỉ được thêm vào lớp đang xây dựng dở nên điện tử bị hút vào nhân mạnh hơn làm cho bán kính nguyên tử giảm đi.

Đối với các nguyên tố họ d và f, theo chiều tăng dần, sự thay đổi bán kính chậm chạp hơn so với các nguyên tố họ s và p. Vì đối với các nguyên tố này, điện tử tăng thêm được điền vào lớp điện tử đang xây dựng sâu bên trong (lớp thứ hai và thứ ba kể từ ngoài vào) nên ít ảnh hưởng đến kích thước nguyên tử. Đồng thời sự tăng điện tử ở lớp ngoài cùng làm cho hiệu ứng chắn đối với điện tử lớp ngoài cùng tăng lên so với trường hợp s và p.

Sự giảm ít và đều đặn bán kính nguyên tử ở các nguyên tố d và f được gọi là sự co d hay co f (sự co lantanit hay actinit).

Trong một phân nhóm:

Trong một phân nhóm chính, theo chiều từ trên xuống dưới, bán kính nguyên tử tăng lên vì số lớp điện tử tăng lên.

VD:

Phân nhóm I _A	Li	Na	K	Rp	Cs	Fr
Bán kính nguyên tử (A^0)	1,52	1,86	2,31	2,44	2,62	2,70

Đối với các nguyên tố nhóm phụ, khi chuyển từ nguyên tố đầu phân nhóm đến nguyên tố thứ hai, bán kính có tăng lên, từ nguyên tố thứ 2 đối với nguyên tố thứ ba, bán kính ít thay đổi. Điều này được giải thích chủ yếu do hiện tượng co d, co f.

VD:

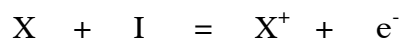
Phân nhóm VI _B	²⁴ Cr	⁴² Mo	⁷⁴ W
Bán kính nguyên tử (A ⁰)	1,25	1,36	1,37

2. Năng lượng Ion hóa:

a. Khái niệm

Năng lượng liên kết các điện tử bên ngoài với hạt nhân nguyên tử quyết định tính chất hóa học của các nguyên tố. Năng lượng đó chính là năng lượng ion hóa. Vậy năng lượng ion hóa đặc trưng cho độ bền của liên kết giữa hạt nhân với điện tử bên ngoài tức đặc trưng cho khả năng nhường điện tử của nguyên tử, tức đặc trưng cho tính kim loại của nguyên tố (năng lượng ion hóa càng nhỏ, nguyên tử càng dễ nhường điện tử nên tính kim loại và tính khử của nguyên tố càng mạnh).

Định nghĩa: Năng lượng ion hóa của một nguyên tố là năng lượng tối thiểu cần thiết để tách một điện tử ra khỏi nguyên tử tự do ở trạng thái không kích thích.



Đây là năng lượng ion hóa thứ nhất (I₁). Ngoài ra còn có năng lượng ion hóa thứ 2,3... (I₂, I₃,...) là năng lượng cần thiết để tách điện tử thứ hai, thứ 3,... ra khỏi ion dương có điện tích +1,+2,...

Năng lượng ion hóa thường được đo bằng eV hay kcal/ntg (1 eV =23,06 kcal/ntg).

Trong hóa học, I₁ có ý nghĩa quan trọng nhất vì ở trạng thái tự do, nguyên tử đều được loại trừ hết mọi ảnh hưởng bên ngoài nên năng lượng cần để gây nên sự ion hoá nguyên tử đúng bằng năng lượng đã liên kết điện tử trong nguyên tử.

b. Sự biến thiên năng lượng Ion hoá

Trong một chu kỳ:

VD:

Chu kỳ 3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
I ₁ (eV)	5,14	7,64	5,98	8,15	10,48	10,36	13,01	15,76

Trong cùng một chu kỳ, từ trái qua phải, bán kính nguyên tử giảm dần, điện tử hóa trị càng gần nhân càng bị hút mạnh nên càng khó tách rời khỏi nguyên tử nên năng lượng ion hóa càng cao. Tuy nhiên, sự biến đổi đó không xảy ra đơn điệu khi điện tích hạt nhân tăng tuần tự.

VD:

13Al có I_1 nhỏ hơn 12Mg do cấu hình điện tử

Mg : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$: Phân lớp 3s bảo hoà.

Al : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$: Điện tử p trong một phân lớp mới ít bị nhân giữ chặt hơn điện tử trong phân lớp kế trước đã bảo hoà.

Tương tự $_{16}S$ có I_1 nhỏ hơn $_{15}P$

P : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$: Phân lớp 3p bán bảo hoà.

S : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$: Việc tách điện tử thứ 4 để đạt phân lớp 3p bán bảo hoà dễ thực hiện hơn.

Trong một phân nhóm:

+ Phân nhóm chính:

VD:

Phân nhóm I_A	Li	Na	K	Rp	Cs
I_1 (eV)	5,39	4,15	4,34	4,15	3,89

Trong phân nhóm chính, theo chiều tăng điện tích hạt nhân, số lớp điện tử tăng lên đồng thời hiệu ứng chắn của các lớp điện tử bên trong cũng tăng lên làm giảm lực hút giữa hạt nhân với những điện tử bên ngoài nên I_1 giảm.

+ Phân nhóm phụ:

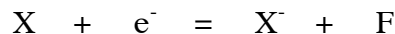
Phân nhóm V_B	$_{23}V$	$_{41}Nb$	$_{73}Ta$
I_1 (Ev)	6,74	6,88	7,88

Sự tăng I_1 trong phân nhóm phụ được giải thích bằng ưu thế của việc tăng điện tích hạt nhân và hiệu ứng xâm nhập của các điện tử những lớp ngoài cùng.

3. Ái lực điện tử:

a. Khái niệm

Định nghĩa: Ái lực điện tử của một nguyên tử là năng lượng được phát ra (hay thu vào) khi nguyên tử đó (ở trạng thái tự do) kết hợp thêm một số điện tử để biến thành ion âm.



F: Ái lực điện tử, được tính bằng eV hay kcal/ntg.

Việc xác định trực tiếp F bằng thực nghiệm khó khăn hơn nhiều so với việc xác định I. Người ta mới xác định được ái lực điện tử của một số ít nguyên tố có độ âm điện lớn. Ái lực điện tử thường được xác định gián tiếp.

Ái lực điện tử càng dương thì nguyên tử càng dễ nhận điện tử, do đó tính phi kim loại và tính oxy hoá của nguyên tố càng mạnh.

b. Sự biến đổi ái lực điện tử

Nói chung, sự phụ thuộc của ái lực điện tử vào vị trí trong hệ thống tuần hoàn phức tạp hơn so với năng lượng ion hóa. Nếu trong nguyên tử thiếu 1 hay 2 điện tử để bảo hòa lớp ngoài đến 8 điện tử thì ái lực điện tử của nó thường lớn và ngược lại, khi ở lớp ngoài của nguyên tử có 1 hay 2 điện tử thì ái lực điện tử rất bé.

Trong bảng hệ thống tuần hoàn, phân nhóm VII_A có ái lực điện tử lớn nhất và giảm dần từ Clor đến iod vì càng đi xuống, bán kính nguyên tử tăng dần, điện tử thêm vào càng ít bị nhân hút nên năng lượng phóng thích ra càng kém dần. Ở Flor do kích thước nhỏ nên điện tử thêm vào chịu tương tác đẩy một phần của những điện tử đang có sẵn nên Flor có ái lực điện tử nhỏ hơn Clor.

VD:

Phân nhóm VII _A	F	Cl	Br	I
F (eV)	3,58	3,76	3,54	3,29

4. Độ âm điện:

a. Khái niệm

Theo khái niệm của mình, các đại lượng năng lượng Ion hoá và ái lực điện tử có thể dùng để đánh giá và giải thích khả năng tạo thành liên kết ion của các nguyên tố khi tương tác với nhau. Để đánh giá và giải thích khả năng tạo thành liên kết cộng hoá trị của các nguyên tố khi phản ứng với nhau, người ta dùng độ âm điện vì đại lượng này cho biết khả năng của nguyên tử một nguyên tố hút mật độ điện tử về phía mình khi tạo liên kết với nguyên tử của nguyên tố khác.

Độ âm điện cũng là đại lượng đặc trưng quan trọng cho tính chất của nguyên tố. Nguyên tử của nguyên tố có độ âm điện lớn hơn sẽ hút điện tử về phía mình khi tương tác với nguyên tử của nguyên tố khác có độ âm điện nhỏ hơn. Do đó, độ âm điện có liên quan với năng lượng ion hoá và ái lực điện tử của nguyên tử.

- Cách xác định độ âm điện:

Độ âm điện được xác định theo nhiều cách dựa trên những tính chất khác nhau của các nguyên tố. Hiện nay có đến 20 thang độ âm điện. Tuy giá trị độ âm điện của các nguyên tố theo những thang này khác nhau nhưng kết quả sắp xếp các nguyên tố theo khả năng hút điện tử dựa trên những thang này nói chung giống nhau.

- Cách xác định độ âm điện theo Mulliken:

Khi hai nguyên tử của các nguyên tố A và B tương tác với nhau tạo thành hợp chất cộng hoá trị (tức liên kết của hợp chất được thực hiện bằng sự chuyển điện tử từ nguyên tử của nguyên tố này sang nguyên tử của nguyên tố kia) thì khả năng hút

điện tử tương ứng của chúng sẽ là $(F_A - I_B)$ và $(F_B - I_A)$. Điện tử sẽ chuyển về phía nguyên tử A có khả năng lớn thì:

$$\begin{aligned} (F_A - I_B) &> (F_B - I_A) \\ F_A + I_A &> F_B + I_B \end{aligned}$$

Từ đó, Mulliken đề nghị độ âm điện X của các nguyên tử được xác định bởi:

$$X = \frac{1}{2} (F + I)$$

Vì giá trị ái lực điện tử biết được còn ít nên cách xác định độ âm điện theo phương pháp Mulliken bị hạn chế.

- Cách xác định độ âm điện theo Pauling:

Độ âm điện được xác định dựa trên năng lượng liên kết của các liên kết tương ứng.

VD:

Phân tử AB được tạo thành từ các phân tử A_2 và B_2 . Trong đó liên kết của tất cả B phân tử này đều là cộng hoá trị. Nếu liên kết AB không có cực thì:

$$E_{A-B} = \sqrt{E_{A-A} E_{B-B}}$$

E: Năng lượng của các liên kết.

Hay:

$$\Delta E = E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} E_{B-B}} = 0$$

Nếu liên kết A-B có cực thì $\Delta E \neq 0$. Như vậy dựa vào đại lượng ΔE có thể đánh giá được độ có cực của liên kết và do đó đánh giá được độ âm điện của nguyên tố.

Theo Pauling, mối liên kết giữa độ âm điện X và ΔE được xác định bằng biểu thức:

$$\Delta E = \text{const}(X_A - X_B)^2$$

X tính bằng eV và nếu ΔE cũng tính bằng eV thì $\text{const} = 1$.

Pauling đã tiến hành tính toán độ âm điện các nguyên tố dựa trên sự so sánh với độ âm điện của Flor (mà Ông nhận bằng 4). Do vậy, độ âm điện xác định theo phương pháp này gọi là độ âm điện tương đối.

b. Sự biến đổi độ âm điện

- Trong một chu kỳ theo chiều tăng điện tích hạt nhân, độ âm điện tăng.
- Trong một phân nhóm: khi đi từ trên xuống dưới, độ âm điện giảm.

- Cần chú ý rằng không nên xem độ âm điện là đại lượng cố định của nguyên tố vì nó được xác định trong sự phụ thuộc vào thành phần cụ thể của hợp chất. Chúng ta chỉ nên sử dụng nó làm đại lượng đánh giá khả năng nguyên tử của nguyên tố hút điện tử mà thôi.

5. Số oxy hoá:

a. Khái niệm

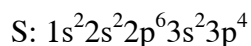
Số oxy hóa là điện tích dương hay âm của nguyên tố trong hợp chất được tính với giả thiết rằng hợp chất tạo thành các ion.

+ Sự biến đổi số oxy hoá:

Sự thay đổi tuần hoàn số oxy hoá xảy ra là do các nguyên tố hoá học có khuynh hướng cho hay nhận điện tử lớp ngoài cùng để có cấu hình điện tử bền là s^2p^6 .

Số oxy hóa dương cao nhất của một nguyên tố bằng số e^- hoá trị của nó (tức bằng số thứ tự của nhóm), còn số oxy hoá âm bằng số thứ tự nhóm trừ đi 8.

VD:



Số oxy hoá dương_{max} : +6

Số oxy hoá âm_{max} : -2

Trong một chu kỳ, từ trái qua phải, số oxy hoá dương cao nhất tăng từ +1 đến +8; số oxy hoá âm tăng từ -4 (nhóm IV) đến -1 (nhóm VII).

CHƯƠNG II : KIM LOẠI KIỀM

I. NHẬN XÉT CHUNG

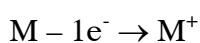
Nhóm I_A (kim loại kiềm) gồm các nguyên tố : Liti(Li), Natri(Na), Kali(K), Rubidi(Rb), Cesi(Cs) và Franci(Fr).

Fr là nguyên tố phóng xạ tự nhiên – nguyên tố quan trọng nhất là Na.

- Một vài tính chất của kim loại kiềm :

	Li	Na	K	Rb	Cs
Số thứ tự (Z)	3	11	19	37	55
Cấu hình e	[He]2s	[Ne]3s	[Ar]4s	[Xe]5s	[Xe]6s
R _{ntử} (A ⁰)	1	1	1	1	1
R _{Ion M⁺} (A ⁰)	1,52	1,86	2,27	2,48	2,66
E _{Ion hóa I} (kcal/ntg)	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69
E _{Ion hóa II} (kcal/ntg)	124	118	100	95	91
Độ âm điện	1790	1090	735	634	579
Thế oxi hóa –	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7
khử(φ _{M+/M})(V)	-3,05	-2,71	-2,93	-2,99	-3,02
Khối lượng riêng (g/cm ³) Iong	0,53	0,97	0,86	1,53	1,87
T _{nc} (°C)	139,0	97,8	63,6	39,0	28,4
T _s (°C)	1370,0	883,0	760	696	685
Năng lượng hydrat hóa	-119	-93	-73	-67	-59

Cấu hình e hóa trị : ns¹ → dễ mất e để trở thành Ion M⁺ :



nên chúng là những kim loại mạnh nhất trong tất cả các kim loại và trong mọi hợp chất chúng chỉ có mức oxy hóa +1.

Đi từ trên xuống dưới, số lớp e và bán kính nguyên tử tăng nên khả năng nhường e tăng, tính kim loại tăng, chúng thường cho liên kết ion nhất là với các nguyên tố không kim loại của nhóm VI_A, VII_A chúng chỉ cho liên kết cộng hóa trị trong các hợp chất có kiểu MR (R : gốc hữu cơ), trong các phân tử Li₂, Na₂, K₂, Rb₂, Cs₂ tồn tại ở trạng thái khí.

So với nhóm nguyên tố khác, nhóm kim loại kiềm có nhiều tính chất giống nhau hơn và những tính chất này biến đổi đều đặn từ Li đến Fr (Li chiếm vị trí hơi đặc biệt hơn so với các kim loại kiềm khác).

II. ĐƠN CHẤT

1. lý tính :

- Các kim loại kiềm có màu trắng bạc (Cs có màu vàng), có ánh kim rất mạnh, ánh kim đó biến mất nhanh chóng khi kim loại tiếp xúc với không khí.

- Các kim loại kiềm đều có 1 kiến trúc tinh thể giống nhau là kiểu lập phương tâm khối (cơ cấu kém chặt chẽ nhất trong các cơ cấu của kim loại) nên kim loại kiềm đều nhẹ, mềm (Li, Na, K nhẹ hơn nước); có T_{nc}° , $T^{\circ}s$ tương đối thấp và giảm dần từ Li đến Cs do liên kết kim loại yếu và liên kết đó càng yếu khi kích thước nguyên tử tăng lên.

- Dẫn nhiệt và dẫn điện tốt. Độ dẫn điện cao này phù hợp với thuyết vùng của kim loại vì các kim loại có vùng s mới bị chiếm bởi một nửa số e.

- Dưới tác dụng của tia tử ngoại, các kim loại Na, K, Rb và Cs phóng ra e, cường độ của dòng e được phóng ra tỷ lệ với cường độ của ánh sáng được hấp thụ (dùng kim loại kiềm (Cs, Rb) làm tế bào quang điện).

- Các kim loại kiềm có thể hòa tan lẫn nhau và dễ tan trong Hg tạo thành hỗn hống.

- Tan trong $NH_3(l)$ cho dung dịch màu xanh thẫm dẫn điện được do các kim loại kiềm phân ly trong $NH_3(l)$ ($Na \rightarrow Na^+ + e^-$).

2. Hóa tính :

- Các kim loại kiềm rất hoạt động hóa học. Trong các phản ứng, chúng thể hiện tính khử mạnh và tính khử đó tăng lên từ Li đến Cs. Trừ khí trơ, chúng tác dụng với hầu hết các không kim loại khác như: Halogen, oxy, lưu huỳnh, nitơ, phospho, hydro...

a. Tác dụng với các nguyên tố

* Với oxy: Tùy theo kim loại, điều kiện phản ứng sẽ tạo nên oxyd (M_2O), peroxyd (M_2O_2) và super oxyd (MO_2).

+ Ở điều kiện thường và trong không khí khô :

- Li bị oxy hóa thành 1 lớp màu xám gồm Li_2O , Li_3N

- Na bị oxy hóa thành Na_2O_2 và một ít Na_2O tạo nên một lớp màu vàng nhạt.

- K bị phủ bởi KO_2 ở ngoài, ở trong là K_2O

- Rb, Cs tự bốc cháy tạo thành RbO_2 , CsO_2 .

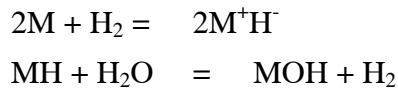
+ Trong không khí ẩm : Các oxyd sẽ hút ẩm (kết hợp với hơi nước của không khí) tạo thành hydroxyd, hydroxyd lại kết hợp với khí CO_2 biến thành muối carbonat. Do đó, phải cất kim loại kiềm trong bình rất kín hay ngâm trong dầu hỏa khan.

+ Khi được đốt cháy trong không khí hay trong oxy :

- Li tạo nên Li_2O và một ít Li_2O_2
 - Các kim loại khác : oxyd của chúng tác dụng tiếp tục với oxy tạo peroxyd (Na_2O_2) hay superoxyd ($\text{KO}_2, \text{RbO}_2, \text{CsO}_2$).

Khuynh hướng cho peroxyd và superoxyd tăng lên từ Li đến Cs.

+ Với hydro : Khi cho hydro khô đi qua kim loại kiềm nấu nóng nhẹ, kim loại kiềm hóa hợp với hydro tạo muối hydrua ion là những chất rắn, dễ bị thủy phân giải phóng H_2 :



+ Với halogen : Kim loại kiềm tác dụng dễ dàng với halogen tạo muối halogenua là những hợp chất ion điển hình.



+ Với clor : Các kim loại kiềm bốc cháy trong khí clor khi có mặt hơi ẩm ở nhiệt độ thường.

+ Với Brom lỏng : K, Rb, Cs nổ mạnh còn Li, Na chỉ tương tác trên bề mặt.

+ Với Iod : Các kim loại kiềm chỉ tương tác mạnh khi đun nóng.

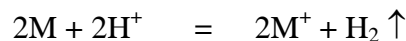
+ Với S : Xảy ra phản ứng nổ khi nghiền kim loại kiềm với S.

+ Với $\text{N}_2, \text{C}, \text{Si}$: Chỉ có Li tương tác trực tiếp tạo $\text{Li}_3\text{N}, \text{Li}_2\text{C}_2, \text{Li}_4\text{Si}$ khi đun nóng.

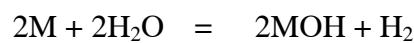


b. Tác dụng với các hợp chất

- Với acid : vì là kim loại mạnh nên kim loại kiềm tác dụng rất mãnh liệt với acid để giải phóng H_2 :

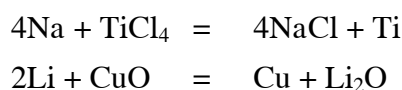


- Với H_2O : kim loại kiềm tương tác mãnh liệt với H_2O giải phóng hydro

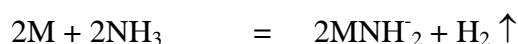


Li : không cho ngọn lửa; Na nóng chảy thành hạt tròn và chạy trên mặt nước; K: bốc cháy ngay; Rb, Cs : gây nổ.

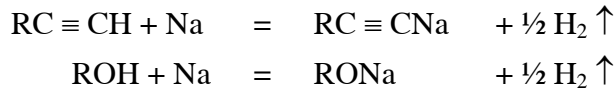
- Với halogenua và các oxyd : kim loại kiềm dễ dàng kết hợp với halogen và oxy trong các hợp chất này để giải phóng kim loại :



- Với amoniac : kim loại kiềm tác dụng với khí NH_3 ở nhiệt độ cao giải phóng H_2 và tạo amidua là một chất rắn màu trắng:



- Với hợp chất hữu cơ : kim loại kiềm có thể đẩy hydro linh động của các hợp chất hữu cơ :



3. Trạng thái tự nhiên :

Do tính hoạt động hóa học mạnh nên các kim loại kiềm không có ở trạng thái tự do trong thiên nhiên.

Na và Kali là những nguyên tố phổ biến trong vỏ quả đất.

- Hàm lượng Na = 2,41%, K = 2,35%, Li = 0,11%, Rb = 0,002% và Cs=0,00015% tổng số nguyên tử.

- Khoáng vật chính có chứa Li là alumosilicate : Spodumene $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$

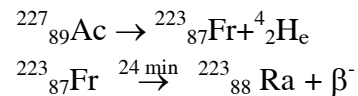
petalite (li, Na) $\text{AlSi}_4\text{O}_{10}$

Na có dưới dạng NaCl (nước biển, muối mỏ), NaNO_3 (mỏ lớn ở ChiLê)

Kali có trong thành phần của xinvinite (KCl, NaCl); Carnalite ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cainit ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), trong tro một số thực vật dưới dạng carbonat.

Rb, Cs có lẫn trong các khoáng chất của Na và K với số lượng nhỏ.

Fr có 1 lượng vô cùng bé trong các quặng chứa Uran



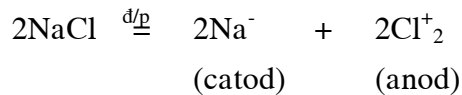
4. Điều chế :

- Có 2 phương pháp : điện phân muối nóng chảy và dùng chất khử mạnh.

a. Điện phân

Thường dùng nhất là muối clorua kim loại kiềm nóng chảy.

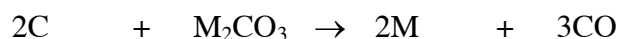
Ví dụ : Điều chế Na bằng cách điện phân hỗn hợp NaCl-25%; NaF-12% KCl để hạ nhiệt độ nóng chảy xuống 620°C ($T_{nc}^{\circ} \text{NaCl} = 804^\circ\text{C}$), anod bằng than chì, catod bằng sắt; có màng ngăn anod và catod



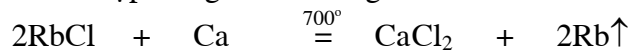
Với Li, người ta điện phân hỗn hợp LiCl – KCl nóng chảy.

b. Dùng chất khử mạnh

K, Rb, Cs khó điều chế bằng phương pháp điện phân muối nóng chảy vì chúng có T_s thấp và dễ bay hơi nên thường điều chế bằng phương pháp dùng chất khử như C để khử carbonat(M_2CO_3) ở T° cao.



Cũng có thể dùng những kim loại có tính dương điện yếu hơn nhưng có T°_s cao hơn như Ca, Mg, Al để khử các hydroxyd, oxyd, clorua, sulfua, carbonat kim loại kiềm ở T° cao thích hợp trong chân không:



5. Ứng dụng :

Hợp chất của Na và K rất cần thiết đối với con người, động thực vật : K là một trong 3 nguyên tố thường xuyên cung cấp cho đất để tăng thu hoạch mùa màng, Na cần thiết cho người và động vật giống như K cần thiết cho cây.

Na và K được dùng để điều chế peroxyd và amit. Na được dùng rộng rãi trong tổng hợp hữu cơ, điều chế các chất cơ kim.

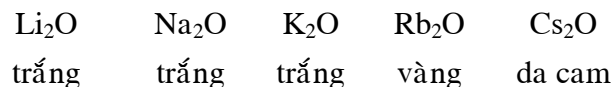
Li được dùng để điều chế các hợp kim chì và hợp kim coleron(Al – Zn – Cu – Fe – Mn – Si – Li).

Rb và Cs được dùng để chế tạo tế bào quang điện.

III. HỢP CHẤT

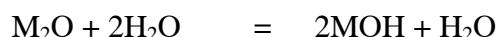
1. Oxyd :

- Tất cả đều ở dạng tinh thể lập phương có màu biến đổi từ trắng đến da cam :

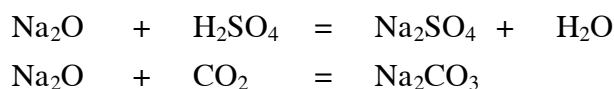


T°_{nc} , T°_s và độ bền nhiệt giảm dần từ Li_2O đến Cs_2O .

- Li_2O tương tác chậm với nước còn các oxyd khác tương tác rất mạnh, phản ứng phát nhiều nhiệt

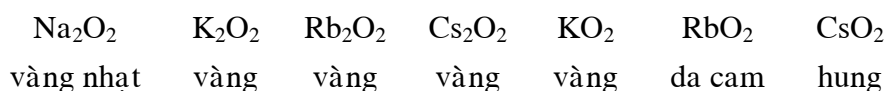


Trừ Li_2O , các oxyd khác tương tác với O_2 ở nhiệt độ thường tạo peroxyd; tác dụng với acid, với oxydacid tạo muối tương ứng



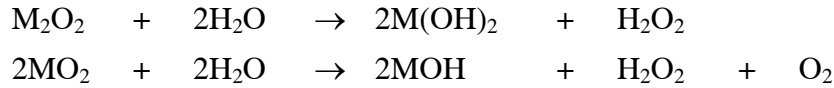
2. Peroxyd và superoxyd :

Tất cả đều là chất rắn có màu từ vàng đến da cam và hung



Khá bền với nhiệt, không phân hủy khi nóng chảy; hút ẩm mạnh và chảy rửa khi để lâu trong không khí.

- Tương tác mạnh với nước ở T° thấp giải phóng H₂O₂ (peroxyd) và cả O₂ (superoxyd) – là những chất khử mạnh.

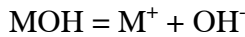


+ Na₂O₂: Được dùng làm tác nhân tẩy trắng, làm mất nạ chống khí độc (Na₂O₂ + CO = Na₂CO₃), cải tạo khí thở trong tàu ngầm (Na₂O₂ + CO₂ = Na₂CO₃ + 1/2O₂)

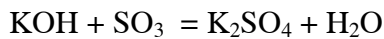
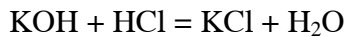
Điều chế bằng cách đốt Na trong O₂: 2Na + O₂ = Na₂O₂

3. Hydroxyd :

Hydroxyd kim loại kiềm là những baz mạnh rất háo nước, hút ẩm mạnh, độ tan tăng theo nhiệt độ; phân ly hoàn toàn trong dung dịch :



Tác dụng mãnh liệt với acid, oxyd acid tạo muối và nước

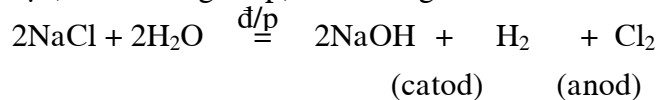


+ NaOH : là chất rắn màu trắng không trong suốt, hút ẩm rất mạnh. Dễ tan trong nước (khi tan phát nhiều nhiệt) và rượu.

Người ta biết được 1 số hydrat của nó như NaOH.H₂O, NaOH.2H₂O, NaOH.3H₂O; nước trong hydrat chỉ mất hoàn toàn khi chúng nóng chảy. Ở trạng thái nóng chảy NaOH phá hủy được thủy tinh, sứ và cả Pt (khi có mặt không khí) nên muốn đun nóng chảy NaOH thường phải dùng chén Ni, Fe, Ag.

NaOH được dùng để sản xuất xenlulose từ gỗ, sản xuất xà phòng, giấy, tơ nhân tạo, tinh chế dầu thực vật và các sản phẩm chưng cất dầu mỏ, chế phẩm nhuộm và dược phẩm, làm khô các khí và là thuốc thử rất thông dụng trong các phòng thí nghiệm.

Điều chế bằng phương pháp điện phân dung dịch NaCl bão hòa trong thùng có màng ngăn 2 cực, catod bằng thép; anod bằng than chì



(màng ngăn thường là lưới sắt có phủ amiăng ở ngoài).

Dung dịch thu được ở thùng điện phân có nồng độ 8% và còn lẫn NaCl, khi cô dung dịch đó muối ăn sẽ kết tinh, lọc dung dịch NaOH, đem cô cạn, nấu chảy rồi đổ khuôn.

4. Muối :

Phần lớn các muối của kim loại kiềm là hợp chất ion ở dạng tinh thể và không màu trừ những trường hợp màu do anion gây nên.

Chúng thường có T_{nc}° cao và dẫn điện khi nóng chảy.

Hầu hết các muối kim loại kiềm (trừ một số muối của Li :LiF, Li₂CO₃, Li₃CO₄) đều dễ tan trong nước và phân ly hoàn toàn thành cation kim loại kiềm và anion gốc acid.

- Muối ít tan là muối của anion lớn với cation lớn (K⁺, Rb⁺, Cs⁺/ClO₄⁻ [C₀(NO₂)₆]³⁻

+ Na₂CO₃ (soda)

Na₂CO₃ khan là chất bột màu trắng, hút ẩm, dễ tan trong nước, quá trình tan phát ra nhiều nhiệt do tạo thành các hydrat.

Từ dung dịch ở $t^{\circ} < 32,5^{\circ}\text{C}$: Na₂CO₃ kết tinh dưới dạng Na₂CO₃.10H₂O là những tinh thể đơn tà, trong suốt, không màu, dễ tan trong nước.

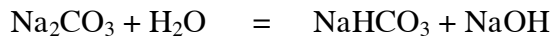
Ở $t^{\circ} = 32,5 \div 35,4^{\circ}\text{C}$: mất nước biến thành Na₂CO₃.7H₂O

$t^{\circ} > 35,4^{\circ}\text{C}$: biến thành Na₂CO₃.H₂O

$t^{\circ} = 107^{\circ}\text{C}$: mất nước hoàn toàn biến thành muối khan.

Độ tan của hydrat chứa nhiều phần tử nước tăng lên theo T° còn độ tan của momohydrat lại giảm xuống.

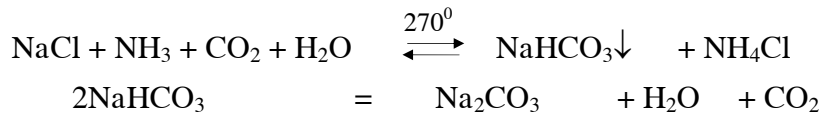
Khi tan trong nước, Na₂CO₃ bị thủy phân cho phản ứng kiềm :



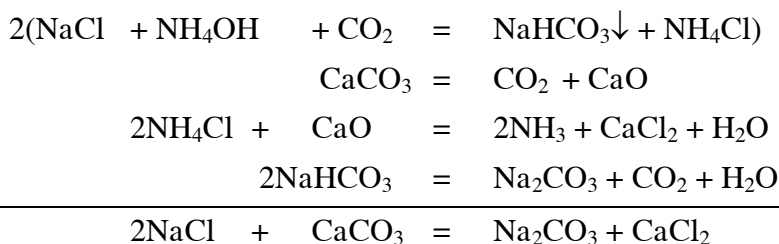
Soda được dùng trong công nghệ thủy tinh, gốm, xà phòng, phẩm nhuộm. Nó là chất đầu dùng để điều chế những chất quan trọng như : soude, borax, thủy tinh tan, cromat và bicromat.

- Sản xuất:

* Phương pháp Solvay (1864) : Cho khí NH₃ rồi CO₂ qua dung dịch NaCl bão hòa.



Thực chất là đi từ phản ứng $2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$ (không thể xảy ra) qua các giai đoạn trung gian :



CHƯƠNG III : KIM LOẠI KIỀM THỔ

I. NHẬN XÉT CHUNG

Nhóm II_A (kim loại kiềm thổ) gồm các nguyên tố : Beri(Be), Ma-nhê(Mg), Calci(Ca), Stronti(Sr), Bari(Ba) và Radi(Ra).

Radi là nguyên tố hiếm và phóng xạ.

- Một vài tính chất chung của các kim loại kiềm thổ :

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Z	4	12	20	38	56	88
Cấu hình e	[He]2s ²	[Ne]3s ²	[Ar]4s ²	[Kr]5s	[Xe]6s	[Rn]7s ²
R _{ntử} (A ⁰)	1,13	1,60	1,97	2	2	2,35
R _{ion M⁺} (A ⁰)	0,34	0,74	1,04	2,15	2,21	1,44
E _{ion hóa I} (kcal/ntg)	214,9	176,3	140,9	1,20	1,33	121,7
E _{ion hóa II} (kcal/ntg)	419,9	346,6	273,8	131,3	120,2	234,9
E _{ion hóa III} (kcal/ntg)	3548,0	1848,0	118/1,0	254,3	230,7	
Thế điện cực (φ _{M+/M})(V)	-1,85	-2,36	-2,87			-2,92
Khối lượng riêng (g/cm ³)	1,85	1,74	1,54	-2,89	-2,90	6,0
T _{nc} (°C)	1285	651	841	2,63	3,76	969
T _s (°C)	2470	1095	1495	770	727	1540
Độ âm điện	1,5	1,2	1,0	1390	1867	
				1,0	0,9	

Năng lượng ion hóa, thế điện cực, bán kính nguyên tử, bán kính ion của kim loại kiềm thổ biến đổi đều từ Ca đến Ba.

Thế điện cực của Be cao hơn so với các kim loại kiềm thổ khác trong khi thế điện cực của Li lại thấp hơn so với các kim loại kiềm khác vì ở Li có năng lượng hydrat hóa cao hơn nhiều so với các kim loại kiềm khác bù lại cho năng lượng ion hóa nên Li có thế điện cực thấp hơn. Trái lại, Be mặc dù có năng lượng hydrat hóa cao hơn nhưng không thể bù lại năng lượng ion hóa cao và năng lượng mạng lưới của Be nên Be có thế điện cực cao hơn các kim loại kiềm thổ khác.

E_{ion hóa II} lớn hơn E_{ion hóa I} khá nhiều nên kim loại II_A dễ tạo M⁺ nhưng thực tế do trong dung dịch các cation M²⁺ có năng lượng hydrat hóa cao, năng lượng này đủ để bù đắp năng lượng ion hóa nguyên tử thành M²⁺. Vì vậy trong hầu hết các hợp chất, các kim loại phân nhóm II_A có mức oxy hóa +2. Be tạo nên chủ yếu những hợp chất trong đó liên kết giữa Be với nguyên tố khác là liên kết cộng hóa trị ; Ca, Sr, Ba, Ra chỉ tạo những hợp chất ion.

Nhờ phương pháp nhiễu xạ Rontghen cho thấy trong một số hợp chất, kim loại kiềm thổ có mức oxy hóa +1 (Ví dụ trong CaCl được tạo từ hỗn hợp CaCl₂ và Ca nung nóng ở 1000°C)

Từ Be đến Ba tính kim loại tăng : Be lưỡng tính, Mg là kim loại mạnh rõ rệt; Ca, Sr, Ba là 3 kim loại mạnh hơn. Nhưng so với kim loại kiềm cùng chu kỳ thì kim loại kiềm thổ kém hoạt động hơn vì có bán kính nguyên tử bé hơn và điện tích hạt nhân lớn hơn.

II. ĐƠN CHẤT

1. Tính chất :

a. Lý tính

- Các kim loại kiềm thổ có màu trắng bạc hay xám nhạt. Trong không khí Be và Mg vẫn giữ được ánh kim còn các kim loại khác mất ánh kim nhanh chóng.

- Có T_{nc}° , T_s° và khối lượng riêng cao hơn các kim loại kiềm, độ cứng của kim loại kiềm thổ có lớn hơn và giảm dần từ Be đến Ba : Be cứng nhất (vạch được thủy tinh). Ba chỉ cứng hơn chì, nguyên do là liên kết kim loại trong kim loại kiềm thổ mạnh hơn trong kim loại kiềm vì số e liên kết trong kim loại kiềm thổ lớn gấp đôi.

Sự biến đổi T_{nc}° , T_s° không theo một chiều như trong kim loại kiềm vì các kim loại kiềm thổ có cấu tạo tinh thể khác nhau : Be, Mg có mạng tinh thể lục phương, Ca và Sr lập phương tâm diện, còn Ba lập phương tâm khối.

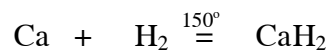
- Độ dẫn điện riêng của kim loại II_A tương đương kim loại kiềm
- Trừ Be và Mg, kim loại II_A và hợp chất dễ bay hơi của chúng cũng nhuộm màu ngọn lửa không màu : Ca – đỏ da cam, Sr – đỏ son, Ba – lục hơi vàng.
- Dễ tạo hợp kim với các kim loại khác

b. Hóa tính

Kim loại kiềm thổ là những chất khử mạnh, tính khử tăng dần từ Be→Ra.

- Tác dụng với các nguyên tố

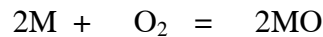
+ Với hydro : khi đun nóng, các kim loại Ca, Sr, Ba tác dụng dễ dàng với hydro tạo hydrua ion MH₂



Trong điều kiện có áp suất lớn (200at) và có mặt MgI₂ thì Mg có thể kết hợp với hydro ở 570°C tạo MgH₂ (chất bột xám, bền trong không khí)

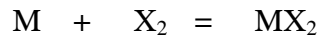
+ Với oxy : Ở điều kiện thường và trong không khí, Be và Mg bị bao nhanh bởi lớp oxyd rất mỏng và bền bảo vệ cho chúng khỏi tác dụng trực tiếp với oxy; Ca, Sr và Ba thì tạo lớp màu vàng nhạt ngoài oxyd còn có một phần peroxyd và nitrua.

Khi đốt nóng trong không khí, các kim loại kiềm thổ cháy tạo nên oxyd MO, phản ứng phát nhiều nhiệt



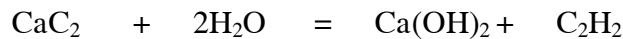
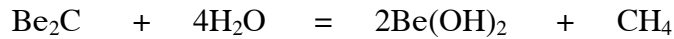
Riêng Mg khi cháy phát ra ánh sáng chói và chứa nhiều tia tử ngoại nên được dùng làm pháo sáng và trong nhiếp ảnh.

+ Với halogen : khi đun nóng, các kim loại kiềm thổ tương tác mãnh liệt với halogen tạo halogenua MX_2 là những hợp chất ion (trừ $BeCl_2$ là hợp chất cộng hóa trị).



+ Với N, S, P, C, Si : các kim loại kiềm thổ tác dụng khi đun nóng.

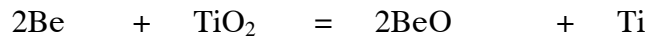
Khi tương tác với C, riêng Be tạo Be_2C giải phóng CH_4 khi bị thủy phân, còn các kim loại kiềm thổ khác tạo carbua MC_2 giải phóng C_2H_2 khi bị thủy phân.



Khi tương tác với Si, các kim loại kiềm thổ tạo silixua M_2Si .

- Tác dụng với các hợp chất :

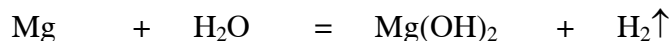
+ Với oxyd : do có ái lực lớn đối với oxy, các kim loại kiềm thổ có thể khử được nhiều oxyd bền như B_2O_3 , CO_2 , SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 ... khi đun nóng.



+ Với H_2O : có thể điện cực tương đương kim loại kiềm, các kim loại II_A về nguyên tắc có thể tương tác dễ dàng với nước giải phóng H_2 .

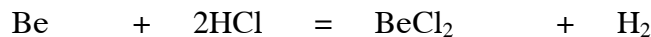
* Nhưng thực tế Be không tương tác với H_2O vì có lớp oxyd bền bảo vệ.

* Mg không tan trong nước lạnh nhưng tan chậm trong nước nóng

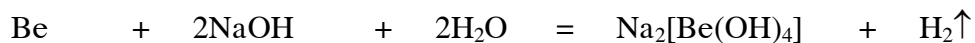


* Ca, Sr, Ba tan được trong nước.

+ Với acid : Be, Mg tan dễ trong acid; Ca, Sr, Ba cũng vậy.

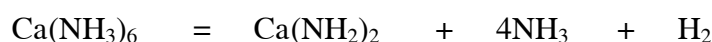


+ Với kiềm : Be tan được trong dung dịch kiềm mạnh hay kiềm nóng chảy tạo muối berilat và giải phóng H_2



+ Với NH_3 lỏng : Ca, Sr, Ba tan trong NH_3 lỏng cho dung dịch màu xanh thẫm. Khi làm bay hơi dung dịch này thì thu được tinh thể vàng óng $M(NH_3)_6$.

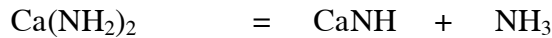
Những phức chất này cũng như dung dịch của kim loại kiềm thổ trong NH_3 lỏng khi có mặt chất xúc tác thì biến thành amidua



Calci hexaamin



Khi đun nóng ở áp suất thấp, amidua biến thành imidua



Amidua và Imidua của kim loại kiềm thổ là những hợp chất ion chỉ bền ở dạng tinh thể và tương tác mạnh với nước tạo hydroxyd và NH_3 .

2. Trạng thái tự nhiên :

Ca, Mg là 2 nguyên tố phổ biến nhất : Ca = 1,5%; Mg = 1,7%; Sr=0,008%; Ba = 0,005%; Be ~ 0,001% tổng số nguyên tử.

Chúng chỉ tồn tại trong thiên nhiên ở dạng hợp chất, chủ yếu là silicat, carbonat và sulfat.

Khoáng vật chủ yếu của Be là Beryl ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$); của Mg là carrallite ($\text{KCl.MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$), Magnesite (MgCO_3), dolomite ($\text{MgCO}_3.\text{CaCO}_3$), đá talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), amiant ($\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_1\text{H}_2\text{O}$), Mg còn có trong chất diệp lục của cây.

Ca ở trong calcite, đá vôi, đá phấn, đá hoa, thạch cao, florit (CaF_2), apatit...

Sr và Ba có trong khoáng vật celestite (SrSO_4), Strontianite (SrCO_3), Baryte (BaSO_4), Witherite (BaCO_3).

3. Ứng dụng :

Mg được dùng rộng rãi ở dạng hợp kim.

Be dùng làm vật liệu cho lò phản ứng hạt nhân vì nó rất bền nhiệt, bền cơ học, bền hóa học đồng thời lại không giữ các neutron sinh ra trong lò phản ứng; làm cửa sổ ống Roentghen, trong công nghệ máy bay và điện kỹ thuật.

4. Điều chế :

Nguyên tắc chung là điện phân muối halogenua nóng chảy hay dùng các chất khử để khử oxyd hay muối của chúng thành kim loại.

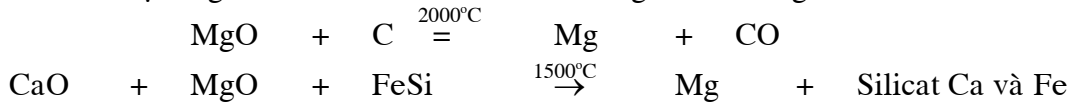
- Be điện phân hỗn hợp BeCl_2 (50%) và NaCl (50%) nóng chảy trong bình điện phân với cực âm bằng Hg và trong khí quyển Argon. ($T_{nc} = 300^\circ\text{C}$ trong khi $T_{nc} \text{BeCl}_2 = 440^\circ\text{C}$).

- Mg : điện phân carnalite hay hỗn hợp của muối Mg^{2+} và clorua kim loại kiềm ở $700 - 750^\circ\text{C}$, thùng điện phân làm bằng thép đồng thời là cực âm, cực dương là một thanh than chì đặt trong ống sứ xếp để khí clor thoát ra. Để tránh không khí oxy hóa kim loại Mg lỏng nổi trên chất điện phân, người ta cho một dòng khí H_2 đi vào thùng điện phân.

* Thu MgCl_2 nguyên chất từ nước biển : cho nước biển tác dụng với vôi hay sữa dolomit, lọc rửa hydroxyd rồi cho tác dụng với HCl.

* Lấy Mg^{2+} từ nước biển bằng cách dùng nhựa trao đổi ion, rửa nhựa đã trao đổi đó bằng HCl sẽ được $MgCl_2$.

* Dùng than cốc khử MgO chế từ Magiezit hay dùng ferrosilic (hợp kim Fe-Si) khử hoá học MgO và CaO chế từ dolomite trong chân không ở t° cao



- Ca, Ba, Sr : điện phân muối clorua nóng chảy hay dùng Al, Mg khử muối đó trong chân không ở $1100 - 1200^\circ C$

- Ra : điện phân dung dịch $RaCl_2$ với điện cực Pt.

III. HỢP CHẤT

1. Oxyd :

a. Lý tính

- Là chất bột hay cưa màu trắng, khi nấu chảy trong lò điện rồi để nguội, chúng kết tinh ở dạng tinh thể.

BeO : lục phương

MO khác : lập phương

Vì O^{2-} có kích thước nhỏ nên năng lượng mạng phụ thuộc vào bán kính cation nên oxyd của cation nhỏ bền hơn oxyd của cation lớn do năng lượng mạng lưới giảm.

- Năng lượng mạng lưới rất lớn cho nên các MO rất khó nóng chảy và rất bền nhiệt, chúng có thể bay hơi mà không phân hủy

	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
$E_{\text{mạng lưới}}$ (Kcal/ptg)	-	938	841	792	756
T_{nc}° ($^\circ C$)	2552	2800	2570	2460	1925
T_s° ($^\circ C$)	4200	3100	3600	2500	2000

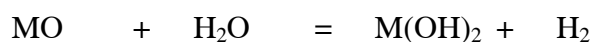
b. Hóa tính

Dạng tinh thể luôn luôn kém hoạt động hơn dạng bột.

- Với H_2O : BeO thực tế không tan trong nước

MgO dạng bột xốp tan ít và rất chậm trong nước.

CaO, SrO, BaO tan dễ trong nước tạo hydroxyd, phản ứng tỏa nhiệt



- Với oxyd acid và acid : tác dụng dễ dàng tạo muối tương ứng



riêng BeO khó tan trong acid nhưng dễ tan trong kiềm tạo berilat.

- Với kim loại kiềm H, Si : MO bị khử đến kim loại.

c. Ứng dụng

- BeO : làm chất xúc tác, chén nung, lớp lót trong cửa lò điện, dùng trong công nghệ thủy tinh.

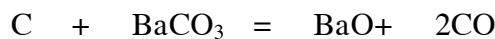
- MgO : làm gạch chịu lửa, điều chế Mg và xi măng Mg.

- CaO : làm vật liệu xây dựng, phân bón, chất chảy trong luyện kim.

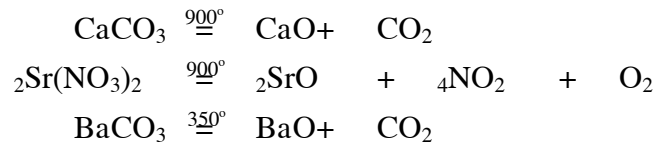
- Sr, BaO : dùng trong công nghệ thủy tinh và men.

d. Điều chế

Nguyên tắc chung là dùng than khử muối carbonat khi đun nóng



hay nhiệt phân muối carbonat, nitrat hay hydroxyd của chúng



2. Peroxyd :

Giống kim loại kiềm, các cation kim loại kiềm thổ có bán kính lớn cũng có khả năng làm bền một số anion lớn như peroxyd, superoxyd.

- Khuynh hướng tạo thành peroxyd bền tăng từ Be đến Ba do r tăng

* Be không cho peroxyd

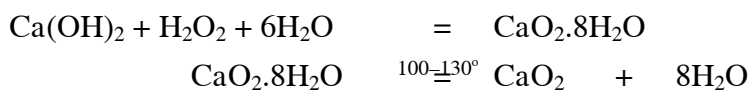
* Mg chỉ tạo peroxyd ở dạng hydrat

* Ca, Sr, Ba tạo peroxyd MO₂ là chất bột màu trắng và khó tan trong nước.

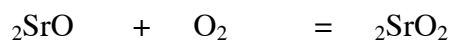
Dung dịch của chúng có phản ứng kiềm và có tính chất của H₂O₂.

- Khi đun nóng, peroxyd phân hủy thành oxyd và O₂ nên ở dạng rắn hay trong dung dịch, MO₂ đều có tính oxy hóa nhưng với chất oxy mạnh hơn cũng thể hiện tính khử.

- Điều chế : Cho H₂O₂ tác dụng với hydroxyd tương ứng



Riêng SrO₂ và BaO₂ có thể điều chế bằng cách cho oxyd tác dụng trực tiếp với oxy.



3. Hydroxyd :

a. Lý tính

- Các hydroxyd M(OH)₂ khan đều ở dạng bột màu trắng.

- Be(OH)₂ và Mg(OH)₂ rất ít tan trong nước, Ca(OH)₂ tương đối ít tan, các hydroxyd còn lại tan nhiều trong nước. Khi kết tinh từ dung dịch, chúng thường ở dạng hydrat tinh thể không màu (của Be và Ca ở dạng M(OH)₂.nH₂O còn của Sr và Ba là M(OH)₂.8H₂O).

- Kém bền nhiệt, khi đun nóng chúng mất nước biến thành oxyd. Độ bền nhiệt tăng : Mg(OH)₂ mất nước ở 150°C còn Ba(OH)₂ ở 1000°C.

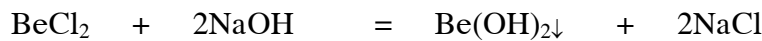
b. Hóa tính

Trong dung dịch chúng là những baz và tính baz tăng từ Be(OH)₂ đến Ba(OH)₂, riêng Be(OH)₂ còn tan được trong dung dịch đậm đặc hydroxyd hay carbonat kim loại kiềm



c. Điều chế

- Be(OH)₂, Mg(OH)₂ cho kiềm tác dụng với dung dịch muối tương ứng



- Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂ : cho oxyd tác dụng với nước.

4. Muối :

Muối của kim loại kiềm thổ đều ở dạng tinh thể, trong dung dịch phân ly hoàn toàn thành ion. Các ion kim loại kiềm thổ cũng không màu.

Trong các muối kim loại kiềm thổ :

- Các muối clorua, bromua, Iodua, acetat, sulfua, cyanua và thiocyanat đều dễ tan.

- Muối florua khó tan (trừ BeF₂ dễ tan).

- Muối sulfat của Be và Mg tan nhiều còn các sulfat khác ít tan, ít tan nhất là BaSO₄.

- Các muối cromat, oxalat, phosphat và carbonat đều ít tan.

Độ tan của các muối phụ thuộc vào 2 yếu tố : năng lượng mạng lưới của tinh thể muối và năng lượng hydrat hóa của cation

* Đối với muối của anion có kích thước nhỏ (r⁻ nhỏ) : yếu tố quyết định đến độ tan là năng lượng mạng lưới; độ tan tăng khi r⁺ tăng

Ví dụ : Từ CaF₂ đến BaF₂ : độ tan tăng

$E_{\text{mạng lưới}}$	$(\frac{KCal}{ptg})$	CaF ₂	BaF ₂
		624	566

* Đối với muối của anion có kích thước lớn (r^- lớn) yếu tố quyết định đến độ tan là năng lượng hydrat hóa (năng lượng mạng lưới xem như không đổi vì r^+ tăng không đáng kể so với r^- nên $r^+ + r^- \approx \text{const}$), độ tan tăng khi r^+ nhỏ (năng lượng hydrat hóa lớn)

Ví dụ : Từ CaSO_4 đến BaSO_4 : độ tan giảm

$E_{\text{hydrat hóa}}$	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
$(\frac{\text{KCal}}{\text{pig}})$	377		308

CHƯƠNG IV : CÁC NGUYÊN TỐ PHÂN NHÓM III_A

I. NHẬN XÉT CHUNG

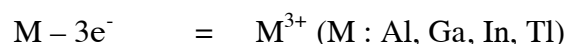
	B	Al	Ga	In	Tl
Cấu hình e	[He]2s ² 2p ¹	[Ne]3s ² 3p ¹	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
R _{ntử} cộng hóa trị (A ⁰)	0,80	p ¹	4p ¹	p ¹	6p ⁷
E _{Ion hóa I} (eV)	không xđ	5,98	6,00	5,79	6,10
Thế điện cực (V)	được	-1,66	-0,53	-0,34	+0,72
Độ âm điện	2,01	1,5	1,6	1,7	1,8

- Bán kính nguyên tử, năng lượng ion hóa thay đổi hơi bất thường ở các nguyên tố Ga và Tl do các nguyên tố này nằm ngay sau các nguyên tố d và các nguyên tố f nên chịu sự ảnh hưởng trực tiếp của sự co d và co f. Do vậy, tính kim loại của các nguyên tố Ga, In và Tl lại giảm hơn so với Al.

- B là nguyên tố không kim loại duy nhất trong phân nhóm vì nó có bán kính nguyên tử nhỏ hơn hẳn; các nguyên tố còn lại đều là kim loại B lại thuộc chu kỳ 2 có khả năng hình thành liên kết khác các nguyên tố còn lại nên hóa học của B có nhiều nét khác hóa học của các nguyên tố còn lại. Nét giống nhau duy nhất của các nguyên tố này là số e⁻ hóa trị giống nhau nên thể hiện các số oxy hóa tương tự nhau, chúng đều có số orbital hóa trị lớn hơn số e⁻ hóa trị nên đều có thể hình thành liên kết hóa học nhờ sử dụng các e⁻ độc thân và các orbital trống.

* Số oxy âm không đặc trưng đối với các nguyên tố phân nhóm này chỉ có B do có tính chất không kim loại nên tạo được hợp chất với kim loại trong đó chúng có số oxy âm (các nguyên tố còn lại tạo hợp kim với các kim loại khác).

* Cấu hình e⁻ hóa trị ns²np¹ nên về nguyên tắc chúng có thể mất 3e để cho M³⁺. Nhưng ở B do kích thước nhỏ nên không cho ion B³⁺ mà chỉ cho những hợp chất cộng hóa trị (năng lượng ion hóa của B rất cao nên không được bù đắp đủ bởi năng lượng mạng tinh thể của muối ion hay năng lượng hydrat hóa của những ion trong dung dịch).

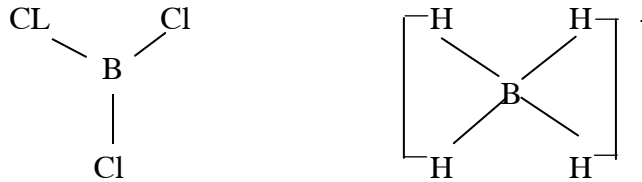


Vì E_{ion hóa I} << E_{ion hóa II + III} nên Al, Ga, In và Tl còn có mức oxy +1 (Tl⁺ bền)

Liên kết trong các hợp chất của Al(3+), Ga(3+), In(3+), Tl(3+) mang đặc tính ion cộng hóa trị.

- Trạng thái lai hóa đặc trưng của B là sp^3 với số phối trí 4. (Trạng thái lai hóa sp^2 với số phối trí 3 chỉ gặp trong hợp chất với các nguyên tố tạo được liên kết π theo cơ chế cho nhận với orbital trống của B).

Ví dụ :

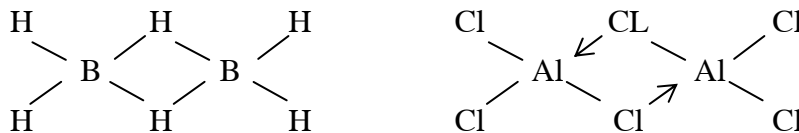


Al có số phối trí $4(sp^3)$ và $6(sp^3d^2)$, trong đó số phối trí 6 thường gặp hơn (số phối trí 4 gặp khi các phối tử có kích thước lớn hay tạo được liên kết π với orbital trống của Al).

Từ Ga đến Tl sự tham gia của các vân đạo f vào trạng thái lai hóa tăng dần : số phối trí đặc trưng của Ga là 6 còn của Tl là 7 (sp^3d^2f) và $8(sp^3d^2f^2)$.

- Tất cả đều có số e^- hóa trị $<$ số vân đạo hóa trị nên chúng thường tạo thành các hợp chất thiếu e^- bằng cách tạo các liên kết cầu với các nguyên tử cầu nối là H, Cl, Br...

Ví dụ :



- Khả năng hình thành đồng mạch X – X – X không đặc trưng vì các nguyên tử B, Al... vẫn còn các vân đạo trống.

Ví dụ :

Các đồng mạch của B chỉ gặp trong dạng đơn chất và một số borua kim loại.

- Khả năng tạo các dị mạch $X \equiv O \equiv X$ và $X \equiv N \equiv X$ đặc trưng hơn vì các liên kết được làm bền nhờ sự tạo liên kết giữa các orbital trống của B, Al với cặp e^- chưa liên kết của các nguyên tử cầu nối.

II. BO

A. ĐƠN CHẤT

a. Cấu trúc - lý tính

B tinh thể có vài dạng thù hình trong đó bền nhất là dạng tứ phương – các dạng tinh thể đều được xây dựng từ các nhóm nhỏ B_{12} (hình 20 mặt đều) liên kết với nhau bằng những cách khác nhau – liên kết giữa các nguyên tử B trong mỗi nhóm

B₁₂ mạnh hơn liên kết giữa các đa diện này với nhau. B tinh thể có màu đen xám, có tính bán dẫn, cứng khó nóng chảy (T_{nc}^o = 2300°C), hầu như không tan trong các dung môi.

Ngoài dạng tinh thể, B còn tồn tại ở dạng vô định hình là một chất bột màu nâu sẫm.

b. Hóa tính

Do có tính chất của không kim loại, B thể hiện cả tính khử và tính oxy hóa nhưng tính khử thể hiện rõ ràng hơn.

Ở t^o thường B khá trơ về mặt hóa học : nó chỉ bị fluor oxy hóa chậm, không tác dụng với các đơn chất và hợp chất khác – chỉ khi đun nóng nó mới tác dụng với nhiều nguyên tố.

- Tính oxy hóa : Ở trạng thái nóng chảy, B có thể oxy hóa một số kim loại tạo thành các borua kim loại (phần lớn các borua có thành phần và cấu trúc phức tạp : M₄B, M₂B, M₃B₂, MB, M₃B₄, MB₂, MB₆, MB₁₂... trong đó các nguyên tử B có thể kết hợp với nhau thành từng đôi, thành mạch hay mạch vòng...)

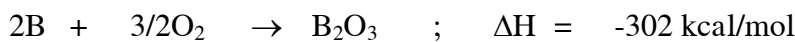
Tùy điều kiện, một nguyên tố có thể tạo nhiều borua có thành phần khác nhau.

Ví dụ : Nb₂B, Nb₃B₂, NbB, Nb₃B₄, NbB₂, Cr₄B, Cr₂B, CrB, Cr₃B₄, CrB₂...

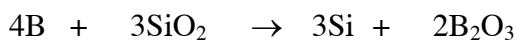
- Tính khử :

* Với phi kim : Khi đốt nóng (400 – 600°C), B có thể phản ứng với O₂, S, Cl₂, Br₂; trên 1200°C, với N₂ các phản ứng của B với phi kim đều tỏa nhiệt.

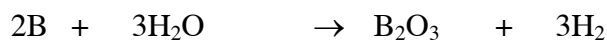
Đặc biệt phản ứng của B với O₂ tỏa nhiệt lớn :



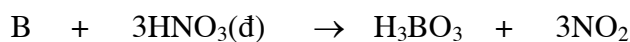
B₂O₃ rất bền nên B có thể khử được các oxyd bền như SiO₂, CO₂ :



* Với H₂O : ở t^o thường B không tác dụng với H₂O nhưng khi nung đỏ, B khử được hơi nước :



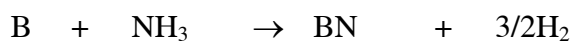
* Với axit : chỉ có HNO₃, H₂SO₄ đặc và nước cường thủy tác dụng được với B và chuyển nó thành axit boric



* Với kiềm : ở dạng bột mịn, B có thể tan trong dung dịch kiềm đặc nóng hay trong kiềm nóng chảy

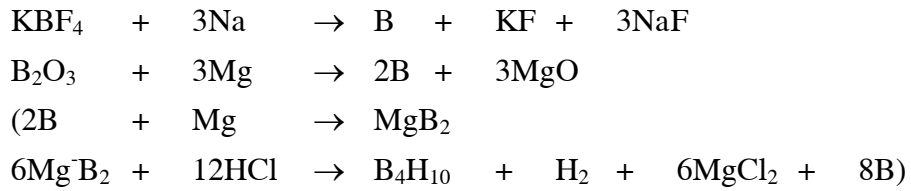


* Với NH₃ và NO : khi đun nóng, B tạo thành BN

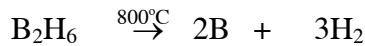


c. Điều chế

- Phương pháp nhiệt kim loại : dùng Mg hay Na khử các hợp chất của B (điều chế B kỹ thuật dạng vô định hình :



- Phân hủy nhiệt các hợp chất kém bền của B (BI₃, Boran) : điều chế B tinh khiết



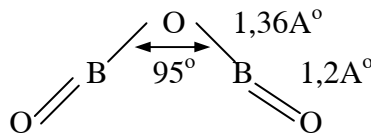
Hay



B. HỢP CHẤT

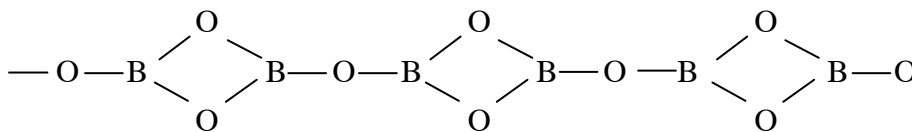
1. Bo oxyt (B₂O₃)_n :

Vì số phối trí của B là 3 và 4 nên phân tử cô lập B₂O₃ với cấu trúc



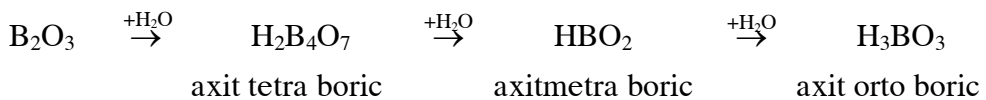
Chỉ tồn tại ở trạng thái khí

B₂O₃ tinh thể có cấu trúc polimer được hình thành từ các tam giác đều BO₃ (với B ở tâm) nối với nhau qua các O chung :



Khi làm lạnh B₂O₃ nóng chảy thường tạo thành dạng thủy tinh. Trong dạng thủy tinh (B₂O₃)_n, các nhóm BO₃ sắp xếp một cách vô trật tự.

- B₂O₃ rất bền, hút ẩm mạnh, khi hòa tan trong nước tạo thành axit boric



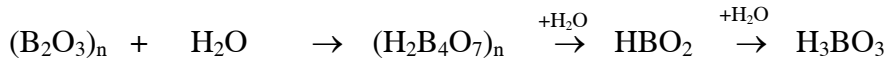
B₂O₃ nóng chảy hòa tan được nhiều oxýt kim loại tạo thủy tinh borat (dùng B₂O₃ chế thủy tinh và men đồ sắt).



- Điều chế : Nhiệt phân H₃BO₃

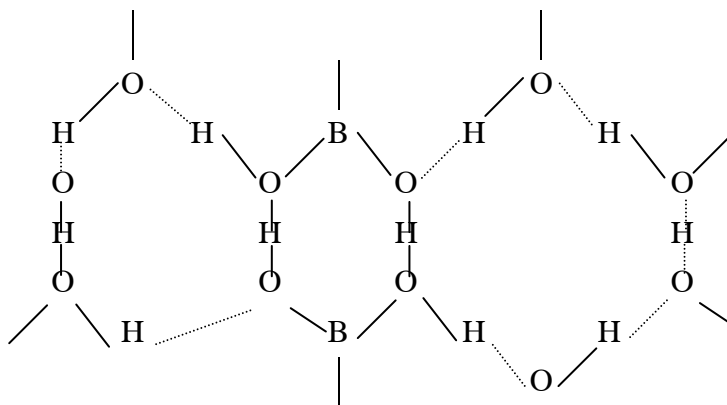
2. Axit boric :

Thực ra quá trình hòa tan B₂O₃ trong nước cũng là quá trình cắt đứt dần các dị mạch B-O-B do tác dụng của nước. Các sản phẩm trung gian là các axit poly boric với thành phần khác nhau, các axit này không bền nên không điều chế ra được ở trạng thái tự do, trong dung dịch nước chúng sẽ chuyển về dạng orto boric (H₂BO₃) bền hơn



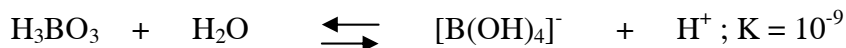
Ngược lại nếu làm mất nước H₃BO₃, các dị mạch B-O-B lại xuất hiện và cuối cùng sẽ thu được B₂O₃.

H₃BO₃ kết tinh dưới dạng tinh thể màu trắng hình vảy nhờn. Tinh thể có cấu trúc lớp : trong mỗi lớp, các phần tử H₃BO₃ liên kết với nhau bằng liên kết hydro còn giữa các lớp liên kết bằng lực Vander Waals.



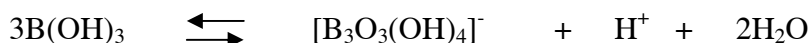
H₃BO₃ tan vừa phải trong nước, độ tan tăng mạnh khi tăng T° (0°C : S=19,47g; 100°C : 2,91,2g / 1l H₂O)

- H₃BO₃ là axit 1 nấc và rất yếu :

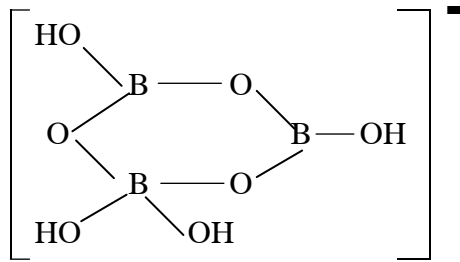


H₃BO₃ không phân lý như các axit khác mà kết hợp với OH⁻ của H₂O giải phóng H⁺ do nguyên tử B còn 1 orbital trống nhận cặp e⁻ tự do của OH⁻.

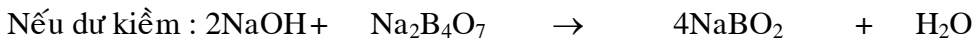
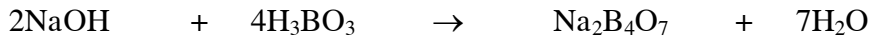
Trong dung dịch loãng (C < 0,025M) chỉ thấy tồn tại các tiểu phân đơn nhân B(OH)₃ và [B(OH)₄]⁻ nhưng khi nồng độ cao hơn hay khi giảm nồng độ H⁺ trong dung dịch thường có sự polymer hóa.



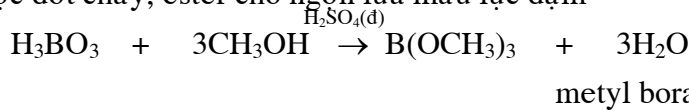
Với cấu trúc



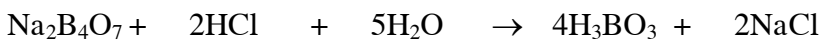
Chính vì vậy khi trung hòa H₃BO₃ bằng các baz thường thu được muối của axit poly boric (muối của ortoboric không điều chế được).



- H₃BO₃ tương tác với rượu (CH₃OH, C₂H₅OH) khi có mặt H₂SO₄ đặc tạo nên ester; khi được đốt cháy, ester cho ngọn lửa màu lục đậm



- Điều chế : Khai thác trực tiếp từ tự nhiên (khoáng xa – xôlin) hay điều chế từ borat.



3. Borat :

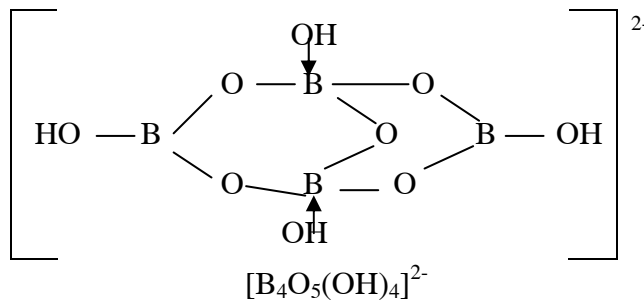
Borat có cấu trúc phức tạp, tùy thuộc vào bản chất của baz và điều kiện tiến hành phản ứng mà thành phần và cấu trúc của các borat sẽ thay đổi.

Khi kết tinh từ dung dịch nước sẽ thu được borat ngậm nước còn khi nấu chảy axit boric hay oxyt bo với oxyt kim loại sẽ thu được borat khan.

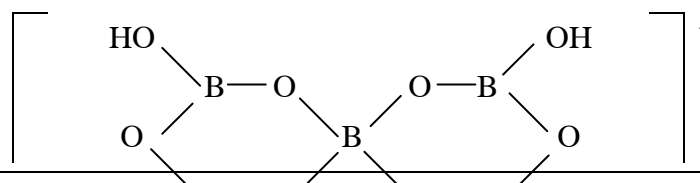
Chỉ có borat kim loại kiềm là dễ tan.

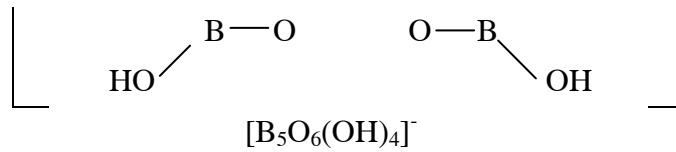
Dưới đây là thành phần và cấu trúc của một số borat :

- Na₂B₄O₇.10H₂O : natri tetraborat (borax) có thể viết là Na₂[B₄O₅(OH)₄].8H₂O

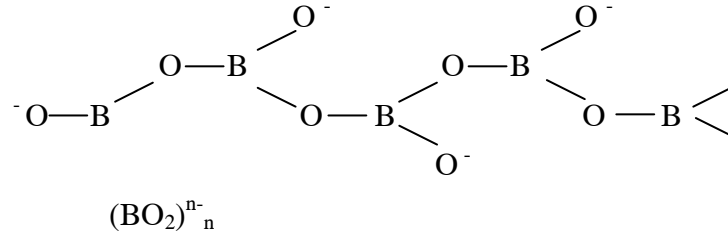


- KB₅O₈.4H₂O có thể viết là K[B₅O₆(OH)₄].2H₂O

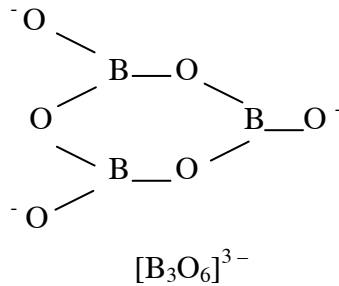




- $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ (Canxi metaborat) : trong thành phần có anion $(\text{BO}_2)_n$ các cation được sắp xếp giữa các mạch :

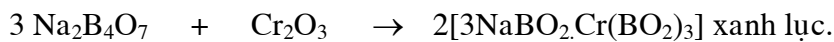
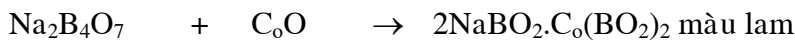


- $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$



* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ được sử dụng nhiều nhất. Nó là 1 chất kết tinh không màu, tinh thể đơn tà, tương đối ít tan trong nước. Khi đun nóng, nó nóng chảy trong nước kết tinh và mất nước dần chuyển thành muối khan nóng chảy ở 878°C thành dạng thủy tinh.

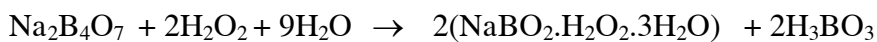
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ nóng chảy hòa tan nhiều oxyt kim loại tạo meta borat có màu đặc trưng.



→ Borax được dùng để làm sạch bề mặt kim loại khi hàn (hàn the), nó cũng được dùng trong hóa phân tích để nhận biết các kim loại.

Khi cho các polyborat tác dụng với axit thì các dị mạch B-O-B lại bị bẻ gãy và sẽ kết tinh được axit ortoboric.

Borax khi tác dụng với H_2O_2 sẽ tạo natri perborat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) có tính oxy hóa mạnh nên được dùng làm chất tẩy trắng



III. NHÔM

A. ĐƠN CHẤT

1. Tính chất:

a. Lý tính

Al kim loại kết tinh trong hệ lập phương tâm diện, là kim loại màu trắng bạc khi để trong không khí trở nên xám vì có màng oxyd mỏng được tạo nên trên bề mặt. $T_{nc}^0 = 660^0$; $T_s^0 = 2327^0C$

Al lỏng rất nhớt, độ nhớt đó giảm xuống khi cho thêm những lượng nhỏ Mg hay Cu nên trong hợp kim đúc của Al có Cu.

Ở t^0 thường, Al tinh khiết khá mềm, dễ dát mỏng và kéo sợi, bề mặt của Al rất trơn bóng, có khả năng phản chiếu tốt ánh sáng và nhiệt. Ở $t^0 600^0C$ Al trở nên giòn và dễ nghiền thành bột.

Al là kim loại dẫn điện và dẫn nhiệt tốt, nhẹ (tỷ khối 2,7); có khả năng tạo hợp kim với các nguyên tố khác.

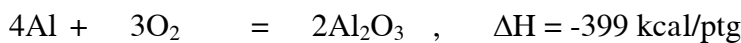
Ví dụ: Duralumin (94%Al, 4%Cu, 2%Mg, Mn, Fe, Si)

b. Hóa tính

Al là kim loại hoạt động tương đối mạnh nhưng ở điều kiện thường bề mặt của Al bị bao bọc bởi màng oxyd rất mỏng và bền làm cho Al trở nên kém hoạt động (không bị rỉ trong không khí, bền với nước).

- Tác dụng với các nguyên tố:

* Với oxy: dây Al hay lá Al dày không cháy khi được đốt nóng mạnh mà nóng chảy trong màng oxyd. Lá Al rất mỏng hay bột nhôm khi được đốt nóng có thể cháy phát ra ánh sáng chói và nhiều nhiệt.

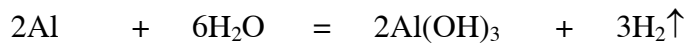


* Với halogen : Al tương tác với Cl_2, Br_2 ở t^0 thường, với I_2 khi đun nóng.

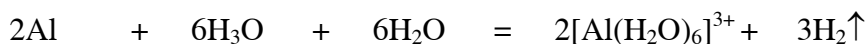
* Với N_2, S, C : Al tương tác ở t^0 khá cao(700 – 800 0C).

- Với các hợp chất:

* Với H_2O : màng Al_2O_3 đã cách ly nhôm với nước. Nếu ta chế hóa Al với Hg thì thấy Al tác dụng với nước (lúc này không tạo màng rắn Al_2O_3 vì giữa các nguyên tử Al có xen kẽ các nguyên tử Hg).

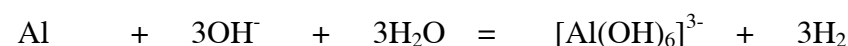
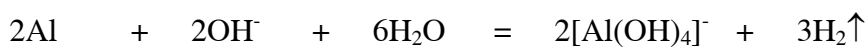


* Với acid: acid vô cơ ăn mòn nhôm dễ dàng (riêng H_2SO_4, HNO_3 đặc nguội thụ động hóa Al).

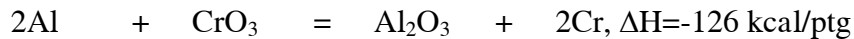


Các acid hữu cơ, đặc biệt là acid béo ăn mòn Al không đáng kể nên Al được dùng làm dụng cụ nấu ăn.

* Với kiềm : Al tan trong dung dịch kiềm mạnh giải phóng H_2



* Với oxyd : do có ái lực lớn đối với oxy nên Al là chất khử mạnh ở t^0 cao, nó khử dễ dàng nhiều oxyd kim loại đến kim loại tự do.



Ví vậy, Al được dùng để điều chế các kim loại khó bị khử và khó nóng chảy như Cr, Fe, Mn, Ni, Ti, Zr, W. Bằng phương pháp nhiệt nhôm, dùng hỗn hợp gồm 25% Fe_3O_4 và 75% bột Al để hàn nhanh và ngay tạo chỗ những chi tiết bằng sắt, khi cháy hỗn hợp đó có thể cho $T^0 = 2500^0C$.

2. Trạng thái tự nhiên:

Al là nguyên tố phổ biến trong tự nhiên, chiếm 5,5% tổng số nguyên tử, đứng thứ 4 sau O, H và Si. Chủ yếu tập trung vào các aluminosilicat như ortholaz ($H_2O.Al_2O_3.6SiO_2$), mica ($K_2O.2H_2O.3Al_2O_3.6SiO_2$), nefelin [$(Na,K)_2O.Al_2O_3.2SiO_2$]. Khoáng vật quan trọng của Al là kaolinit ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$), cryolite (Na_3AlF_6), bauxit ($Al_2O_3.xH_2O$).

3. Điều chế:

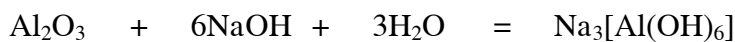
Trước kia, người ta dùng kim loại kiềm khử muối $AlCl_3$ hay natritetra cloroaluminat ($NaAlCl_4$) ở trạng thái nóng chảy.



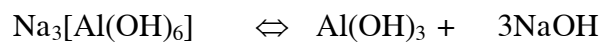
Giá thành của Al cao đến nỗi Al chỉ được dùng làm đồ trang sức.

- Hiện nay: điện phân hỗn hợp nóng chảy gồm 6-8% Al_2O_3 và 92-94% Na_3AlF_6 gồm các giai đoạn sau:

* Tinh chế chất oxyd nhôm: đun nóng bột bauxit nghiền với dung dịch NaOH 40% trong nồi áp suất ở 150^0C và 5-6 atm.



Lọc dung dịch và dùng nước pha loãng ta thu được kết tủa $Al(OH)_3$



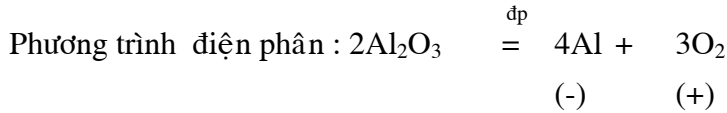
Lọc kết tủa và đun ở $1200-1400^0C$, thu được Al_2O_3 tinh khiết.

* Điều chế cryolite từ $Al(OH)_3$ và Na_2CO_3 trong HF

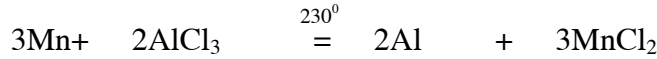


* Điện phân ở $t^0 = 960^0C$, điện áp 5V và $I = 140.000A$. Thùng điện phân gồm có vỏ bằng thép bên trong lót gạch chịu lửa, cực dương là những thỏi than lớn nối với nhau và cắm vào thùng điện phân, cực âm là những lớp than nằm ở đáy thùng.

Al sinh ra ở cực âm, tập trung ở đáy thùng dưới dạng lỏng, oxy bay lên ở cực dương tác dụng với than của cực đó tạo hỗn hợp khí $CO + CO_2$ làm cho cực bị ăn mòn nên trong quá trình điện phân phải hạ thấp dần cực dương xuống.



- Phương pháp clor hóa đất sét: dùng đất sét đem nung, nghiền nhỏ, cho dòng khí Cl₂ đi vào đất sét; Al trong đất sét tách ra dưới dạng AlCl₃ rồi dùng bột Mn để khử AlCl₃ ở 230⁰



B. HỢP CHẤT

1. Nhôm oxyd (Al₂O₃):

Al₂O₃ có nhiều dạng thù hình, bền nhất là tinh thể Al₂O₃α (hình thoi) và Al₂O₃γ (lập phương).

* Trong cơ cấu Al₂O₃α, các ion O²⁻ xếp theo cơ cấu lục lăng đặc, các ion Al³⁺ chiếm các lỗ trống trong mạng tinh thể, vì vậy Al₂O₃α rất rắn chắc.

Dạng thù hình Al₂O₃α gặp trong thiên nhiên dưới dạng khoáng vật corundun (chứa >90% Al₂O₃). Corundun tinh khiết không màu và trong suốt nhưng do thường lẫn tạp chất nên có màu đục hay màu bản.

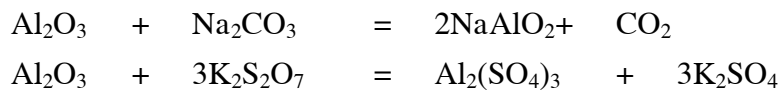
Corundun có T_{nc}⁰ rất cao (2050⁰C) và rất cứng (chỉ thua kim cương), tính chịu lửa lớn nên được dùng làm vật liệu mài dưới dạng vòng corundun hay giấy nhám.

Các corundun có màu và trong suốt là Rubi (hồng ngọc : màu đỏ, chứa tạp chất Cr³⁺), xaffir (bích ngọc : xanh, chứa tạp chất Fe²⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺).

* Al₂O₃γ là tinh thể lập phương không màu và không tồn tại trong thiên nhiên. Al₂O₃γ được tạo nên khi nung Al(OH)₃ ở 550⁰C, nó nhẹ và ít rắn chắc hơn, có diện tích ngoài rất lớn) nên được dùng làm chất hấp phụ dùng trong phép sắc ký.

- Các dạng tinh thể Al₂O₃ rất bền về mặt hóa học, không tan trong nước và acid. Kiềm chỉ phá hủy chúng khi đốt nóng lâu.

Ở 1000⁰C, nó tương tác mạnh với hydroxyd, carbonat, hydrosulfat và disulfat kim loại kiềm ở trạng thái nóng chảy



- Trong công nghiệp, Al₂O₃ được điều chế bằng cách nung Al(OH)₃ ở 1200-1400⁰C.

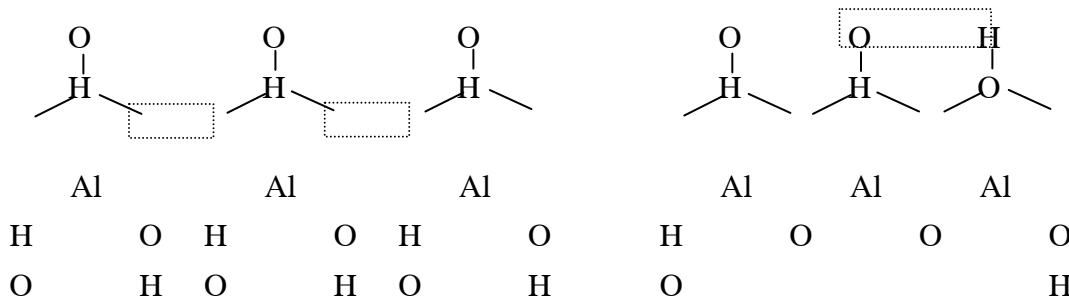


- Phần chủ yếu Al₂O₃ được dùng để luyện nhôm, dùng làm vật liệu chịu lửa, Al₂O₃ tinh khiết còn được dùng làm xi măng trám răng (28,4% Al₂O₃).

2. Nhôm hydroxyd $Al(OH)_3$:

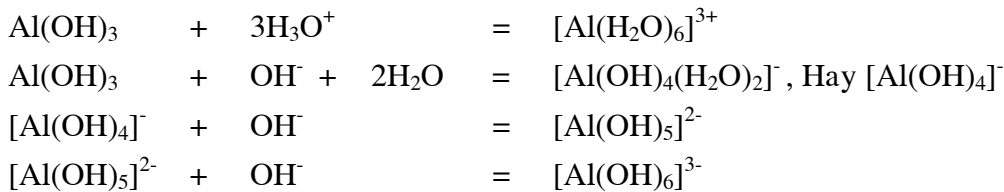
- $Al(OH)_3$ là một kết tủa nhầy màu trắng, thực tế không tan trong nước, không có kiến trúc tinh thể.

Kết tủa này chứa nhiều nước, để lâu nó mất nước dần và khi sấy khô rồi nung đến mất nước hoàn toàn, nó biến thành oxyd. Ngoài sự mất nước kết tinh, kết tủa đó còn mất nước do sự ngưng tụ những phân tử $Al(OH)_3$.



Sự ngưng tụ giữa các nhóm $-OH$ tiếp tục làm mất nước cho đến khi chỉ còn oxyd nên kết tủa nhầy của $Al(OH)_3$ là hydrat của oxyd có thành phần biến đổi từ $Al_2O_3.nH_2O$ ($n > 3$), qua $Al_2O_3.3H_2O$, $Al_2O_3.H_2O$ ($AlOOH$) đến Al_2O_3 .

- $Al(OH)_3$ là chất lưỡng tính điển hình, khi mới kết tủa nó dễ tan trong các dung dịch acid và baz :



Muối khan thu được khi làm bay hơi dung dịch natrihydroxyd aluminat là $NaAlO_2$ (muối của acid meta aluminic $HAIO_2$ hay $AlOOH$).

Tính acid của $Al(OH)_3$ rất yếu nên muối aluminat bị thủy phân mạnh trong dung dịch đậm đặc và bị thủy phân hoàn toàn trong dung dịch loãng cho kết tủa hydroxyd và môi trường kiềm, nên khi pha loãng dung dịch aluminat hay sục khí CO_2 vào dung dịch đó, $Al(OH)_3$ sẽ kết tủa.

- Điều chế bằng cách cho dung dịch kiềm hay nước amoniac tác dụng với dung dịch muối nhôm.



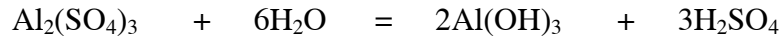
3. Nhôm sulfat và phèn nhôm:

a. Nhôm sulfat

Nhôm sulfat khan là chất bột màu trắng, bị phân hủy ở $t^0 > 770^0C$. Từ dung dịch nước, nó kết tinh ở dạng hydrat $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ là những tinh thể đơn tà

trong suốt (phèn đơn). Khí sấy trong chân không ở 50°C mất bớt nước chuyển thành hydrat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ và khi đun nóng đến 340°C, mất nước hoàn toàn biến thành muối khan.

Nhôm sulfat tan trong nước có phát nhiệt và dung dịch có phản ứng acid do thủy phân.



$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dễ kết hợp với sulfat kim loại kiềm tạo muối kép $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (phèn nhôm).

- Công nghiệp điều chế $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ bằng cách đun nóng bauxit với H_2SO_4 đặc



lọc, cô lại trong môi trường trung tính sẽ được sulfat hydrat là phèn đơn.

b. Phèn nhôm

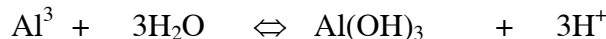
Phèn là một loại muối kép có công thức $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{E}(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

M: Na, K, Rb, Cs, NH_4 , Te

E: Al, Cr, Fe, Ga, In, Te, Co

Chúng đồng hình với nhau và tạo nên những tinh thể bất diện đẹp không màu hay có màu.

Phèn nhôm kali $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ là tinh thể bất diện không màu, có vị hơi chua và chất, tan trong nước có thu nhiệt và khi tan dễ bị thủy phân cho kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Phèn nhôm được dùng để đánh bóng trong nước, làm chất cầm màu trong việc nhuộm vải, dùng để thuộc da, hồ giấy.

Trong công nghiệp, điều chế phèn nhôm từ đất sét: Nung đất sét để khử nước rồi cho tác dụng với H_2SO_4 đặc và nóng, tách dung dịch ra, thêm K_2SO_4 vào dung dịch rồi cho bay hơi và để nguội thì có phèn kết tinh lại.

CHƯƠNG V: CÁC NGUYÊN TỐ PHÂN NHÓM IV_A

I. NHẬN XÉT CHUNG

Nhóm IV_A gồm các nguyên tố : Carbon (C), Silic (Si, Germani (Ge), thiếc (Sn), chì (Pb). Quan trọng nhất là C và Si vì C là nguyên tố cơ sở trong lĩnh vực sinh vật và Si là nguyên tố cơ sở trong lĩnh vực khoáng vật.

- Một vài tính chất của các nguyên tố phân nhóm IV_A.

	C	Si	Ge	Sn	Pb
* Z	6	14	32	50	82
* Cấu hình e	[He]2s ² 2	[Ne]3s ² 3	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6
* R nguyên tử (kl)	p ²	p ²	4p ²	5p ²	s ² 6p ²
(A ⁰)	0,77	1,34	1,39	1,58	1,75
R cộng hoá trị (A ⁰)	0,77	1,17	1,22	1,40	1,46
R ion M ²⁺	-	-	0,65	1,02	1,26
R ion M ⁴⁺	-	0,34	0,44	0,67	0,76
* E ion hoá I	259,6	188,0	182,0	169,3	171,0
(kcal/ntg)	562,2	379,6	367,4	337,4	346,0
E ion hoá II	1104,0	717,7	789,0	703,2	376,4
(kcal/ntg)	1487,0	1041,0	1050,0	939,1	975,9
E ion hoá III	2,5	1,8	1,8	1,8	1,8
(kcal/ntg)	-	-	0,05	-0,136	-0,126
E ion hoá IV	3,52 ^(kc)	2,42	5,32	7,30(Sn tg)	11,34
(kcal/ntg)	3750	1415	937	232	327
* Độ âm điện	-	3250	2850	2620	1745
φE ⁴⁺ /E(V)					
khối lượng riêng(g/cm ³)					
T ⁰ _{nc} (°C)					
T ⁰ _s (0°C)					

- Cấu hình e hoá trị ns²np² :

Do tổng năng lượng ion hoá khá lớn nên chúng khó mất 4e hoá trị để tạo M⁴⁺. Mặt khác, độ âm điện và ái lực điện tử cũng chưa đủ lớn nên chúng không thể kết hợp thêm 4e tạo M⁴⁻.

Muốn đạt cấu hình e bền, những nguyên tử nguyên tố IV^A tạo nên những cặp e chung của liên kết cộng hoá trị và trong các hợp chất, chúng có những mức oxy hoá -4,+2,+4.

Trong các mức oxy hoá dương đặc trưng, khuynh hướng cho mức +4 giảm xuống và khuynh hướng cho mức +2 tăng từ C đến Pb.

Năng lượng của liên kết E-X thường giảm xuống theo trật tự Si-X, GeX, SnX, Pb-X (X: halogen). Còn từ C đến Si, E_{E-X} trong nhiều trường hợp (X=F, Cl, O...) lại tăng lên mặc dù Si có bán kính nguyên tử lớn hơn C, sở dĩ vậy vì những nguyên tố Si, Ge, Sn ở trạng thái lai hoá sp² có khả năng tạo liên kết π cho kiểu p→d giữa cặp e tự do của những nguyên tử F,Cl,O... với orbital d trống của những nguyên tử Si, Ge, Sn trong khi C không có orbital d nên không có khả năng đó. Tuy nhiên C có khả năng tạo thành liên kết π kiểu p-p (CH₂=CH₂, CH≡CH) mà những nguyên tố kia không có.

Năng lượng trung bình của một số liên kết (kcal/ntg)

Nguyên tố	H	C	F	Cl	Br	I	O
C	99	83	116	79	66	57	82
Si	76	69	120	86	69	51	88
Ge	74	71	-	85	68	50	-
Sn	71	68	-	82	65	47	-

- Đặc điểm nổi bật của các nguyên tố IV_A là khả năng tạo thành mạch dài của cùng các nguyên tố đó. Khuynh hướng này giảm xuống từ C đến Pb:

* C là nguyên tố duy nhất có thể tạo nên những mạch C-C dài hàng trăm nguyên tử.

* Mạch Si-Si ngắn hơn rất nhiều và có trong dãy hợp chất Si_nH_{2n+1}, Si_nX_{2n+1} (X: F, Cl)

* Ge chỉ tạo nên những hydrua có liên kết Ge-Ge

* Sn không tạo nên hydrua và halogenua nhưng cho hợp chất polyme kiểu (R₂Sn)_n có mạch vòng hay mạch thẳng (R: gốc hữu cơ)

* Pb không có hợp chất có liên kết Pb-Pb nhưng trong hợp kim Na₄Pb₄ và Na₄Pb₉ có những anion gồm nhiều nguyên tử Pb.

Sự giảm khả năng tạo mạch này có thể được giải thích một phần bằng sự giảm độ bền của liên kết E-E từ C đến Pb

Liên kết	C-C	Si-Si	Ge-Ge	Sn-Sn
E _{lk} (kcal/ntg)	83	52	40	37

Nhờ khả năng tạo liên kết C-C, C-H và liên kết π kiểu p-p với các nguyên tử C, N, O nên C có khả năng tạo rất nhiều hợp chất hữu cơ.

- Trong các hợp chất, số phối trí của các nguyên tố IV_A tăng lên từ C đến Pb. Điều này được giải thích bằng sự tăng số orbital nguyên tử tham gia lai hóa từ sp^2 đến sp^3d^2 , $sp^3d^2f^2$

VD:

CF_4 - SiF_6^{2-} - GeT_6^{2-} + SnF_8^{4-} PbF_8^{4-} : số phối trí tăng từ 4 ở C đến 8 ở Sn và Pb.

- Sự biến đổi tính chất trong các nguyên tố IV_A không xảy ra đột ngột mà tuần tự

* C là nguyên tố không kim loại điển hình

* Sn, Pb là kim loại điển hình

* Si, Ge là nguyên tố trung gian. Về mặt hóa học, Si là nguyên tố phi kim nhưng về mặt lý học lại là nguyên tố nửa kim loại, Ge về cả hai mặt lý hoá đều là nguyên tố nửa kim loại.

II. CARBON

A. ĐƠN CHẤT

1. Tính chất:

a. Lý tính

Tương ứng với các trạng thái lai hóa khác nhau, C ở các dạng thù hình khác nhau: sp^3 : kim cương; sp^2 : graphit; sp: carbin.

- Kim cương: tinh thể kim cương thuộc hệ lập phương, mỗi nguyên tử C ở trạng thái lai hoá sp^3 liên kết cộng hoá trị với 4 nguyên tử C bao quanh theo kiểu hình tứ diện đều khoảng cách giữa các nguyên tử C là 1,545 Å. Mạng lưới hình thể kim cương là kiểu mạng lưới nguyên tử điển hình. Toàn bộ tinh thể có kiến trúc rất đều đặn nên thực tế tinh thể là một phân tử khổng lồ.

Nhờ kiến trúc như vậy, kim cương có tỷ khối lớn ($d=3,51$), cứng nhất trong tất cả các chất, T^0_{nc} , T^0_s rất cao. Kim cương không dẫn điện và tất cả e đều được bền vững trong liên kết C-C.

Tinh thể trong suốt, không màu và có chỉ số khúc xạ rất lớn nên trông lấp lánh và đẹp (khi chứa tạp chất tinh thể trở nên có màu và đục)

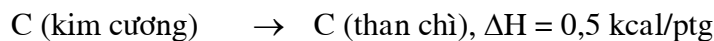
- Tuy nhiên kim cương lại giòn, có thể nghiền trong cối sắt thành bột.

- Thanh chì (graphit): có kiến trúc lớp, mỗi nguyên tử C ở trạng thái lai hoá sp^2 liên kết cộng hoá trị với 3 nguyên tử C bao quanh cùng nằm trong một lớp tạo thành 6 cạnh, những vòng này liên kết với nhau thành lớp vô tận. Sau khi tạo thành

liên kết, mỗi nguyên tử C còn 1e trên orbital 2p chưa lai hoá sẽ tạo nên liên kết π với một trong 3 nguyên tử C bao quanh, liên kết π trong than chì là không định chỗ trong toàn lớp tinh thể $d_{c-c} = 1,415 \text{ \AA}$. Vì vậy than chì khác kim cương ở chỗ: có màu xám, có ánh kim, dẫn nhiệt và dẫn điện.

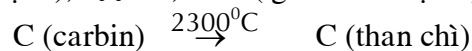
Khoảng cách giữa các lớp là $3,35 \text{ \AA}$ (bằng tổng bán kính Vander Waals của 2 nguyên tử C) nên các lớp trong than chì liên kết với nhau bằng lực Vandenwaals, vì vậy, than chì rất mềm, sờ vào thấy trơn, dễ tách thành lớp.

Than chì có tỷ khối bé hơn kim cương ($d=2,32$) nên muốn chuyển than chì sang kim cương thì cần áp suất cao.



Than chì bền hơn kim cương. Quá trình chuyển kim cương qua than chì xảy ra rất chậm ở t^0 thường nên kim cương có thể tồn tại lâu dài ở điều kiện thường. Khi đun nóng ở 1500^0C trong điều kiện không có không khí thì kim cương sẽ biến thành than chì.

- Carbin: người ta tổng hợp được một dạng tinh thể nữa của carbon là carbin, đó là một chất bột màu đen chứa 99% C. Tinh thể thuộc hệ lục phương cấu tạo từ những mạch thẳng $C\alpha$, trong đó mỗi nguyên tử C tạo thành hai liên kết σ và π . $d_{c-c}=1,28 \text{ \AA}$ (trong mạch), $d_{c-c} = 2,95 \text{ \AA}$ (giữa các mạch). Carbin là chất bán dẫn.



- Carbon vô định hình: gồm có than gỗ, than cốc, mồ hóng, ... thực tế là những dạng vi tinh thể của than chì. Tính chất vật lý của các dạng than trên phụ thuộc vào nguyên liệu dùng để điều chế và phương pháp điều chế ở t^0 rất cao, các dạng vô định hình của C đều chuyển thành than chì. Tính chất đặc biệt nhất của than vô định hình là khả năng hấp phụ.

- C vô định hình không có mùi vị, khó nóng chảy ($3500-3700^0$), khó bay hơi, không tan trong các dung môi thông thường nhưng tan trong nhiều kim loại nóng chảy như Fe, Co, Ni, Cr họ Pt và kết tinh dưới dạng than chì khi để nguội các dung dịch ấy.

b. Hoá tính

Ở t^0 thường, C rất trơ về mặt hóa học còn ở t^0 cao, nó tác dụng trực tiếp với nhiều kim loại và không kim loại. C vô định hình hoạt động hơn C tinh thể, trong C tinh thể thì than chì hoạt động hơn kim cương.

C thể hiện tính khử, tính oxy hoá của C thể hiện rất yếu.

- Tác dụng với các nguyên tố:

* Với Oxy: khi cháy trong không khí, C tương tác với oxy theo phản ứng:



Phản ứng này tỏa nhiệt nên than được dùng làm chất đốt. Ngoài khí CO₂, trong sản phẩm còn có một lượng khí CO và lượng này càng tăng thì t⁰ càng cao vì ở t⁰ cao, C đã khử CO₂.



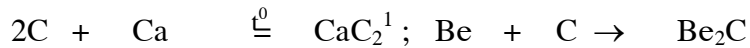
* Phản ứng này thu nhiệt, t⁰ tăng làm cân bằng chỉ dịch sang phải nên ở t⁰ càng cao, tỷ lệ CO trong hỗn hợp sản phẩm càng lớn. T⁰ < 500⁰C: sản phẩm phản ứng hầu như là CO₂ và trên 900⁰C chỉ là CO.

Vì lý do đó, người ta cho rằng phản ứng cháy của C trong không khí còn có phản ứng phụ: $2C + O_2 = 2CO$, $\Delta H = 26,4 \text{ kcal/mol}$.

Với S: hơi S tương tác với than đốt nóng tạo carbon disulfur CS₂

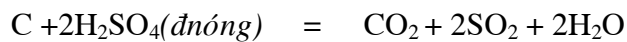


CS₂ là một chất lỏng không màu được dùng làm dung môi tốt cho nhiều đơn chất và hợp chất. Với kim loại: ở t⁰ rất cao, C tác dụng với kim loại tạo carbua kim loại là những chất tinh thể thường khó nóng chảy, không bay hơi, không tan trong bất kỳ dung môi nào.

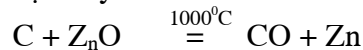


* Với hydro: ở điều kiện hồ quang điện, C tác dụng với H₂ tạo hydro carbon CH₄, C₂H₂, C₂H₄...

* Với hợp chất: C thể hiện tính khử, ở T⁰ cao, nó khử được hợp chất như nước, clorat, acidnitric, acid sulfuric đặc tạo CO₂, CO.



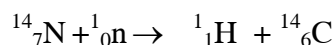
Đặc biệt, C khử được oxyd của nhiều kim loại giải phóng kim loại tự do.



2. Trạng thái tự nhiên:

- Hàm lượng C trong vỏ quả đất = 0,14% tổng số nguyên tử, tuy không phải là nguyên tố phổ biến nhưng nó có vai trò quan trọng vì hợp chất của C là cơ sở của mọi sinh vật. Nó có ở trạng thái tự do như kim cương, than chì, than đá, than gỗ... Một lượng lớn C nằm trong hai khoáng vật là canxit (CaCO₃) và dolomit (CaCO₃.MgCO₃), dầu mỏ cũng là hợp chất chứa C.

- Đồng vị bền ¹²C=98,89% , ¹³C=1,11% ; đồng vị phóng xạ ¹⁴C



3. Ứng dụng:

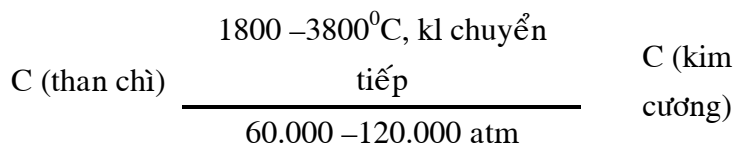
-Kim cương dùng làm đồ trang sức. Trong công nghiệp do có tính cứng đặc biệt, nó được dùng làm mũi khoan, lưỡi dao cắt thủy tinh, kim loại...

- Than chì dùng để chế tạo điện cực, hỗn hợp than chì và đất sét dùng làm lõi bút chì.
- Than cốc dùng luyện kim khi luyện kim loại từ quặng.
- Than gỗ dùng trong kỹ nghệ luyện kim màu, dùng cho các lò rèn, dùng để chế thuốc súng đen. Vì có khả năng hấp thụ nên còn được dùng để tẩy màu, tẩy mùi, làm mất nạt phòng chống hơi độc.
- Mồ hóng dùng chế mực tàu, mực in, làm chất độn trong kỹ nghệ gia công cao su đen.

4. Điều chế:

Tất cả kim cương, than chì thường được khai thác trong tự nhiên.

- Điều chế kim cương từ than chì



- Than chì được điều chế bằng cách kết tinh C vô định hình ở t° cao.
- Than gỗ được tạo nên khí đốt cháy gỗ trong điều kiện thiếu không khí.
- Than muội thu được khi nhiệt phân một số hợp chất hữu cơ dễ bay hơi trong pha khí hay khí đốt cháy không hoàn toàn nhựa hắc ín, naphthalen, sản phẩm dầu mỏ.
- Than cốc được điều chế khi chưng khô than đá.

B. HỢP CHẤT

1. Carbon monooxyd (CO):

- Cấu hình $e^{-} (\sigma_s^{lk})^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x^{lk})^2 (\pi_y^{lk})^2 (\sigma_z^{lk})^2$

Phân tử CO cũng như phân tử N_2 đồng e với nó có liên kết ba. Hai trong ba liên kết được tạo thành nhờ sự ghép đôi e, còn liên kết thứ ba được tạo thành theo cơ chế cho nhận (nhờ orbital trống 2p của C và cặp e tự do của O).

- Cấu tạo: $:C \equiv O:$

Phân tử CO có năng lượng liên kết lớn (255,8 kcal/mol), độ dài liên kết nhỏ ($1,128\text{A}^0$) và momen lưỡng cực không lớn ($\mu = 0,118 \text{ D}$)

a. Tính chất

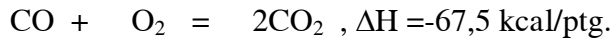
CO có khối lượng phân tử, tổng số e và cấu tạo phân tử giống N_2 nên có một số tính chất lý hoá giống N_2 .

- Lý tính: CO cũng là một khí không màu, không mùi, khó hóa lỏng, khó hoá rắn ($t_{nc}^0 = -204^0C$, $T_s^0 = -191,5^0C$), ít tan trong nước, rất bền với nhiệt (ở 6000^0C vẫn chưa phân hủy). CO là một khí độc.

- Hoá tính: giống N_2 , CO kém hoạt động ở t^0 thường nhưng ở t^0 cao, khả năng khử tăng lên mạnh.

+ Tính khử:

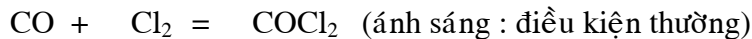
* Với Oxy: ở 700^0C , CO cháy trong không khí với ngọn lửa màu xanh và phát ra nhiều nhiệt nên CO được dùng làm nhiên liệu để đốt lò, chạy động cơ nổ.



* Với S : khi đốt nóng, CO bị S oxy hoá:

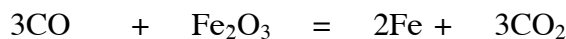


* Với Cl_2 : khí chiếu sáng hay có mặt chất xúc tác như than hoạt tính thì CO tác dụng với Cl_2 tạo photghen:

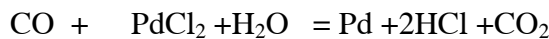


Photghen dễ điều chế lại hết sức độc và nặng hơn không khí nên được dùng làm bom hơi ngạt trong chiến tranh thế giới thứ nhất.

* CO có thể khử được oxyd của nhiều kim loại:

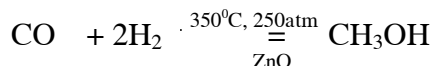
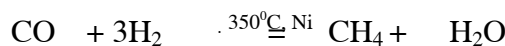


* Trong dung dịch có khử muối kim loại quý như vàng, Pt, Pd đến kim loại tự do.

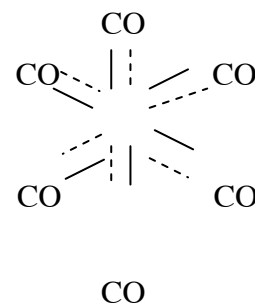
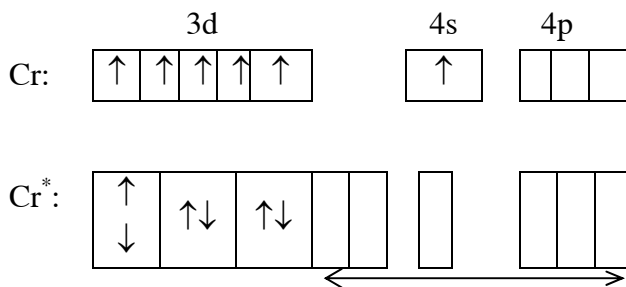


+ Tính oxy hóa: khi tương tác với hydro, CO thể hiện tính oxy hóa tạo nên các sản phẩm khác nhau tùy theo điều kiện khác nhau.

VD:



+ Tính kết hợp: do trong phân tử còn có hai cặp e tự do nên CO kết hợp được với nhiều nguyên tố chuyển tiếp đến tạo thành phức chất (phức carbonyl) trong đó CO đóng vai trò phối tử.

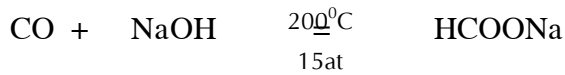


Tạo liên kết với các cặp e của CO



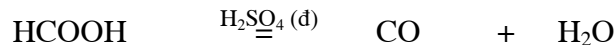
COHb là hợp chất bền làm cho Hb không được nhiệm vụ của chất tải oxy từ phổi đến các mao quản của các cơ quan động vật nên CO là một khí độc.

+ CO không tương tác với nước và kiềm ở t⁰ thường nhưng ở t⁰ cao và áp suất cao, tương tác đó xảy ra:



b. Điều chế

- Trong phòng thí nghiệm: cho H₂SO₄ đặc vào HCOOH lỏng và đun nóng



Hay cho HCOOH tác dụng với acid Clo sulfenic ở t⁰ thường



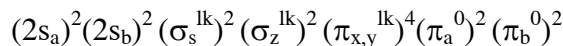
- Trong công nghiệp: CO được sản xuất dưới dạng khí lò gaz, khí than, khí hỗn hợp.

Ví dụ:

Khí lò gaz : 25% CO, 70% N₂, 4% CO₂ (% về thể tích) : đốt cháy không hoàn toàn than trong lò gaz.

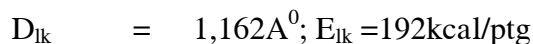
2. Carbon di oxud CO₂:

- Với 16 e⁻ hóa trị ứng với cấu hình 2s²2p² của C và 2s²2p⁴ của O, phân tử CO₂ ở trạng thái cơ bản có cấu hình e⁻:



→ Phân tử CO₂ có hai liên kết σ và 2 liên kết π

- Phân tử có cấu tạo đường thẳng O=C=O, μ = 0

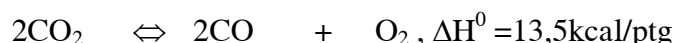


a. Lý tính

- CO₂ là chất khí không màu, có mùi và vị hơi chua, nặng hơn không khí.

- Tan vừa phải trong nước, dễ hóa lỏng, dễ hoá rắn : t⁰_{nc} = - 57⁰C ở 5atm, ở áp suất 60atm và t⁰ thường, nó biến thành chất lỏng không màu và linh động. Khi được làm lạnh đột ngột, nó biến thành khối rắn màu trắng giống như tuyết gọi là tuyết carbonic (nước đá khô).

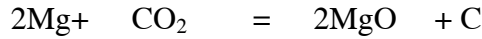
- Rất bền nhiệt: ở 1500⁰C chỉ mới phân hủy thành CO và O₂ với tỷ lệ 1,5% và ở 2000⁰C : 75%



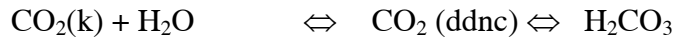
b. Hoá tính

- CO₂ khá bền về mặt hóa học, không duy trì sự cháy và sự sống, tuy không độc nhưng với nồng độ CO₂ trong không khí >3-10% thì trung ương thần kinh bị rối loạn, mất trí, ngừng thở (ứng dụng bảo quản thực phẩm)

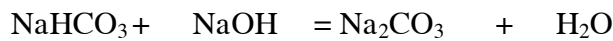
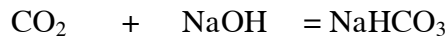
Với những kim loại có ái lực lớn đối với oxy thì vẫn tiếp tục cháy trong CO



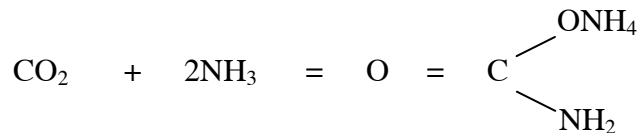
- Khí CO₂ tan tương đối nhiều trong nước (1,7L CO₂/LH₂O); khi tan trong nước, phần lớn CO₂ ở dưới dạng được hydrat hoá và một phần tương tác với nước tạo acid carbonic.



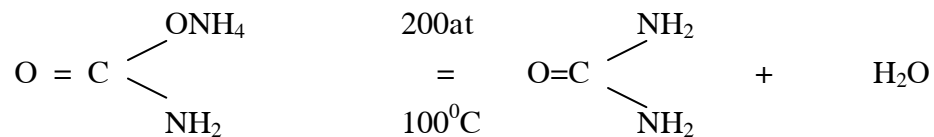
* CO₂ bị dung dịch kiềm hấp thụ rất mạnh để tạo muối



* Ở điều kiện thường, CO₂ có thể kết hợp với khí NH₃ khô tạo amoni carbamat



Amoni carbamat khi được đun nóng đến 100⁰C dưới áp suất 200 at sẽ mất nước biến thành uré:



c. Trạng thái tự nhiên - Ứng dụng- Điều chế

- Trạng thái tự nhiên: trong khí quyển của quả đất, CO₂ chiếm 0,03% (về thể tích). Khí CO₂ sinh ra trong quá trình hô hấp của sinh vật và quá trình thối rữa của xác sinh vật.

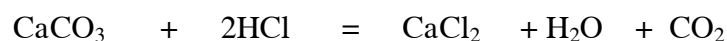
- Ứng dụng: CO₂ dùng để điều chế uré, sản xuất soda và một số muối cacbonat, axit salysilic, trong công nghiệp thực phẩm, CO₂ dùng để chế các loại nước giải khát; Có nhiệt dung lớn và ít hấp thụ neutron nên được dùng để làm nguội một số lò phản ứng hạt nhân.

- Điều chế:

* Trong công nghiệp: đốt cháy hoàn toàn than cốc trong O₂ hay không khí. Là sản phẩm phụ của quá trình nung vôi và quá trình lên men rượu của đường glucoza.

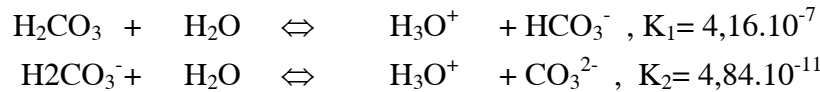


* Trong phòng thí nghiệm: cho đá vôi tác dụng với HCl trong bình kín

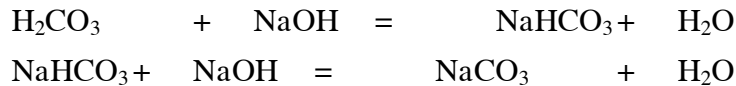


3. Acid carbonic:

- Acid không bền, không thể tách ra ở điều kiện thường.
- Là acid yếu, trong nước phân ly theo 2 nấc



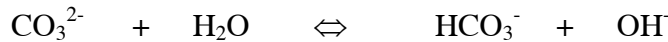
→ Phản ứng được với những baz mạnh. Khi đó, nó cho hai loại muối: hydro carbonat và cacbonat



4. Muối carbonat:

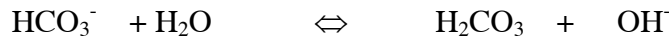
- Các anion HCO_3^- , CO_3^{2-} không màu nên các muối hydro carbonat và carbonat của cation không màu đều không màu.

- Trong các muối carbonat, chỉ có carbonat kim loại kiềm và ainoni là dễ tan. Dung dịch muối tan cho môi trường kiềm vì muối bị thủy phân:

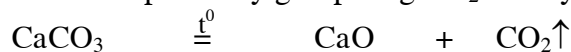


Muối hydro carbonat dễ tan hơn so với carbonat. Tất cả các muối hydro carbonat của kim loại kiềm, kiềm thổ và một vài kim loại hoá trị 3 đều tan nhiều trong nước trừ NaHCO_3 hơi ít tan.

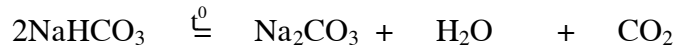
Ở nhiệt độ thường, HCO_3^- bị thủy phân không đáng kể, khi đun nóng độ thủy phân tăng rõ rệt cho môi trường gần trung tính: (acid yếu)



- Khi bị nung nóng, trừ carbonat kim loại kiềm (nóng chảy mà không phân hủy) các carbonat khác phân hủy giải phóng CO_2 và oxyd kim loại



Muối hydro carbonat của kim loại kiềm khi nung nóng dễ chuyển sang carbonat :



- Ứng dụng: các carbonat thiên nhiên của calci, Magie và một số kim loại khác được dùng để điều chế khí CO_2 và các oxyd kim loại.

CaCO_3 và MgCO_3 được dùng nhiều trong kỹ nghệ silicat và trong luyện kim...

III. SILIC

A. ĐƠN CHẤT

1. Lý tính:

- Sự tồn tại dưới hai dạng thù hình: Si tinh thể và Si vô định hình

- * Si vô định hình là chất bột màu hung xám
- * Si tinh thể có kiến trúc lập phương giống kim cương.

Trong mạng lưới tinh thể, mỗi nguyên tử Si liên kết công hoá trị với 4 nguyên tử Sibao quanh kiểu hình tứ diện đều (sp^3)

$$d_{Si-Si} = 2,34 \text{ \AA}$$

Si tinh thể rất cứng, khó nóng chảy và khó bay hơi ($t_{nc}^0 = 1475^{\circ}\text{C}$; $t_s^0 = 3250^{\circ}\text{C}$)

Si là chất bán dẫn, có ánh kim, màu xám.

Silic không tan trong các dung môi mà chỉ tan trong một số kim loại nóng chảy như: Ag, Al, Zn. Khi để nguội những dung dịch đó, Si sẽ kết tinh (ứng dụng để điều chế Si tinh thể).

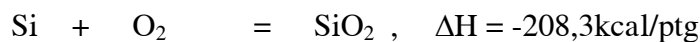
2. Hoá tính:

Ở điều kiện thường, Si khá trơ về mặt hoá học vì mạng tinh thể rất bền. Si vô định hình hoạt động hơn Si tinh thể .

a. Tính khử

+ Với đơn chất:

- Với oxy: Si cháy trong oxy, phản ứng phát ra nhiều nhiệt



- Với halogen:

* F_2 tương tác với Si ở t^0 thường tạo SiF_4

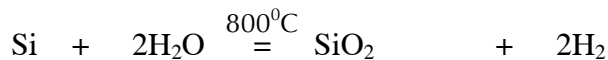
* Với Br_2, Cl_2 : ở 500^0 tạo $\text{SiCl}_4, \text{SiBr}_4$



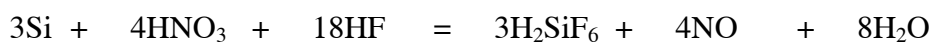
- Với S, N_2 , C: Si tương tác ở nhiệt độ cao tạo $\text{SiS}_2, \text{Si}_3\text{N}_4, \text{SiC}$.

+ Với hợp chất:

- Với H_2O : ở t^0 thường, Si không tương tác với H_2O nhưng ở t^0 cao có xảy ra phản ứng:



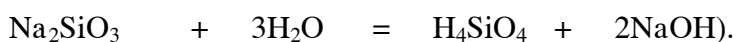
- Với acid: ở điều kiện thường Si bền đối với acid và chỉ tan trong hỗn hợp $\text{HF} + \text{HNO}_3$



- Với kiềm: Si tương tác mãnh liệt với dung dịch kiềm giải phóng H_2

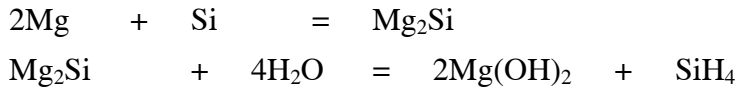


(Na_2SiO_3 dễ bị phân hủy trong nước



b. Tính oxy hóa

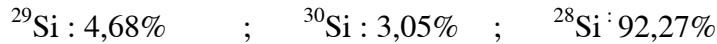
- Với kim loại: Be, Mg, Cr, Sr, Ba, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pt ở 800-900⁰C, Si tương tác với kim loại tạo silixua



3. Trạng thái tự nhiên- Ứng dụng- Điều chế:

a. Trạng thái tự nhiên

- Si thiên nhiên gồm 3 đồng vị bền:



- Chiếm 16,7% tổng nguyên tử trong vỏ quả đất.

- Ở dạng khoáng, đất sét, cao lanh, oxid (cát, thạch anh)

Ví dụ: Kaolin : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

b. Ứng dụng

- Si có vai trò quan trọng đối với thế giới vô cơ, được dùng chủ yếu trong các hợp kim: Fero-Silic...

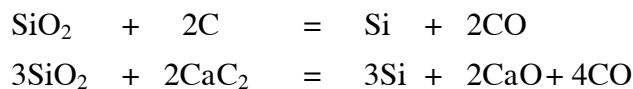
- Si nguyên chất được dùng làm chất bán dẫn trong kỹ thuật điện tử.

- Từ Si chế tạo ra pin mặt trời có khả năng chuyển năng lượng mặt trời thành điện năng và cung cấp cấp điện cho các thiết bị vô tuyến điện và viễn thông trong các con tàu vũ trụ.

c. Điều chế

- Trong công nghiệp :

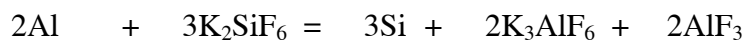
* Si kỹ thuật với độ tinh khiết 95-98%, được điều chế ở dạng khối lớn khi dùng than cốc hay CaC_2 khử thạch anh trong lò điện ở t⁰ cao:



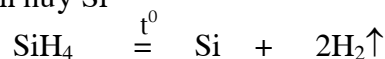
* Dùng hơi kẽm khử SiCl_4



* Dùng Al khử K_2SiF_6 :



* Dùng nhiệt phân hủy Si

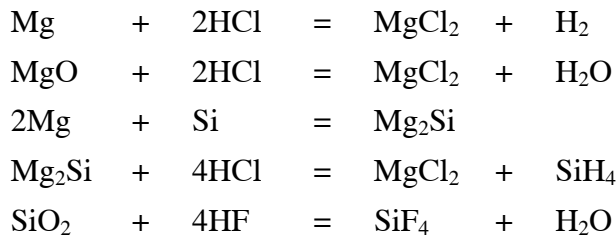


- Trong phòng thí nghiệm:

* Đốt cháy hỗn hợp gồm bột Mg và cát nghiền mịn



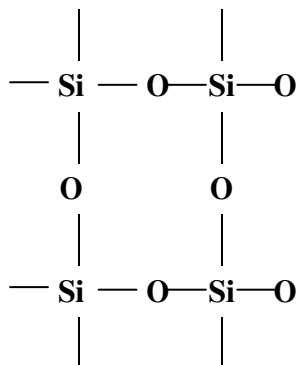
Cho hỗn hợp sản phẩm tác dụng với HCl và dung dịch HF; MgO và SiO₂ dư sẽ tan còn Si ở dạng bột vô định hình



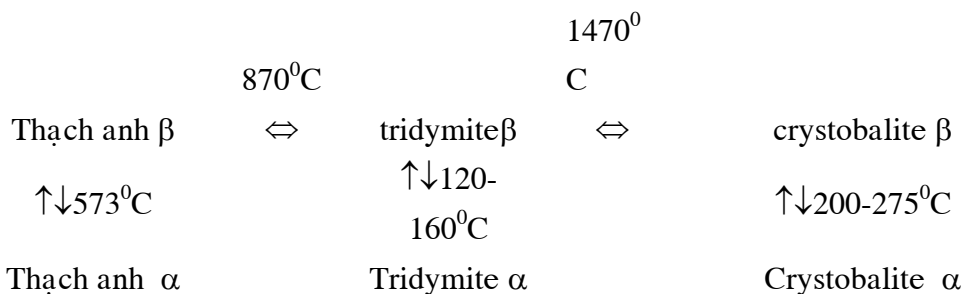
B. HỢP CHẤT

1. Silic dioxyd SiO₂:

- SiO₂ là hợp chất polyme (SiO₂)_n, không tồn tại từng phân tử riêng rẽ mà ở dưới dạng tinh thể (1 phân tử khổng lồ).



- Ở điều kiện thường SiO₂ tồn tại ở ba dạng thù hình: thạch anh, tridymite và crsytobalite; mỗi dạng thù hình lại có dạng α bền ở t⁰ thấp và dạng β bền ở nhiệt độ cao.



Tinh thể bao gồm những nhóm tứ diện SiO₄ nối với nhau qua nguyên tử O chung. Trong tứ diện SiO₄, Si nằm ở trung tâm tứ diện, liên kết cộng hoá trị với 4 nguyên tử O ở đỉnh của tứ diện. Như vậy, mỗi nguyên tử O liên kết với 2 nguyên tử Si ở hai tứ diện cạnh nhau và trung bình cứ trên một nguyên tử Si có 2O) nên công thức là SiO₂.

Vì vậy SiO₂ ở dạng polyme có cấu trúc ba chiều.

Ba dạng thu hình của SiO₂ có các sắp xếp khác nhau của các nhóm tứ diện SiO₄ trong tinh thể.

- Thạch anh có kiến trúc tinh thể lục phương.
- Tridymite có kiến trúc tinh thể lục phương.
- Crystobalite có kiến trúc lập phương.

Sự khác nhau giữa dạng α và dạng β của mỗi dạng thù hình là do sự quay ít của các tứ diện đối với nhau nhưng cách sắp xếp chung của tứ diện đó không biến đổi. Trường hợp này không đòi hỏi phải phá vỡ liên kết còn trường hợp biến đổi từ dạng thù hình này sang dạng thù hình khác đòi hỏi phải phá vỡ và xây dựng lại tất cả các liên kết nên đòi hỏi năng lượng hoạt động hoá cao nên thạch anh, tridymite và crystobalite tồn tại đồng thời trong tự nhiên mặc dù ở nhiệt độ thường chỉ có thạch anh α là bền nhất còn các dạng tinh thể khác chỉ là bền giả.

a. Lý tính

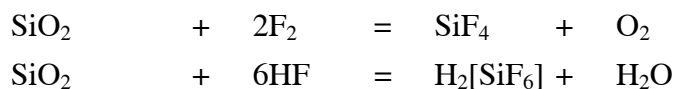
- $d_{\text{thạch anh}} = 2,65$; $d_{\text{tridymit}} = 2,3$; $d_{\text{crystobalit}} = 2,2$
- $t_{\text{nc thạch anh}}^0 = 1600 - 1670^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{ncrystobalit}}^0 = 1710^{\circ}\text{C}$
- $t_{\text{s SiO}_2}^0 = 2230^{\circ}\text{C}$

- Trong tự nhiên, thạch anh tinh khiết gồm những tinh thể trong suốt và không màu. Thạch anh có hoạt tính quang học và có tính áp điện.

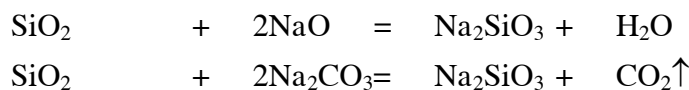
b. Hoá tính

Rất trơ về mặt hoá học: không tác dụng với O_2 , Cl_2 , Br_2 và các acid kể cả khi đun nóng.

- Chỉ tác dụng với F_2 và HF ở điều kiện thường



- Tan trong kiềm hay carbonat kiềm nóng chảy:



Những phản ứng này cũng xảy ra trong dung dịch khi đun sôi với SiO_2 ở dạng bột mịn.

c. Ứng dụng

- Dùng làm dụng cụ quang học (thấu kính, lăng kính...), vật liệu xây dựng (cát, xi măng), dùng trong công nghiệp thủy tinh, sứ.

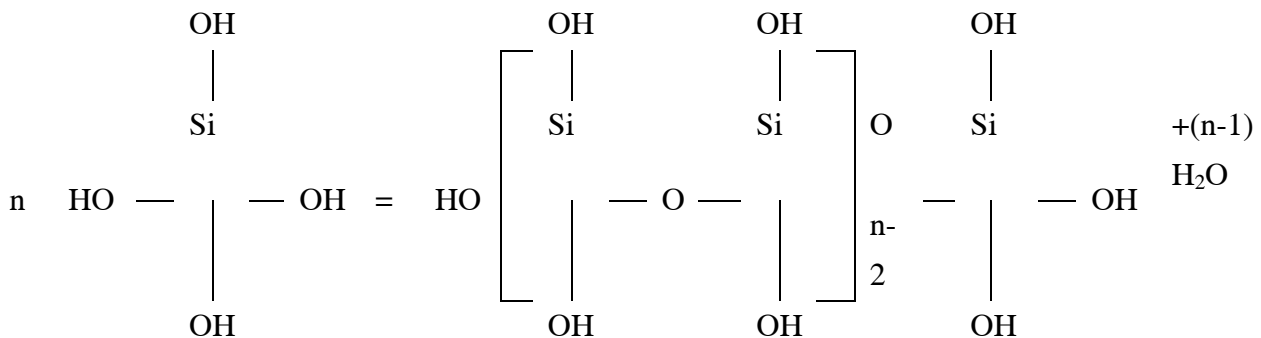
2. Acid silicic: H_4SiO_4

- Cấu tạo phân tử của acid silicic chưa được xác nhận.

Nó có thể ứng với hai công thức H_2SiO_4 (acid orto silicic) và H_2SiO_3 (acid meta silicic).

Thực tế, SiO_4^{4-} có rất phổ biến và trong mọi hợp chất của Si với oxy, Si luôn luôn có số phối trí +4 chứ không phải =3 nên công thức H_4SiO_4 được công nhận là đáng tin cậy hơn.

- Acid silicic có thể tồn tại dưới dạng đơn phân tử tự do H_4SiO_4 ở trong dung dịch nhưng những phân tử đó dễ ngưng tụ với nhau mất bớt nước tạo thành những hạt lớn hơn cho dung dịch keo.



Dung dịch keo của acid silicic là một chất lỏng đặc biệt trong suốt, dùng kính hiển vi cũng không thể phát hiện được hạt keo. Dung dịch keo chỉ tồn tại trong một thời gian nhất định vì ở trong đó phản ứng ngưng tụ vẫn tiếp diễn, những nhóm -OH nằm giữa các mạch có thể tương tác với nhau tạo nên những phân tử ba chiều lớn hơn, chứa ít nước hơn và có mạch nhánh. Khi kích thước của những hạt keo vượt một giới hạn nào đó, dung dịch keo đông tụ.

Tùy theo những điều kiện xảy ra trong quá trình đông tụ đó, acid silicic hoặc lắng xuống dưới dạng kết tủa thô, không tan, có công thức chung là $SiO_2 \cdot nH_2O$ hay đông lại thành khối giống như thạch gọi là gel. Quá trình ngưng tụ tiếp tục xảy ra cho đến khi tạo nên sản phẩm cuối cùng là SiO_2 vô định hình.

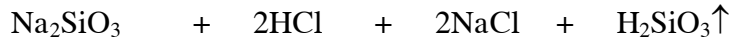
Sấy khô gel trong không khí, ta được một vật liệu xốp là silicagel có khả năng hấp thụ lớn.

- Acid silicic là acid rất yếu ($k_1 = 10^{-10}$) nên nó dễ dàng tạo nên khi cho muối natri silicat tác dụng với acid rất yếu như acid carbonic hay khi thủy phân những hợp chất của Si^{+4} như $SiCl_4$, SiH_4 .

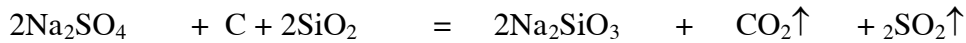
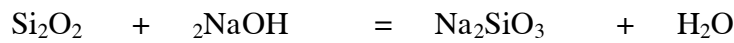
3. Silicat:

Trong số các silicat, chỉ có silicat kim loại kiềm là tan được. Silicat kim loại kiềm trong suốt như thủy tinh và không tan trong nước lạnh nhưng tan trong nước nóng nên gọi là thủy tinh tan. Dung dịch càng nhớt khi có nồng độ càng cao, dung dịch đậm đặc của xatri silicat được gọi là thủy tinh lỏng. Nó được dùng để tẩm vải và gỗ làm cho những vật liệu này không cháy, dùng làm hồ dán thủy tinh và đồ sứ.

- Trong dung dịch, silicat kim loại kiềm bị thủy phân cho phản ứng kiềm và bị các acid, dù là acid rất yếu phân hóa dễ dàng để cho acid silicic dưới dạng kết tủa.



Điều chế : Silicat kim loại kiềm được tạo nên khi nấu chảy thạch anh trong hydroxyd hay carbonat kim loại kiềm :



Silicat kim loại khác được tạo nên khi nấu chảy thạch anh với oxyd kim loại tương ứng.

Silicat tự nhiên là những vật liệu cơ sở của vỏ quả đất. Phần lớn là muối của axit silicic có chứa 2,3 kim loại (thường là kim loại hóa trị 3 như Al, Fe(III)).

Các silicat tự nhiên ứng với công thức $x\text{SiO}_2.y\text{X}_2\text{O}_3.z\text{H}_2\text{O}$ (x là kim loại hóa trị 3). Quan trọng nhất là aluminosilicat (x là Al) : chất cơ sở của mọi thứ sét ($2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$: kaolin).

CHƯƠNG VI : CÁC NGUYÊN TỐ PHÂN NHÓM V_A

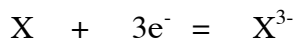
I. NHẬN XÉT CHUNG

Phân nhóm V_A gồm 5 nguyên tố : Nitrogen(N), Phosphor (P), Asen (As), Antimon (Sb) và Bismuth (Bi). Quan trọng nhất là Nitrogen rồi đến phosphor, cả 2 nguyên tố này rất quan trọng đối với sinh vật.

- Một số tính chất của các nguyên tố phân nhóm V_A:

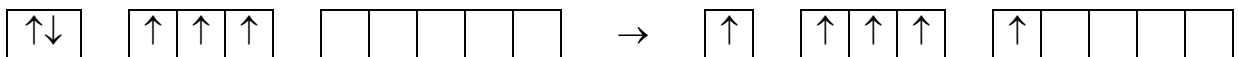
	N	P	As	Sb	Bi
Z	7	15	33	51	83
Cấu hình e	[He]2s ²	[He]3s ² 3p	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s
R _{ntử} (A ⁰)	p ³	3	4p ³	Sp ³	26p ³
R _{ion E³⁻} (A ⁰)	0,71	1,30	1,48	1,61	1,82
R _{ion E⁵⁺} (A ⁰)	1,48	1,86	1,92	2,08	2,13
E _{ion hóa I} (kcal/ntg)	0,15	0,35	0,47	0,62	0,74
E _{ion hóa II} (kcal/ntg)	335,1	254	226	199,2	168,1
E _{ion hóa III} (kcal/ntg)	682,8	453,2	466	380	384,7
Độ âm điện	1094	695,5	653	583	589,5
Khối lượng riêng (g/cm ³)	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
T _{nc} (°C)	(lỏng)	44,1	610	630,5	271,3
T _s (°C)	-209,9	(trắng)	814	1640	1540
	-195,5	275			
		(trắng)			

- Lớp e hóa trị : ns²np³, để đạt được cấu hình e bền của nguyên tử khí trơ, chúng có thể thu thêm 3e để cho ion X³⁻



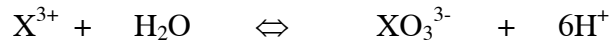
Tuy nhiên so với các nguyên tố phân nhóm VI_A và VII_A, khuynh hướng này thể hiện yếu và khó khăn hơn nhiều. Thực tế các ion X³⁻ chỉ thấy trong các hợp chất kim loại mạnh. Đối với các nguyên tố khác, N là những nguyên tố cùng nhóm tạo nên những cặp e và cho những hợp chất trong đó chúng có mức oxy hóa +3 hay -3 ; đôi e còn lại thường dùng để tạo liên kết cho nhận (liên kết phối trí) với những nguyên tố có độ âm điện lớn.

Các nguyên tố P, As, Sb, Bi có orbital d trống, nên có khả năng tạo nên 2 liên kết công hóa trị nữa. Vì vậy, mức oxy hóa cao nhất của những nguyên tố phân nhóm V_A là +5



ns	np	nd	ns	np	nd
----	----	----	----	----	----

Do năng lượng ion hóa cao, các nguyên tố V_A khó mất e biến thành cation X³⁺, X⁵⁺ chỉ Sb và Bi cho cation X³⁺, tuy nhiên các cation này có khuynh hướng thủy phân mạnh



- Giống nhóm IV_A, sự biến đổi tính chất của các nguyên tố trong nhóm V_A cũng xảy ra tuần tự từ N đến Bi : N và P là những nguyên tố phi kim loại điển hình, Bi là kim loại rõ rệt còn As và Sb ở dạng đơn chất và hợp chất đều có tính chất của kim loại vừa của không kim loại (chúng là nguyên tố nửa kim loại).

* Từ N → Bi : tính axit của các oxyd giảm xuống còn tính bazơ tăng lên.

* Từ N → Bi : độ bền của mức oxy hóa +3 tăng lên còn độ bền của mức oxy hóa +5 nói chung giảm xuống.

- Giống IV_A, N có khả năng tạo liên kết π_{p-p} (liên kết kép giống C còn P, As, Sb và Bi không có khả năng tạo liên kết π_{p-p} mà tạo liên kết π cho kiểu π_{p-d} nhờ orbital d trống của chúng. Vì vậy, Nitrogen tồn tại ở dạng phân tử N₂ với liên kết ba N≡N còn các nguyên tố khác ở dạng phân tử E₄ với những liên kết đơn E-E.

- Khả năng tạo mạng E-E không đặc trưng đối với N nhưng rất thường có ở các nguyên tố còn lại của nhóm dưới dạng đơn chất và hợp chất, khả năng đó giảm xuống nhanh từ P đến Sb. Điều này được giải thích dựa vào sự biến đổi độ bền của liên kết đơn : N-N = 38,4 ; P-P 51, 3 ; As-As 32,1 ; Sb-Sb 30,2 và Bi-Bi 25 kcal/ptg.

- Số phối trí của nguyên tố V_A tăng lên từ N → Bi.

Ví dụ : N tạo những hợp chất NCl₃, NF₃

P tạo những hợp chất PCl₅, PF₆⁻

Sb tạo những hợp chất Sb(OH)₆⁻

II. NITROGEN

A. ĐƠN CHẤT

Đơn chất Nitrogen tồn tại ở dạng phân tử 2 nguyên tử N₂

- Cấu hình e⁻ : N₂ : (σ_s^{lk})²(σ_s^{*})²(π_{px}^{lk})²(π_{py}^{lk})²(σ_z^{lk})²

- Cấu tạo : N≡N, E_{lk} = 225,8 kcal, d_{lk} = 1,095 Å⁰

Độ bội liên kết = 3 (lớn) nên phân tử đặc biệt bền vững, ở 300⁰C chỉ có 0,1% N₂ bị phân ly N₂ ⇌ 2N

1. Tính chất :

N₂ có tổng số e, khối lượng và cấu tạo phân tử giống CO nhưng CO là phân tử có cực còn N₂ không cực nên CO là chất cho e còn N₂ không có khả năng này.

a. Lý tính

Nitrogen là 1 khí không màu, không mùi, không vị, hơi nhẹ hơn không khí. Có T_{nc}^0 , T_s^0 rất thấp, rất ít tan trong nước và trong các dung môi hữu cơ. Ở trạng thái rắn, N_2 tồn tại dưới 2 dạng thù hình : lập phương, lục phương Nitrogen không duy trì sự cháy và sự sống.

b. Hóa tính

Vì phân tử N_2 rất bền vững nên N_2 kém hoạt động về mặt hóa học. Phản ứng N_2 thường chỉ xảy ra khi có sự bẽ gãy hay ít nhất làm yếu đi nối 3 trong phân tử bằng cách đốt nóng, bằng tác dụng của chất xúc tác, bằng phóng điện.

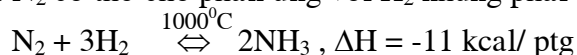
Nitrogen thường tham gia phản ứng với vai trò chất oxy hóa, chỉ khi tác dụng với Flor, oxy, nó mới thể hiện vai trò chất khử. Các mức oxy hóa của N là -3, 0, +1, +2, +3, +4, +5.

Ở t^0 thường, N_2 chỉ tương tác với Li tạo nitrua nhưng ở t^0 cao, N_2 tương tác được với H_2 , O_2 , một số ít kim loại và hợp chất.

- Tác dụng với các nguyên tố :

+ Với các nguyên tố không kim loại : rất ít nguyên tố không kim loại tác dụng trực tiếp với N_2

* Với H_2 : N_2 có thể cho phản ứng với H_2 nhưng phải ở t^0 cao (1000^0C)



Phản ứng rất khó và hiệu suất rất bé (chỉ vài phần 10^{-5}). Muốn cho hiệu suất cao hơn và phản ứng ở t^0 thấp hơn (450^0C) thì phải dùng chất xúc tác. Phản ứng này rất quan trọng, nó là phương pháp số 1 để điều chế NH_3 trong kỹ nghệ.

* Với O_2 : N_2 trở với O_2 ở t^0 thường nhưng tác dụng được ở t^0 cao nhưng hiệu suất cũng rất kém



Phản ứng này thuận nghịch, thu nhiệt và cũng rất khó khăn, tuy nhiên nó cũng quan trọng, hiện nay nó là phương pháp số 2 để điều chế HNO_3 trong kỹ nghệ.

Nitrogen còn cho một số oxyd khác nữa như : N_2O , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 .

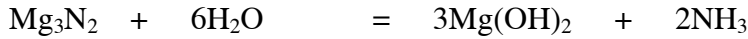
* Với halogen : N_2 không tác dụng trực tiếp với halogen. Các hợp chất NX_3 , NHX_2 , NH_2X đều được điều chế gián tiếp từ amoniac, chúng đều là những hợp chất thu nhiệt.

+ Với kim loại : Các kim loại (trừ Li) chỉ cho phản ứng trực tiếp với N_2 ở t^0 cao. Các kim loại mạnh như Ca, Mg, Al; một số kim loại chuyển tiếp Cs, Zr, V, Nb phản ứng với N_2 ở $700 - 900^0C$ tạo nitrua kim loại :



Các Nitrua kim loại có thể chia làm 3 loại :

1/ Nitrua ion ở trạng thái rắn chứa ion N^{3-} : Nitrua của các kim loại mạnh; Li, Na, K, Rb, Be và Mg. Những Nitrua này bị thủy phân cho NH_3

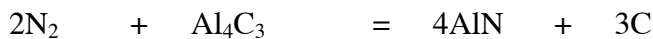


Nitrua của không kim loại

2/ Nitrua cộng hóa trị : AlN , BN , Si_3N_4 , C_3N_4 , P_3N_5 ...

3/ Nitrua xâm nhập : có thể xem như sự xen vào của những nguyên tử N vào mạng tinh thể của kim loại chuyển tiếp. Chúng có công thức chung là MN , M_2N , M_4N . Đó là những hợp chất bán kim loại trong đó liên kết cộng hóa trị tiến dần đến liên kết kim loại (Nitrua của các nguyên tố d).

- Tác dụng với hợp chất : ở t^0 cao ($800 - 1400^0\text{C}$), N_2 tác dụng với nhiều hợp chất như :



Đáng chú ý nhất là tác dụng của N_2 với CaC_2 :



Calci cyanamid là 1 loại phân bón rất tốt. Đây là phản ứng cho phép kết hợp được nitrogen tự nhiên trong khí quyển thành nitrogen liên kết có ích mà thực vật đồng hóa được.

2. Trạng thái tự nhiên :

Hầu hết Nitrogen trong tự nhiên tồn tại ở trạng thái tự do dưới 2 dạng đồng vị bền là ^{14}N (99,635%) và ^{15}N (0,365%), chiếm 78% thể tích khí quyển. Trong đất nhất là ở các vùng màu mỡ thường chứa những hợp chất của nitrogen dưới dạng nitrat, nitrit, amoni (nhiều nhất là NaNO_3 ở ChiLê).

Nitrogen còn có trong tế bào động vật và thực vật dưới dạng hợp chất gọi là protein.

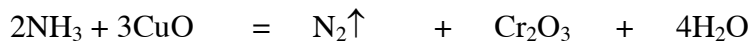
Ở điều kiện thường, Nitrogen được đồng hóa trực tiếp bởi 1 số vi sinh vật, ví dụ như các azotobacte có nhiều trong đất được cày xới và đất chứa nhiều mùn. Một số vi khuẩn đó sống trong nốt sần của rễ cây họ đậu (dưới tác dụng của các vi khuẩn, lượng N_2 đồng hóa được của đất hàng năm tăng lên 48 kg/ha, nếu đất trồng trọt thì đạt 200 kg/ha).

3. Điều chế :

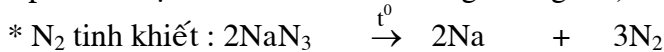
- Trong phòng thí nghiệm : nhiệt phân NH_4NO_2 (đun nóng 1 dung dịch NH_4Cl và NaNO_2)



* Oxy hóa NH₃ bằng CuO ở t⁰ cao



- Trong công nghiệp : chưng cất phân đoạn không khí lỏng (N₂ điều chế từ không khí hơi nặng hơn N₂ điều chế từ các hợp chất, từ đó mà Rayloigh và Ramsai khám phá ra được các khí hiếm có trong không khí).



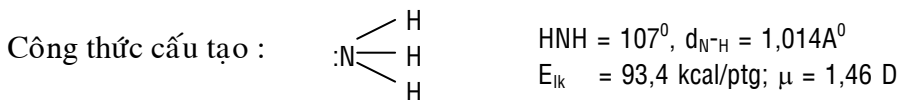
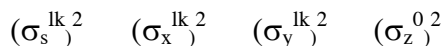
4. Ứng dụng :

Ứng dụng quan trọng nhất của Nitrogen là điều chế NH₃, từ đó điều chế các loại phân bón, HNO₃ và những hợp chất khác của Nitrogen. Những ứng dụng khác của Nitrogen đều dựa vào đặc điểm của nó là 1 khí trơ rẻ tiền, dùng trong công nghệ đèn điện, dùng trong phòng thí nghiệm để bảo quản những chất dễ bị oxy hóa.

B. HỢP CHẤT

1. Amoniac (NH₃) :

- Theo thuyết MO, phân tử NH₃ có 8 e hóa trị ứng với cấu hình e :



Phản ứng NH₃ có cấu tạo hình chóp, đáy tam giác đều : Nguyên tử N ở đỉnh của hình chóp, 3 nguyên tử H ở 3 đỉnh của tam giác.

Cặp e được điền vào σ_z không liên kết có mức năng lượng cao nên luôn luôn có xu hướng chuyển đến mức năng lượng thấp bên hơn nên NH₃ dễ tham gia tạo thành các liên kết khác thành các hợp chất bền hơn.

- Theo thuyết VB : N trong NH₃ ở trạng thái lai hóa sp³, tức hàm 2s tổ hợp với 3 hàm 2p của N tạo 4 orbital lai hóa sp³ tương đương, về mặt năng lượng hướng tới 4 đỉnh của 1 hình tứ diện đều làm với nhau 1 góc 109⁰28'. Muốn tạo liên kết, 3 orbital lai hóa sp³, mỗi orbital chiếm 1e độc thân sẽ che phủ với 3 orbital 1s của H (mỗi orbital có 1e độc thân) tạo 3 liên kết N-H làm với nhau 1 góc 107⁰, còn lại 1 orbital lai hóa sp³ chiếm cặp e tự do.

Sự khác nhau 1 ít về góc hóa trị là do cặp e tự do này khuếch tán tương đối rộng hơn so với orbital nguyên tử tham gia tạo liên kết nên tác dụng đẩy của nó đến các AO khác mạnh hơn so với cặp liên kết.

a. Tính chất

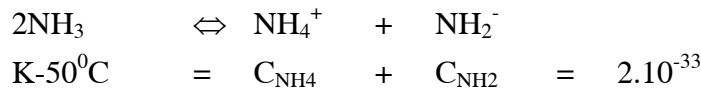
- Lý tính: Ở điều kiện thường NH₃ là 1 khí không màu, có mùi khai và sốc, tỷ khối d = 0,596, tan rất nhiều trong nước (ở điều kiện thường, 1 lít nước hòa tan 700 lít khí NH₃).

- Tính tan lớn này được giải thích là do sự tạo thành liên kết hydro giữa các phân tử NH₃ và H₂O.

- Do phân tử có cặp e tự do và các liên kết N-H đều bị phân cực nên NH₃ có độ phân cực lớn ($\mu = 1,46$ D kém hơn $\mu_{H_2O} = 1,8$ D), điều này tạo nên liên kết hydro giữa các phân tử NH₃ tương đối dễ hóa lỏng, dễ hóa rắn ($T_{nc}^0 = 77,75^0C$; $T_s^0 = -33,35^0C$: quá cao so với các hợp chất tương tự). Điều này cũng giải thích tại sao NH₃ có phân tử lượng gần bằng của nước (17 và 18) lại khó hóa lỏng hơn nước. Ở t⁰ thường, chỉ cần áp suất = 10at là có thể hóa lỏng NH₃.

Do tính dễ hóa lỏng lại có nhiệt bốc hơi lớn (5,6 kcal/ ptg) nên NH₃ được dùng trong các máy lạnh, có thể hạ t⁰ xuống từ -20⁰C đến -30⁰C.

Cũng như nước, NH₃ lỏng có hằng số điện môi lớn nên là 1 dung môi ion hóa tốt đối với nhiều chất, NH₃ lỏng tự phân ly theo quá trình



(NH₃(l) có hằng số điện môi ϵ nhỏ hơn của nước nên khả năng hòa tan các chất phân cực và ion kém hơn; nhưng hòa tan những chất hữu cơ, những hợp chất ít phân cực tốt hơn : hòa tan kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, tạo cation tự do và e⁻ bị solvat hóa).

* Những chất nào khi tan trong NH₃ lỏng làm tăng nồng độ NH₄⁺ là axit

Ví dụ : NH₄Cl, NH₄NO₃ là axit mạnh.

* Những chất nào làm tăng nồng độ NH₂⁻ là baz

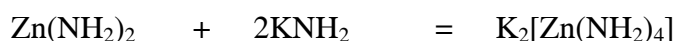
Ví dụ : KNH₂ và Ba(NH₂)₂

Phản ứng trung hòa giữa axit và baz trong NH₃ lỏng

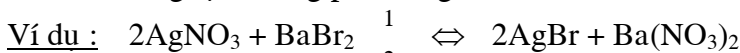


* Những chất vừa tan trong axit vừa tan trong baz là chất lưỡng tính

Ví dụ : Zn(NH₂)₂, Al(NH₂)₃



Lợi dụng độ tan khác nhau của các muối trong amoniac lỏng và ở trong nước có thể làm đảo ngược những phản ứng trao đổi ion



Trong nước, cân bằng chuyển dịch hoàn toàn về bên phải (do AgBr↓).

Trong NH₃, cân bằng chuyển dịch theo chiều 2 (do BaBr₂ ít tan trong NH₃)
 NH₃ lỏng có hằng số điện môi nhỏ hơn nước nên hòa tan trong các chất hữu cơ dễ hơn nước.

NH₃ lỏng có khả năng hòa tan các kim loại kiềm và kiềm thổ tạo nên dung dịch có màu lam thẫm dẫn điện tốt.

b. Hóa tính

NH₃ là chất khá hoạt động về mặt hóa học :

- NH₃ có cặp e tự do nên có khả năng kết hợp với nhiều chất có orbital hóa trị trống, do đó phản ứng kết hợp rất đặc trưng.

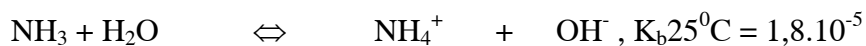
- Liên kết N-H bị phân cực nên ở t⁰ cao, H bị thế bởi các kim loại nên NH₃ có khả năng cho phản ứng thế.

- Phân tử NH₃:N có độ âm điện chưa lớn lắm, mức oxy hóa -3 không bền lắm nên nó có thể bị oxy hóa lên các mức oxy hóa cao hơn, do đó NH₃ thể hiện tính khử

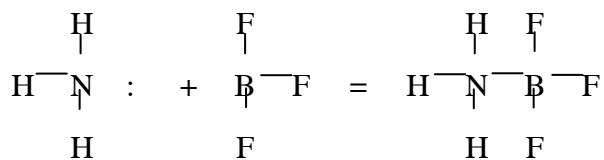
+ Phản ứng kết hợp :

NH₃ cho phản ứng cộng với H₂O và các chất nhận đôi e như BF₃, H⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Cr³⁺.

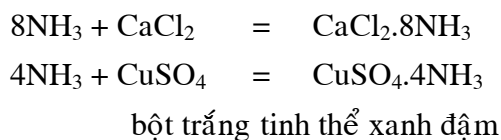
* Khi tan trong nước, NH₃ kết hợp với H⁺ của nước tạo NH⁺ và dung dịch trở nên có tính baz yếu



* NH₃ có thể cho phản ứng cộng với những phân tử thiếu e như BF₃

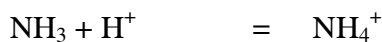


* NH₃ cũng hóa hợp được với nhiều muối khan tạo thành những hợp chất đặc biệt gọi là amoniacat tương ứng với các muối hydrat :



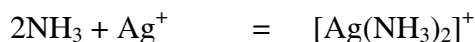
Do đó không thể dùng CaCl₂ để làm khô khí NH₃.

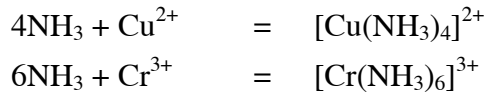
* NH₃ có thể hóa hợp trực tiếp với axit tạo muối amoni :



Không thể dùng H₂SO₄ đặc để làm khô khí NH₃. Muốn làm khô nó ta phải dùng CaO, NaOH hay KOH rắn.

* NH₃ có thể hóa hợp với các kim loại chuyển tiếp để tạo thành ion phức



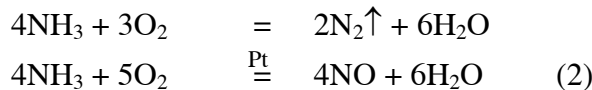


+ Tính khử :

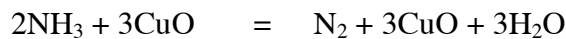
NH₃ bền ở t⁰ thường nhưng đun nóng đến 300⁰C nó bắt đầu phân hủy và đến 600⁰C thì phân hủy gần như hoàn toàn



H₂ là sản phẩm của phản ứng trên nên NH₃ nóng là 1 chất khử mạnh. Ở 500⁰C, NH₃ tác dụng với O₂ theo 2 phản ứng

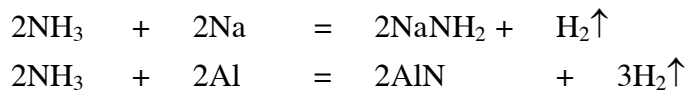


Phản ứng (2) là cơ sở của phương pháp số 1 điều chế HNO₃ trong công nghiệp từ NH₃. Các chất oxy hóa khác như CuO nóng, halogen và cả nước Javel cũng chỉ oxy hóa NH₃ thành N₂.

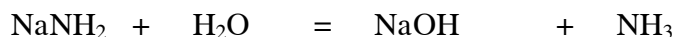


+ Phản ứng thế :

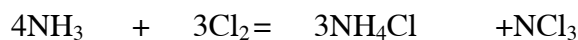
Ở t⁰ cao, những nguyên tử H trong NH₃ có thể được lần lượt thế bằng các kim loại hoạt động tạo thành amidua (chứa -NH₂⁻), imidua (chứa NH²⁻) và nitrua (chứa N³⁻)



Các amidua, imidua và nitrua là những hợp chất ion không bền, bị thủy phân cho ra OH⁻



H trong NH₃ còn có thể thay thế bởi 1 halogen để cho lần lượt các hợp chất NH₂X, NHX₂,



c. Trạng thái tự nhiên

Trong tự nhiên, NH₃ sinh ra trong quá trình thối rữa của các protit trong các sinh vật và trong quá trình thủy phân Ure có trong chất bài tiết của sinh vật dưới tác dụng của một số vi khuẩn.

d. Ứng dụng

NH₃ được dùng để sản xuất phân đạm, HNO₃, thuốc nổ, phẩm nhuộm, dược phẩm, tơ nhân tạo, muối amoni, soda...

e. Điều chế

- Trong phòng thí nghiệm :

* Đun nóng 1 dung dịch NH₄OH

* Đun nhẹ 1 muối anoni với 1 baz kiềm.



- Trong công nghiệp : tổng hợp từ N₂ và H₂



Đây là 1 phản ứng thuận nghịch, phát nhiệt và giảm thể tích. Theo nguyên lý Le Shatelier, muốn đạt hiệu suất cao thì phải :

* Có áp suất càng cao càng tốt.

* Có nhiệt độ càng thấp càng tốt

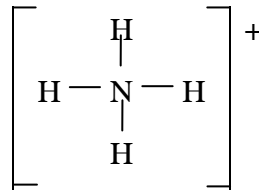
Việc tăng áp suất tương đối dễ dàng, nó chỉ tùy thuộc vào điều kiện kỹ thuật của nhà máy, nhưng việc giảm t⁰ lại khó khăn vì nó ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng. Để giải quyết vấn đề này người ta dùng chất xúc tác.

Ngoài ra sự nghiên cứu còn cho thấy nếu lấy 1 hỗn hợp nguyên liệu theo đúng tỷ lệ của phản ứng thì hiệu suất sẽ tối đa.

Trong kỹ nghệ, các nhà máy thường chạy với áp suất từ 200 đến 350at, t⁰ từ 450 – 600⁰C, chất xúc tác thường là bột Fe.

2. Muối anoni :

ion NH₄⁺ có cấu tạo hình tứ diện đều với 4 nguyên tử H ở đỉnh và nguyên tử N trung tâm



- Kích thước của NH₄⁺ tương đương kim loại kiềm :

$$r_{\text{NH}_4^+} = 1,43\text{A}^0 ; r_{\text{K}^+} = 1,33\text{A}^0 ; r_{\text{Rb}^+} = 1,48\text{A}^0$$

+ Muối anoni có nhiều tính chất giống kim loại kiềm.

* Muối amoni đồng hình với với muối kim loại kiềm, thường có kiến trúc kiểu NaCl hay CsCl.

* Hầu hết muối amoni đều dễ tan và phân ly mạnh trong nước (acidcloro platinic H₂[PbCl₆] đều tạo nên với các ion kim loại kiềm cũng như với NH₄⁺ muối khó tan).

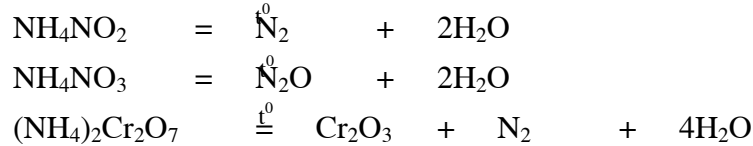
+ Khác với muối kim loại kiềm :

* Muối amoni bị thủy phân trong dung dịch cho môi trường axit

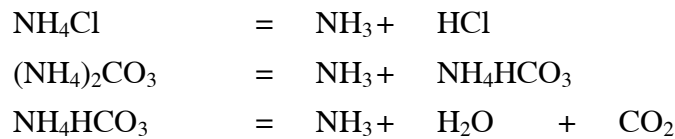


* Muối amoni kém bền nhiệt : tùy thuộc vào bản chất của axit tạo nên muối, phản ứng nhiệt phân của muối amoni xảy ra khác nhau :

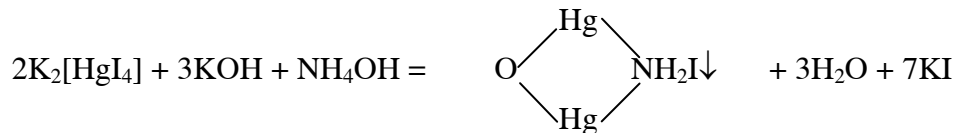
◊ Muối của axit có tính oxy hóa (HNO₂, HNO₃) khi được đun nóng, axit được giải phóng sẽ oxy hóa NH₃ thành N₂ hay oxyd của nitrogen :



◊ Muối của axit không có tính oxy hóa dễ bay hơi khi đun nóng sẽ phân hủy theo quá trình ngược với phản ứng kết hợp :



- Muốn tìm 1 lượng nhỏ NH₄⁺, người ta dùng thuốc thử Nesther, đó là dung dịch kiềm kali iodomercurat K₂[HgI₄], khi gặp ion NH₄⁺ trong dung dịch thuốc này cho 1 kết tủa dimercuri amoni iodua

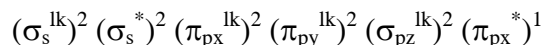


Kết tủa này có màu, tùy thuộc vào lượng NH₄⁺ ít hay nhiều mà có thể là vàng đỏ hay nâu.

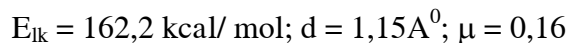
Ứng dụng : dùng làm phân đạm, quan trọng là NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄ và NH₄NO₃.

3. Nitơ oxyt (NO):

Theo thuyết MO, 11e hóa trị của NO được xếp trên các orbital phân tử tương ứng với cấu hình e⁻ :



Công thức cấu tạo của NO : :N ≡ O : ĐBLK = 2,5; liên kết 3 e tạo thành bởi cặp e liên kết và 1 e phản liên kết (tương ứng với ĐBLK = 0,5)

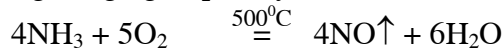


a. Tính chất

- Lý tính : Vì có độ bội liên kết lớn nên phân tử NO khá bền, chỉ bị phân hủy ở trên 1000⁰C.

Ở điều kiện thường, NO là 1 khí không màu, rất ít tan trong nước, không tạo được axit nào cả (không tác dụng với kiềm, axit, không tạo được muối), khó hóa lỏng, khó hóa rắn (T_{nc}⁰ = -163,6⁰C ; T_s⁰ = -151,7⁰C). Ở trạng thái lỏng và rắn thì nó

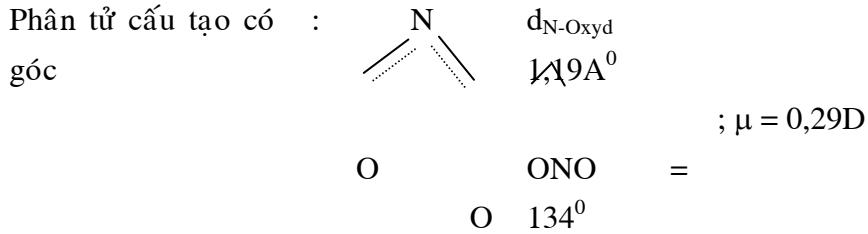
- Trong công nghiệp : oxy hóa NH₃ có Pt làm xúc tác :



4. Nitơ dioxyt (NO₂) :

- Theo thuyết MO, phân tử NO₂ có cấu hình e :

$$(2s_a)^2 (2s_b)^2 (\sigma_s^{lk})^2 = (\sigma_z^{lk})^2 (\pi_y^{lk})^2 (2p_{xa})^2 (2p_{xb})^2 (\pi_y)^2 (\sigma_x)^1$$

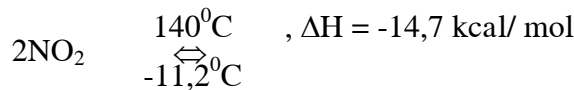


- Theo phương pháp VB, trong phân tử NO₂, nitơ ở trạng thái lai hóa sp² ; 2 orbital lai hóa được dùng để tạo liên kết σ giữa N và Oxy, còn lại 1 orbital lai hóa tự do có 1e độc thân. Một orbital không lai hóa còn lại của N có 1e độc thân được dùng để tạo liên kết π với 1 trong 2 nguyên tử oxy tức là liên kết π không định chỗ.

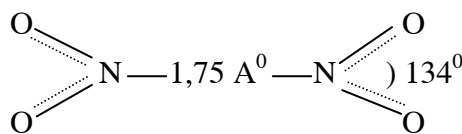
a. Tính chất

- Lý tính : Ở điều kiện thường, NO₂ là 1 chất khí màu nâu đỏ, mùi khó chịu, độc, dễ trùng hợp lại thành N₂O₄ nhờ sự ghép đôi của 2e độc thân của nguyên tử N.

Khác với NO₂, N₂O₄ không màu và nghịch từ. Hỗn hợp NO₂ và N₂O₄ ở trạng thái cân bằng :



Cân bằng này phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ : ở trạng thái rắn chỉ có N₂O₄, ở trạng thái lỏng N₂O₄ phân ly 1 phần, ở t⁰ nóng chảy (-11,2⁰C) chất lỏng chứa 0,01% NO₂ và có màu vàng nhạt, ở t⁰ sôi (21,15⁰C) chất lỏng chứa 0,1% NO₂ và có màu nâu đỏ, ở 100⁰C hơi chứa 90% NO₂ và đến 140⁰C, N₂O₄ phân ly hoàn toàn :



O

a. Lý tính

HNO₃ nguyên chất là chất lỏng không màu, bốc khói mạnh trong không khí, d = 1,52; T_{nc}⁰ = -41,5⁰C; T_s⁰ = 83⁰C

HNO₃ 68,4% là dung dịch đẳng phí, sôi ở 121,9⁰C

Acid nitric tan vô hạn trong nước, acid bán trên thị trường thường chứa 70% HNO₃, nếu đặc hơn nữa nó sẽ bốc khói (cẩn thận khi sử dụng HNO₃ vì nó rơi vào chỗ nào thì các mô liên kết tế bào bị phá vỡ, gây bỏng nặng).

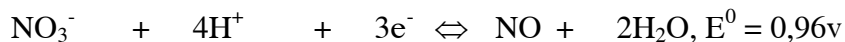
b. Hóa tính

HNO₃ là chất kém bền. Dưới tác dụng của ánh sáng và nhiệt, nó bị phân hủy chậm

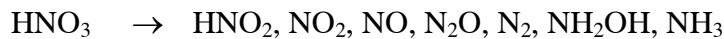


Vì vậy HNO₃ để lâu thường có màu vàng (do có chứa NO₂).

- Tính oxy hóa : Trong HNO₃, N ở mức oxy hóa +5 (cao nhất) nên tính chất hóa học đặc trưng của HNO₃ là tính oxy hóa



Tùy theo hoạt tính chất khử, nồng độ HNO₃, điều kiện phản ứng mà nó bị khử về các mức oxy hóa khác nhau :

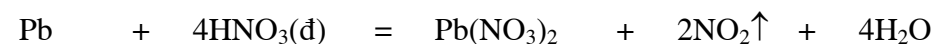


HNO₃ oxy hóa được đa số kim loại và phi kim loại :

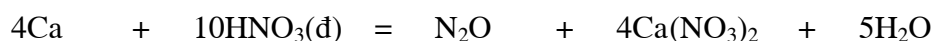
+ Tác dụng với kim loại :

HNO₃ oxy hóa được tất cả kim loại trừ Au và Pt. Tuy nhiên, trong HNO₃ đặc và nguội thì 1 số kim loại như Fe, Al, Cr... bị thụ động hóa vì có sự tạo thành màng oxyt bền bao bọc. Phản ứng giữa HNO₃ đặc với kim loại thường chậm lúc đầu nhưng một khi phản ứng đã bắt đầu thì trở nên mãnh liệt. Vì vậy, người ta thường cung cấp nhiệt để khơi mào phản ứng.

* Với kim loại nặng : khử HNO₃(đ) về NO₂ và HNO₃(l) về NO

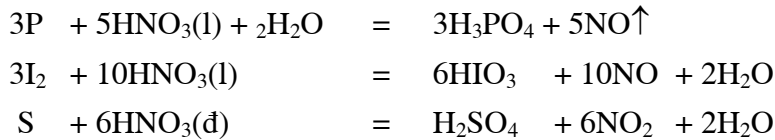


* Kim loại kiềm, kiềm thổ khử HNO₃(đ) về NO₂ và HNO₃(l) về NH₃

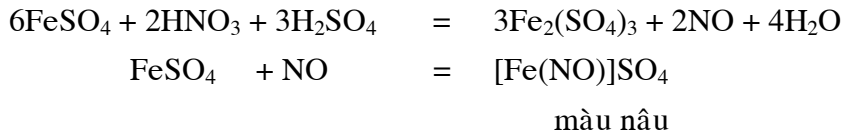


* Sn, Fe, Al, Zn cũng khử HNO₃(l) về NH₃

+ Tác dụng với phi kim loại : C, S, P, As, I₂; HNO₃ có thể oxy hóa chúng đến mức oxy hóa cực đại còn HNO₃(đ) sẽ bị khử về NO₂, HNO₃(l) về NO

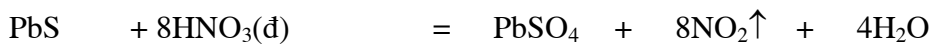


+ Tác dụng với hợp chất : HNO_3 oxy hóa $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$, khi dư Fe^{+2} , NO sẽ kết hợp với Fe^{+2} cho hợp chất có màu nâu kém bền

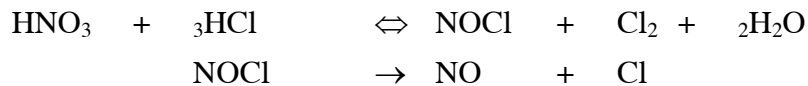


$\text{HNO}_3(\text{đ})$ oxy hóa được cả HI và HCl, $\text{HNO}_3(\text{l})$ chỉ oxy hóa HI về I_2 .

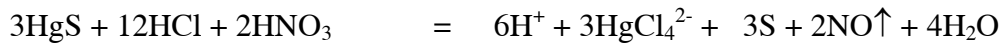
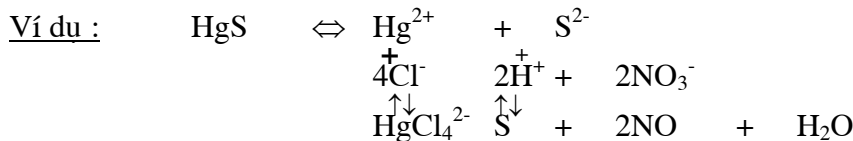
HNO_3 oxy hóa S^{2-} về SO_4^{2-} (H_2S , PbS , Ag_2S , CuS)



* Nước cường thủy : 1 thể tích $\text{HNO}_3(\text{đ})$ + 3 thể tích $\text{HCl}(\text{đ})$



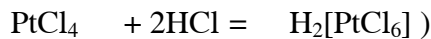
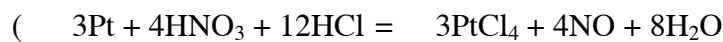
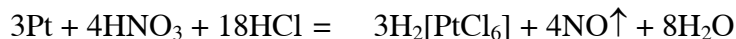
Trong hỗn hợp này, HNO_3 được sự trợ lực của nitrosyl clorua tác dụng như 1 chất oxy hóa còn Cl trong HCl biến ion kim loại thành anion phức



Au, Pt tan được trong nước cường thủy là do ái lực của chúng đối với clor :

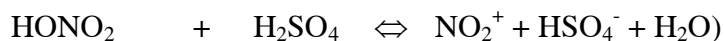


Tổng quát : $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} = \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$



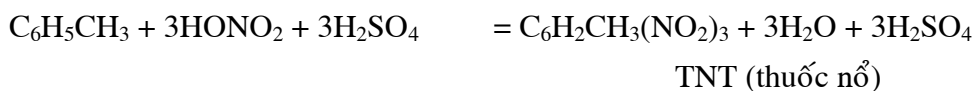
- Với hợp chất hữu cơ : HNO_3 nitro hóa hợp chất hữu cơ cho hợp chất nitro có màu vàng. ($\text{HNO}_3 \Leftrightarrow \text{NO}_2^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$)

Với sự hiện diện của $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{đ})$, HNO_3 phân ly như sau :



NO_2^+ tác dụng với nhiều chất hữu cơ bằng cách thay thế vào 1 nguyên tử hay 1 nhóm nguyên tử của chất hữu cơ này.

Ví dụ :



- Tính acid : HNO_3 là 1 acid rất mạnh, khi tan trong nước nó phân ly hoàn toàn :

$$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$$

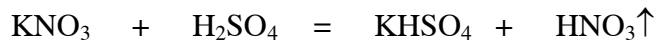
→ Khi tác dụng với baz và oxyt baz tạo muối nitrat và nước.

c. Ứng dụng

HNO_3 là 1 trong những hóa chất cơ bản rất quan trọng, được dùng để sản xuất thuốc nổ, phân bón, phẩm nhuộm, hóa chất và dược phẩm...

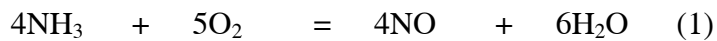
d. Điều chế

- Trong phòng thí nghiệm : đun nóng hỗn hợp nitrat với H_2SO_4

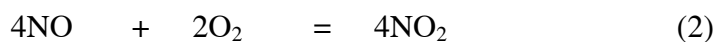


- Trong công nghiệp : Sản xuất HNO_3 từ sự oxy hóa xúc tác khí NH_3 .

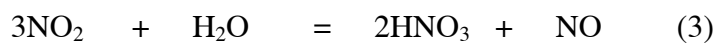
* Oxy hóa NH_3 bằng không khí (7 – 8% NH_3) ở 500°C có lưới Pt – Rh làm xúc tác :



* Oxy hóa NO thành NO_2 :



* Hợp nước với NO_2 :



NO sinh ra ở (3) lại được dùng lại ở (2). Quá trình sản xuất gồm 2 giai đoạn :

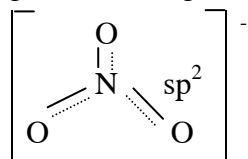
+ Giai đoạn oxy hóa NH_3 : người ta trộn khí NH_3 với không khí (lấy dư), cho hỗn hợp đi qua chất xúc tác là lưới Pt-Rh, chất xúc tác lúc đầu được nung nóng lên 500°C , sau đó chính nhiệt phản ứng oxy hóa duy trì nhiệt độ này.

+ Giai đoạn oxy hóa NO và hấp thụ : Làm lạnh hỗn hợp khí ở máy oxy hóa ra xuống 40°C rồi đưa vào tháp oxy hóa NO và hấp thụ lần 1, ở đây thực hiện song song các phản ứng (2) và (3), dung dịch HNO_3 thu được ở chân tháp, phần NO chưa hết được đưa vào tháp 2, nhà máy có 1 dãy tháp.

Nhà máy thường thu dung dịch 50%, chưng cất trực tiếp đến dung dịch, 70%. Sau đó đem chưng HNO_3 70% với H_2SO_4 (đ) thì được HNO_3 95%.

6. Muối Nitrat :

NO_3^- có cấu tạo hình tam giác đều với góc $\text{ONO} = 120^\circ$, $d_{\text{N-O}} = 1,218\text{A}^\circ$

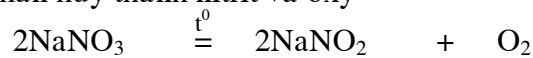


N ở trạng thái lai hóa sp^2 , 3 orbital lai hóa tham gia tạo thành liên kết σ với 3 nguyên tử O. Orbital 2p còn lại ở N tạo nên 1 liên kết π không định chỗ với 3 nguyên tử oxy.

- NO_3^- không màu nên muối nitrat của cation không màu đều không màu. Hầu hết đều dễ tan trong nước (một vài muối bị hút ẩm trong không khí như $NaNO_3$ và NH_4NO_3 , muối nitrat những kim loại hóa trị 2 và 3 thường ở dạng hydrat).

- Các nitrat đều bị nhiệt phân, trong đó nitrat kiềm là bền nhất ($>1000^\circ C$ mới phân hủy), còn các nitrat khác bị nhiệt phân ở nhiệt độ thấp hơn. Sản phẩm của sự nhiệt phân tùy thuộc vào bản chất của cation.

+ Nitrat của những kim loại hoạt động từ kim loại kiềm \rightarrow Mg (trong dãy điện thế) khi đun nóng bị phân hủy thành nitrit và oxy



+ Nitrat của những kim loại kém hoạt động hơn Mg \rightarrow Cu (kể cả Mg, Cu) khi đun nóng bị phân hủy thành oxyd, NO_2 và O_2

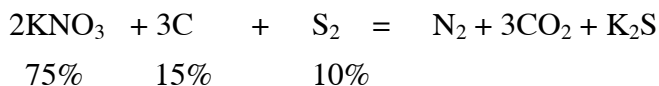


+ Nitrat của kim loại kém hoạt động hơn Cu khi đun nóng bị phân hủy đến kim loại NO_2 và O_2 :



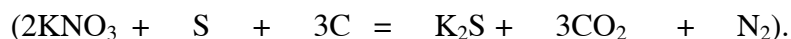
- Do dễ mất oxy nên các muối nitrat khan khi đun nóng là chất oxy hóa mạnh : NO_3^- trong môi trường acid có khả năng oxy hóa, như HNO_3

Ví dụ : Thuốc súng đen là 1 hỗn hợp gồm KNO_3 , C và S :



- Điều chế : Tương tác HNO_3 với kim loại, hydroxyt hay carbonat kim loại

- Ứng dụng : Làm phân bón, thuốc nổ...



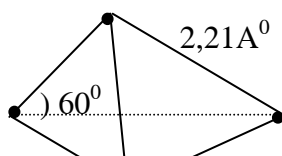
III. PHOSPHOR

A. ĐƠN CHẤT

1. Tính chất :

a Lý tính

P có một số dạng thù hình : P trắng, P đen, P đỏ.



- P trắng : Có mạng lưới lập phương, kiến trúc của mạng lưới b ao gồm những phân tử P_4 liên kết với nhau bằng lực Van der Waals. Phân tử P_4 có cấu tạo hình tứ diện với các nguyên tử P nằm ở đỉnh.

Do góc liên kết quá nhỏ so với góc của các vân đạo p của nguyên tử nên mật độ điện tử không tập trung trên đường liên kết giữa các nguyên tử và liên kết rất kém bền vững.

P trắng là khối trong suốt giống như sáp. Là chất có mạng lưới phân tử, P trắng dễ nóng chảy, dễ bay hơi ($T_{nc}^0 = 44^0C$; $T_s^0 = 287^0C$), mềm và dễ tan trong các dung môi không cực như CS_2 , benzen, $d=1,8 \text{ g/cm}^3$, ở 50^0C nó tự bùng cháy mãnh liệt trong không khí nên phải bảo quản nó trong nước.

Hơi của P có mùi tỏi và có thể ngưng kết ở 100^0C cùng với hơi nước, người ta lợi dụng tính chất này để tinh chế P.

Ở 1000^0C , các phân tử P_4 tách ra làm phân tử P_2 có cấu tạo giống N_2 trên 2000^0C , các phân tử P_2 bị phân hủy thành nguyên tử P.

Do cấu tạo của phân tử P_4 , góc \widehat{PPP} bé một cách bất thường nên liên kết P-P dễ bị đứt và nó có khuynh hướng chuyển thành các dạng thù hình polymer bền hơn.

- P đỏ : P trắng để lâu ngày thì sẽ vàng rồi đỏ đi. Quá trình nhanh chóng hơn nếu được đun nóng, chiếu sáng hay có chất xúc tác như iod :



P đỏ là 1 hỗn hợp của nhiều dạng chứ không thuần nhất như P trắng, nó có màu thay đổi từ đỏ đến tím, $d = 2 \div 2,4 \text{ g/cm}^3$

P đỏ không nóng chảy ở áp suất thường mà chỉ nóng chảy ở áp suất 43 atm, $t^0 = 575 \div 600^0C$. Ở áp suất thường thì thăng hoa ở 423^0C , hơi này ngưng tụ tạo thành P trắng.

- P đen : Nấu P trắng lên 200^0C và áp suất 12000 atm thì thu được P đen

P đen bề ngoài giống graphit, là chất ở dạng polymer, có mạng lưới nguyên tử, mỗi nguyên tử P liên kết với 3 nguyên tử P khác bao quanh theo hình tháp bằng liên kết cộng hóa trị với độ dài liên kết = $2,18A^0$. Mạng lưới có kiến trúc lớp hơi tương tự than chì, khoảng cách giữa các lớp = $3,68A^0$.

P đen là một chất bán dẫn (P trắng và P đỏ không dẫn điện), $d=2,7 \text{ g/cm}^3$, không tan trong bất cứ dung môi nào, nóng chảy ở 1000^0C dưới áp suất 18.000 atm.

Trong 3 dạng thù hình thì P trắng rất độc và không bền, P đỏ và P đen thì bền hơn và không độc.

b. Hóa tính

So với N_2 , P_4 hoạt động mạnh hơn mặc dù độ âm điện của N lớn hơn P vì liên kết trong P_4 kém bền hơn ($E = 50 \text{ kcal/ptg}$) trong N_2 (220 kcal/ptg).

Do sự khác nhau về kiến trúc của 3 dạng thù hình của P nên hoạt tính hóa học của chúng khác nhiều : P trắng hoạt động nhất và P đen kém hoạt động nhất.

Ví dụ : Ở điều kiện thường, P trắng bị oxy không khí oxy hóa dần, P đỏ và P đen đều bền.

Ở t^0 cao, P trắng tự bốc cháy ở 40^0C , P đỏ trên 250^0C và P đen trên 400^0C

P vừa có tính oxy hóa vừa có tính khử nhưng tính chất cơ bản là tính khử.

- Tính khử :

* Với oxy : P rất có ái lực đối với oxy. Trong không khí, ở t^0 thường P trắng bị oxy hóa cho P_4O_6 đồng thời có phát lân quang



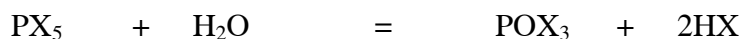
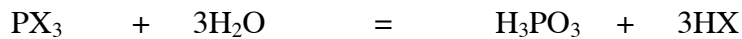
Ở $t^0 \sim 50^0C$ thì P trắng tự bốc cháy cho P_4O_{10} thành khói đặc đồng thời phát 1 nhiệt lượng rất lớn và cho 1 ngọn lửa sáng chói



Phản ứng này được lợi dụng để làm bom cháy và đạn mù.

* Với Halogen : P tác dụng trực tiếp với halogen để cho những hợp chất kiểu PX_3 (thiếu X_2), PX_5 (dư X_2) trừ I_2 chỉ cho hợp chất PI_3 và P_2I_4 .

Các hợp chất này đều bị thủy phân :



Phosphor oxy halogen



Trừ PF_5 , các hợp chất PX_5 không bền dễ bị phân hủy bởi nhiệt



→ Được dùng như tác nhân clor hóa và brom hóa.

* Với S : P phản ứng với S cho một dãy sulfua $P_4S_3, P_4S_7, P_4S_{10}...$ là những chất rắn màu vàng, bị thủy phân cho H_2S và oxyt acid của P.

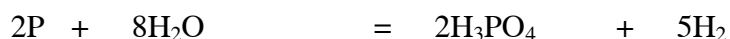
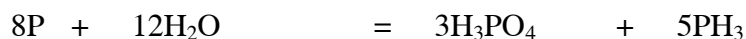
* Với các hợp chất : P có thể tác dụng được với nhiều hợp chất, nhất là hợp chất chứa oxy ($KClO_3, KNO_3, K_2Cr_2O_7...$). 3 phản ứng quan trọng có ứng dụng trong thực tế

+ Với HNO_3 đặc, nóng :



Dùng để điều chế acid H_3PO_4

+ Với H_2O :



Dùng để điều chế H_3PO_4 trong công nghiệp bằng phương pháp hiện đại. Với dung dịch kiềm loãng sôi



Kali hypophosphit

- Tính oxy hóa :

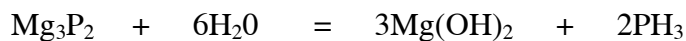
* Với hydro : $2P + 3H_2 \rightleftharpoons 2PH_3$; $\Delta H = 2,2 \text{ kcal/ ptg}$

Phản ứng rất khó khăn, chỉ xảy ra ở $t^0 > 300^0C$ nhưng ở nhiệt độ này thì PH_3 lại bị phân hủy nên thực tế coi như P không tác dụng với hydro. PH_3 chỉ được điều chế gián tiếp



* Với kim loại : Khi đốt nóng, P oxy hóa hầu hết các kim loại (cả Pt) để tạo phosphua.

Tùy thuộc vào bản chất của kim loại mà tỷ lệ các kiểu liên kết trong phosphua thay đổi. Chẳng hạn phosphua của các nguyên tố s (M_3P , M_3P_2) có thể xem như những hợp chất cộng hóa trị – Ion, chúng giống muối, dễ bị nước phân hủy.



Phosphua của các nguyên tố d (MP , MP_2 , M_3P) có màu xám hay đen, ánh kim và dẫn điện, kém hoạt động về mặt hóa học. Chúng là những hợp chất cộng hóa trị.

2. Trạng thái tự nhiên

Trong quả đất, P chiếm 0,04% Σ nguyên tử, tập trung dưới 2 dạng khoáng chính : Phosphorit [$Ca_3 CPO_4)_2$] và apatit [$Ca_5 x (PO_4)_3$] (X :F, Cl, OH) P còn có trong thành phần của cơ thể, trong xương có khoảng 60% $Ca_3(PO_4)_2$ – Đồng vị bền : ^{31}P .

Đồng vị phóng xạ nhân tạo ^{30}P , ^{32}P được dùng làm chỉ thị phóng xạ nghiên cứu quá trình trao đổi P ở thực vật, sinh vật, theo dõi hiệu suất bón phân lân của đất trồng.

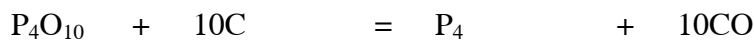
3. Ứng :

P đóng vai trò rất quan trọng đối với sự sống, cùng với N_2 , C, O, P có trong Protit động và thực vật. P có ở trong những chất giữ vai trò tích cực trong những quá trình sinh học quan trọng của động và thực vật. Trong thực vật, P tích tụ chủ yếu ở hạt và quả, trong động vật, P có ở trong xương, răng, mô thần kinh.

P đỏ dùng để chế thuốc diêm (thuốc đầu diêm : $KClO_3$, $K_2 Cr_2 O_7$, S, thuốc phấn diêm : P đỏ, $Sb_2 S_3$, keo + thủy tinh bột), P trắng làm lựu đạn khói, P còn được dùng để sản xuất các chất độc hoá học.

4. Điều chế :

Nung đỏ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ với than và cát trong lò điện ở 1500°C

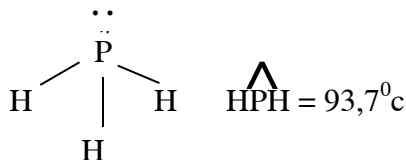


Làm ngưng tụ hơi thoát ra sẽ được P trắng, sau đó bằng cách đốt nóng lâu ở $200 - 300^\circ\text{C}$, nó chuyển thành P đỏ.

B. HỢP CHẤT

1. Phosphin PH_3 :

PH_3 có cấu tạo giống NH_3



P ở trạng thái lai hóa sp^3 kém đặc trưng hơn N trong NH_3 . PH_3 có độ phân cực kém ($\mu = 0,56 \text{ D}$).

a. Tính chất

- Lý tính : PH_3 là 1 khí không màu, mùi trứng thối, $T_{nc}^0 = -133^\circ\text{C}$, $T_s^0 = -87,4^\circ\text{C}$; rất độc (dùng làm thuốc diệt chuột Zn_3P_2). Ở trạng thái lỏng hay trong dung dịch, PH_3 hầu như không hình thành liên kết hydro nên rất ít tan trong nước và cũng không có hiện tượng tự hợp phân tử như NH_3 .

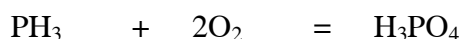
- Hóa tính :

* PH_3 ít phân cực hơn nên khả năng cho cặp e tự do của PH_3 kém hơn nhiều so với NH_3 : nó không kết hợp với nước mà chỉ kết hợp với H^+ của acid mạnh như HClO_4 , HX ($\text{X} : \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) tạo ion phosphoni PH_4^+



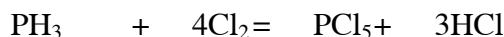
* PH_3 có tính khử mạnh :

+ Bốc cháy trong không khí khi được đun nóng đến 150°C

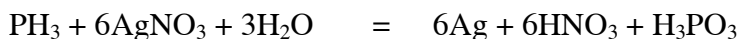


Hỗn hợp của PH_3 với không khí sẽ nổ khi hạ áp suất

+ Tương tác với halogen tạo phosphor penta halogenua

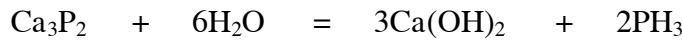


+ Giải phóng kim loại từ dung dịch muối bạc, muối đồng



b. Điều chế

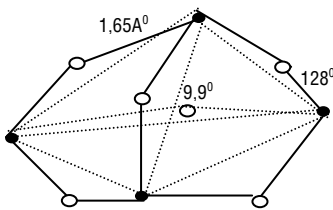
Cho phosphua kim loại tác dụng với nước



Cho P tương tác với dung dịch kiềm đặc.

2. Hợp chất của P³⁺ với oxy :

a. Phosphor (III) oxyt(P₄O₆) (Anhydric phospho)



Phân tử P₄O₆ gồm 4 nguyên tử P ở 4 đỉnh của 1 tứ diện còn 6 nguyên tử O thì nằm bên trên trung điểm các cạnh của tứ diện.

Liên kết P-O có độ dài hơi ngắn hơn so với liên kết đơn (1,84A⁰) tức là có mức độ kép rõ rệt. Liên kết π được tạo nên nhờ cặp e tự do của oxy và orbital 3d trống của P, tức theo kiểu π cho p → d.

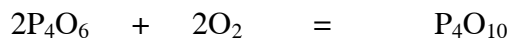
- P₄O₆ là chất ở dạng tinh thể màu trắng và mềm như sáp, dễ bay hơi, nóng chảy (T_s⁰ = 175,4⁰C; T_{nc}⁰ = 23,8⁰C); độc gần như P trắng. Dễ tan trong eter, CS₂, benzen, cloroform.

- Phân tử P₂O₄ không bền, khi đun nóng vài ngày trong bình kín ở 200-250⁰C P₄O₆ phân hủy thành P đỏ và oxyt P₂O₄



P₄O₆ tương đối hoạt động, thường biểu hiện tính khử.

* Với oxy : Ở t⁰ thường nó bị oxy hóa chậm trong không khí biến thành P₄O₁₀



Quá trình này phát quang mạnh; đến 70⁰C; P₄O₆ bốc cháy

(Với halogen : P₄O₆ tương tác mãnh liệt với Cl₂ và Br₂ tạo oxy halogen và với I₂ trong bình kín tạo P₂I₄ P₄O₆ + Cl₂ → POCl₃)

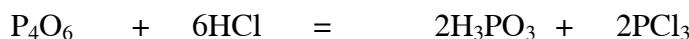
* Với H₂O : P₄O₆ tan trong nước lạnh cho acid phosphorơ



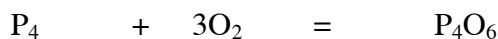
Với nước nóng, nó sẽ cho phosphin và acid phosphoric



* Với dung dịch HCl : P₄O₆ cũng tạo acid phosphorơ

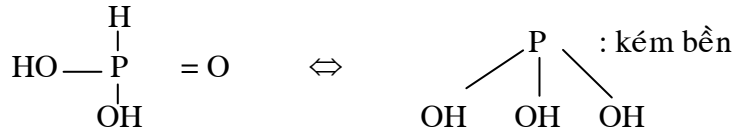


- Điều chế : Cho không khí khô đi qua chậm trên P trắng.



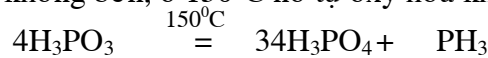
b. Axit photphorơ (H₃PO₃)

Trong phân tử H_3PO_3 chỉ có 2 nguyên tử H tham gia tạo thành 2 nhóm hydroxyt_OH nên mặc dù có 3H trong phân tử nhưng H_3PO_3 là 1 dyoxyt chứ không phải 1 triaxit



- H_3PO_3 là 1 chất dạng tinh thể không màu, chảy rữa, dễ tan trong nước, $T_{nc}^0 = 74^0C$.

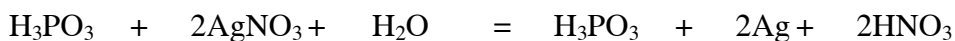
- H_3PO_3 là 1 chất không bền, ở 150^0C nó tự oxy hóa khử theo phản ứng :



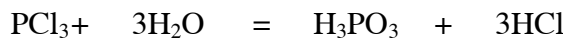
* Trong dung dịch nước, H_3PO_3 Là 1 acid mạnh trung bình

$$k_1 = 2.10^{-2}, k_2 = 2.10^{-7}$$

* H_3PO_3 là chất khử mạnh, nó có thể khử những kim loại kém hoạt động trong các hợp chất :



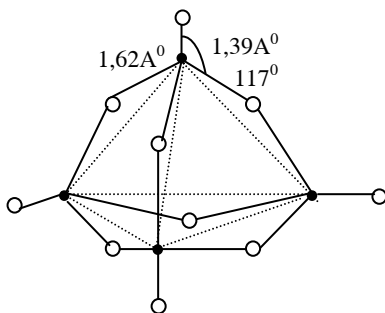
- Điều chế : Cho PCl_3 tác dụng với nước lạnh :



Sau đó chưng cất cho đến khi kết tinh.

3. Hợp chất của P^{5+} với oxy :

a. Phospho (V) oxyt (P_4O_{10}) (Anhydric phosphoric)



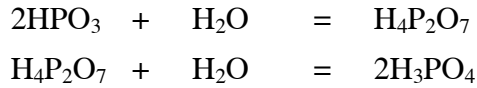
Phân tử P_4O_{10} có cấu tạo tương tự P_4O_6 nhưng có thêm 4 nguyên tử O liên kết với 4 nguyên tử P với độ dài là $1,39\text{Å}$ và mỗi liên kết này tạo với 3 liên kết P-O trong cầu oxy những góc 117^0

Mạng lưới tinh thể gồm những phân tử P_4O_{10} liên kết với nhau bằng lực Vander Waals.

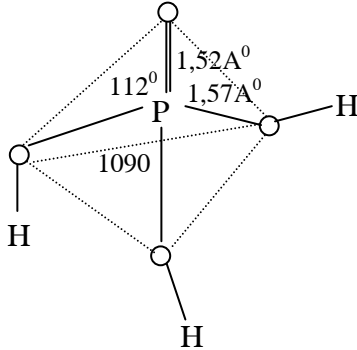
- P_4O_{10} là 1 chất rắn trắng như tuyết, thăng hoa ở 350^0C .

- P_4O_{10} rất bền đối với nhiệt, không có tính oxy hóa, có tính hút nước mãnh liệt nên được dùng làm khô. Nó tan trong nước và tùy lượng nước ít hay nhiều mà lần lượt cho các axit metaphosphoric (HPO_3), Pyrophosphoric ($H_4P_2O_7$) và orthophosphoric (H_3PO_4)





b. Axit photphoric



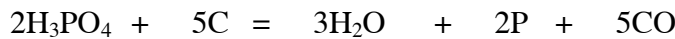
- Axit photphoric (acid orto photphoric) có cơ cấu tứ diện, 4 nguyên tử oxy ở 4 đỉnh của tứ diện làm cho phân tử rất bền.

- H_3PO_4 là 1 chất rắn, không màu, kết tinh, $T_{nc}^0 = 42,5^0\text{C}$; $d=1,88$ là 1 acid rất bền, rất ít bay hơi. Tan được trong nước, acid bán trên thị trường chứa 85% H_3PO_4 .

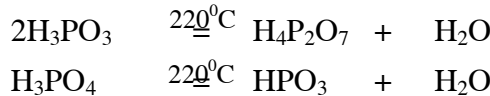
- H_3PO_4 là 1 triaxit, trong dung dịch nó là 1 axit mạnh trung bình

Các hằng số điện ly : $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 5 \cdot 10^{-13}$

H_3PO_4 không có tính oxy hóa, chỉ ở t^0 cao và với chất khử mạnh như C nó mới bị khử :



Khi đun nóng lên đến t^0 cao, nó bị mất nước dần để cho axit pyrophotphoric và metaphotphoric



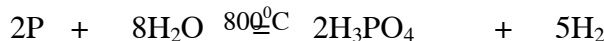
- Điều chế :

* Trong phòng thí nghiệm; cho nước có dư tác dụng lên PX_5 , POX_3 hay P_4O_{10} .

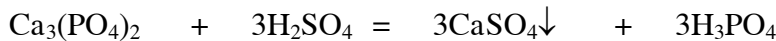
* Trong công nghiệp : Cho HNO_3 đặc nóng tác dụng với P đỏ



Hay cho P tác dụng với hơi nước ở t^0 cao :



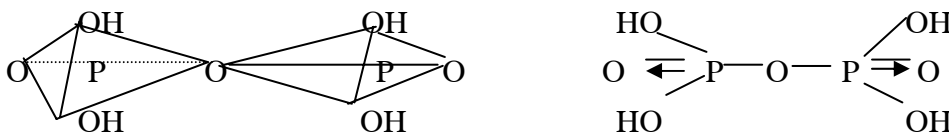
Cho H_2SO_4 nồng độ trung bình tương tác với photphoric thiên nhiên



Tách muối CaSO_4 ít tan ra và cô dung dịch đến 150^0C rồi làm lạnh để axit kết tinh.

c. Acid pyrophotphoric ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)

- Phân tử $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ có cấu trúc là 2 tứ diện PO_4 liên kết với nhau bằng 1 nguyên tử O chung



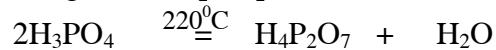
- $H_4P_2O_7$ là chất dạng tinh thể mềm, không màu, dễ tan trong nước, $T_{nc}^0 = 61^{\circ}C$.

- $H_4P_2O_7$ là axit 4 nấc và mạnh hơn H_3PO_4

$$K_1 = 1,4 \cdot 10^{-1} ; K_2 = 1,1 \cdot 10^{-2} ; K_3 = 2,9 \cdot 10^{-7} ; K_4 = 3,6 \cdot 10^{-9}$$

Nhưng chỉ biết 2 dạng muối của nó là muối hydrodiphosphat ($H_2P_2O_7^{2-}$) và diphosphat trung tính ($P_2O_7^{4-}$)

- Điều chế : Đun nóng axit orthophosphoric ở $220^{\circ}C$



d. Axit meta photphoric (HPO_3)

- Axit meta photphoric là 1 polymer do sự kết hợp của các tứ diện PO_4 tạo thành 1 phân tử vòng nên có công thức là $(HPO_3)_n$.

- HPO_3 là chất ở dạng thủy tinh, $T_{nc}^0 = 40^{\circ}C$

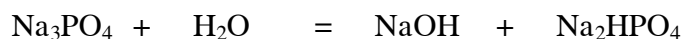
- Tương tác chậm với nước để chuyển thành axit orto, quá trình đó tăng nhanh khi đun sôi dung dịch và có mặt axit mạnh.

e. Muối orthophotphat

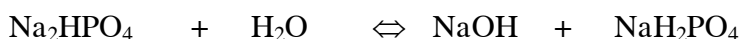
Acid orthophosphoric có thể cho 3 loại muối : dihydro photphat, mono hydro photphat và photphat trung tính.

- Các muối photphat nói chung không màu. Tất cả các photphat di axit đều dễ tan trong nước còn trong muối photphat mono axit và photphat trung tính chỉ có muối của kim loại kiềm là dễ tan.

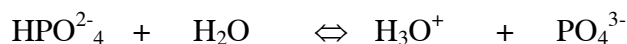
- Trong các muối photphat tan, muối photphat trung tính của kim loại kiềm bị thủy phân rất mạnh cho môi trường kiềm mạnh



Muối photphat mono axit bị thủy phân yếu hơn



Ngoài ra

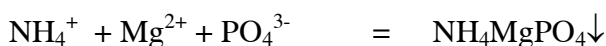


Nên dung dịch Na_2HPO_4 có môi trường kiềm yếu.

Muối photphat di axit bị thủy phân yếu hơn nữa và quá trình này xảy ra kém hơn so với quá trình phân ly của $H_2PO_4^-$ nên dung dịch Na_2HPO_4 có môi trường axit yếu



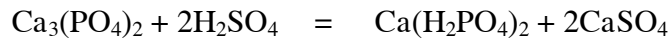
- Khi có mặt Mg^{2+} trong dung dịch amoniac, PO_4^{3-} tạo kết tủa màu trắng NH_4MgPO_4 không tan trong dung dịch amoniac nhưng tan trong axit



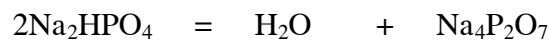
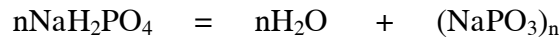
- Khi có mặt muối amoni molipdat $(\text{NH}_4)_2 \text{M}_0\text{O}_4$ trong dung dịch HNO_3 , PO_4^{3-} tạo kết tủa amoniphotpho molipdat $(\text{NH}_4)_3[\text{PM}_{012}\text{O}_{40}]$ màu vàng không tan trong HNO_3 nhưng tan trong kiềm và dung dịch amoniac



- Các photphat không tan có tính chất chung là tan được trong axit vô cơ loãng.



- Khi nung khô các photphat diaxit kiềm sẽ cho metaphotphat còn mono axit sẽ cho pyrophotphat



+ Ứng dụng: Photphat canxi, amoni được dùng làm phân bón, Na_3PO_4 , NaH_2PO_4 được dùng để làm mềm nước.

+ Điều chế: Photphat kim loại kiềm cho H_3PO_4 tác dụng với hydroxyt hay carbonat kim loại kiềm.

Photphat ít tan: Điều chế bằng phản ứng trao đổi.

C. PHÂN LÂN VÀ PHÂN ĐẠM

1. Phân đạm:

a. Vai trò của N đối với thực vật

Nitơ rất cần cho sự tạo thành protein là chất cơ sở của tế bào, cho sự tạo thành diệp lục tố. Như vậy, nitơ cần thiết cho sự tạo thành tế bào mới để sinh trưởng. Cây cần N trong thời kỳ non để sinh lá sinh nhánh. N có 1 ảnh hưởng quyết định đến hiệu suất của mùa màng nên phân đạm vô cùng quan trọng.

b. Các phân đạm quan trọng

Trừ cây họ đậu, còn các cây khác chỉ có thể đồng hóa được dưới dạng hợp chất vô cơ ở trạng thái dung dịch trong đất.

Giá trị của 1 phân đạm biểu thị bằng lượng nitơ chứa trong phân đó. Cây có thể hấp thụ N dưới dạng nitrat (NO_3^-) hay amoni (NH_4^+).

Người ta chia phân đạm ra làm 3 nhóm:

- Phân amoni: gồm amoniac lỏng, dung dịch amoniac, muối amoni.

- Phân nitrat: Gồm các nitrat (NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$).

- Phân amit: Gồm canxi xyanamid CaCN_2 , Ure' $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Quan trọng nhất là NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

+ Phân $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (21% N): Phân 1 lá.

* Tiềm lợi là ít hút ẩm, nhưng khi cây đã đồng hóa nitơ của NH₃ thì còn lại trong đất H₂SO₄ làm chua đất nên nó không thích hợp với đất có độ chua cao mà chỉ thích hợp với đất có độ kiềm cao.

* Sản xuất : Từ sản phẩm phụ trong nhà máy luyện than cốc, cho NH₃ sục vào dung dịch H₂SO₄ thu được (NH₄)₂SO₄.



Nhờ nhiệt phản ứng lớn phần lớn nước bốc hơi và muối (NH₄)₂SO₄ kết tinh.

+ Phân NH₄NO₃(35% N): Phân 2 lá

* Chứa tỷ lệ N cao nhất, không có tạp chất mà cây không đồng hóa nổi hay có tác dụng hại cho đất, nó có tác dụng vừa nhanh vừa bền; có ưu điểm là chứa đồng thời 2 ion NH₄⁺ và NO₃⁻, thích hợp cho mọi loại cây, mọi giai đoạn sinh trưởng của cây.

Nhược điểm của phân này là hút ẩm mạnh, dễ bắt lửa, dễ nổ.

* Sản xuất : Cho NH₃ sục vào dung dịch HNO₃ 58-60%



Nhờ nhiệt phản ứng, 1 phần lớn nước bay hơi cho 1 chất lỏng nóng chức 98% NH₄NO₃, sau đó kết tinh và sấy khô bằng hơi nóng từ 105-110⁰C (<120⁰C để tránh nổ) rồi cho vào bao đặc biệt để chống ẩm.

2. Phân lân :

a. Vai trò của P đối với thực vật

P rất cần thiết cho cây, đặc biệt là khi cây mới lớn và trong thời kỳ ra quả và hạt. Thực vật cần P để tạo thành chất protein là chất cơ sở của tế bào. P có tác dụng làm cho rễ phát triển, cây cứng cáp hơn. Đầy đủ P thì cây trưởng thành nhanh chóng, ra hoa kết quả sớm, cây sai quả. Thiếu P thì cây mềm đi, lá xanh trở thành đỏ, sự ra hoa chín bị chậm trễ đi.

Năng suất mùa màng tăng lên nhờ phân đạm còn chất lượng của nông phẩm nhờ phân lân.

b. Các phân lân quan trọng

Cây chỉ đồng hóa được P của đất khi P ở dạng hợp chất vô cơ và dưới trạng thái dung dịch trong đất.

Nguyên tắc chung điều chế phân lân là dùng phản ứng hóa học biến quặng photphoric có trong tự nhiên (Ca₃(PO₄)₂...) thành photphat đơn giản hay phức tạp tan được.

Giá trị của phân lân được biểu thị bằng tỷ lệ P_2O_5 tan được trong nước và trong amoni xitrat (phân tan trong nước : H_3PO_4 , $Ca(H_2PO_4)_2$; phân không tan trong nước nhưng tan trong dung dịch amoni xitrat gồm $CaHPO_4$).

Phân lân được chia làm 3 nhóm :

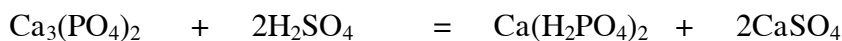
- Phân photphat tự nhiên : bột photphorit, apatit nghiền.
- Phân photphat hóa học : supe photphat đơn, kép, supe phophat kép, phân lân nung chảy.

Quan trọng nhất là supephotphat đơn, supe photphat kép, phân lân nung chảy.

* Phân supephotphat đơn $Ca(H_2PO_4)_2 + CaSO_4$ (15-20% P_2O_5).

Tan trong nước và amonixitrat. Vì nó tan được trong nước nên cây cối dễ hấp thụ, chủ yếu để bón cây công nghiệp : lúa, bông, chè... Nó không làm chua đất và sử dụng tốt ở nơi đất trung tính hay kiềm ít, còn đối với đất chua thì các ion Fe^{3+} , Al^{3+} gặp PO_4^{3-} tạo những photphat $FePO_4$, $AlPO_4$ không tan làm giảm hiệu suất của supephotphat; còn trong đất kiềm mạnh thì có vôi; supephophat phản ứng với vôi tạo thành photphat ít tan cũng làm giảm hiệu suất của supephotphat.

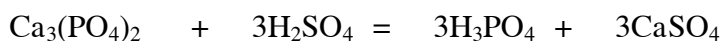
- Sản xuất : Từ photphoric (hay apatit) và H_2SO_4 .



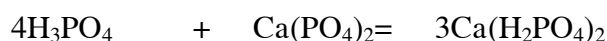
Hỗn hợp muối thu được đem nghiền nhỏ dùng làm phân. Vì $Ca(H_2PO_4)_2$ dễ tan nên thực vật đồng hóa dễ dàng. Phân này có nhược điểm lớn là có chứa lượng thạch cao $CaSO_4.2H_2O$ vô ích.

* Phân supephotphat kép $Ca(H_2PO_4)_2$ (40-50% P_2O_5) tan trong nước và amonixitrat.

- Sản xuất : Cho photphoric tự nhiên tác dụng với H_2SO_4 để điều chế H_3PO_4 ;



Tách kết tủa $CaSO_4$ rồi cho H_3PO_4 tác dụng với 1 lượng photphoric mới



Việc sản xuất phân này đòi hỏi nhiều vốn, giá thành cao nhưng phân lại có nhiều ưu điểm.

* Phân lân nung chảy (phân lân thủy tinh) (12-14% P_2O_5).

Là hỗn hợp photphat silicat của Ca và Mg gồm chủ yếu $4(Ca, Mg)O.P_2O_5$ và $5(Ca, Mg)O.P_2O_5.SiO_2$; không tan trong nước nhưng tan trong dung dịch acid xitric 20% nên dùng rất thích hợp với đất chua.

Ngoài cung cấp lân, nó còn cung cấp 2 nguyên tố dinh dưỡng là Ca, Mg và 1 lượng rất bé Fe, Co, Mn, Cu, Mo.

- Sản xuất : Đun hỗn hợp apatit (photphoric) với đá vôi (thành phần chính là magiê silicat $3MgO.2SiO_2.2H_2O$) cho đến khi nóng chảy ($1400^{\circ}C$) rồi từ lò cho chảy vào nước lạnh để làm vụn.

CHƯƠNG VII : CÁC NGUYÊN TỐ PHÂN NHÓM VI_A

I. NHẬN XÉT CHUNG

Nhóm VI_A gồm 5 nguyên tố : oxy, lưu huỳnh, selen, telur và poloni
- Một vài tính chất của các nguyên tố nhóm VI_A.

	O	S	Se	Te	Po
- Z	8	16	34	52	84
- Cấu hình e	[He]2s ² 2p ⁴	[Ne]3s ² 3p ⁴	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴
- R _{ntử} (A ⁰)	p ⁴	4	4p ⁴	Sp ⁴	² 6p ⁴
- R _{ion x 2-} (A ⁰)	0,74	1,04	1,17	1,37	1,64
- R _{ion x 6+} (A ⁰)	1,40	1,84	1,98	2,21	-
- E _{ion hóa I} (kcal/ntg)	-	0,34	0,40	0,56	-
- Độ âm điện	314	238,9	225	208	194
- E ⁰ _{X+2e⁻ → X²⁻} (volt)	3,5	2,5	2,4	2,1	-
- d(ở dạng rắn)(g/cm ³)	+0,40	-0,44	-0,92	-1,14	-
- T ^o _{nc} (°C)	1,27	2,06	4,80	6,24	9,30
- T ^o _s (°C)	-218,9	119,3	217	419,8	254
- T ^o _s (°C)	-182,9	444,6	684,9	990,0	962,0
- Ai lực điện tử (eV)	1,47	2,08	2,02	2,0	1,35

Quan trọng nhất về mặt lý thuyết cũng như thực tế là oxy, lưu huỳnh cũng rất quan trọng trong thực tế. Po là nguyên tố hiếm và phóng xạ.

Cấu hình e hóa trị ns²np⁴ gần với cấu hình bền của khí trơ, chúng có khuynh hướng thu thêm 2e để cho ion X²⁻ khi tác dụng với kim loại mạnh. Những hợp chất này khá bền vững : X + 2e⁻ = X²⁻

Như vậy, tất cả các nguyên tố này đều có tính oxy hóa và tính oxy hóa giảm dần từ trên xuống dưới.

* Chúng còn có thể tạo nên 2 liên kết cộng hóa trị cho những hợp chất trong đó chúng có mức oxy hóa -2 (đối với nguyên tố dương điện hơn) và +2 (đối với nguyên tố âm điện hơn).

Lớp e ngoài cùng của các nguyên tố S, Se, Te có orbital d còn trống khi bị kích thích, 1 hay 2 cặp e ở các orbital s, p bị phá vỡ, mỗi cặp cho 1e nhảy ra orbital d làm cho lớp vỏ trở nên có 4 hay 6e độc thân. Vì vậy, các nguyên tố này còn có thể cho các hợp chất trong đó chúng có mức oxy hóa +4, +6 khi kết hợp với những nguyên tố có độ âm điện lớn hơn.

- Từ S trở xuống có thể dùng orbital d để cho nhiều phân tử mà lớp ngoài cùng có hơn $8e^-$.

- Có 2e độc thân nên có thể tạo mạch ziczac ứng với trạng thái lai hóa sp^3

$$E_{0-0} - 33 \text{ kcal}; S-S : 50,5 ; Se-Se : 44, Te-Te = 33$$

Số phối trí đặc trưng của S là 4,6 (4 bền)

Se 4,6 (6 bền)

Te 6

Ví dụ: SF_6 có cấu trúc bát diện phù hợp với trạng thái lai hóa sp^3d^2

- Theo chiều từ O đến Te, tính phi kim loại giảm dần.

II. OXY

A. ĐƠN CHẤT

1. Oxy:

- Cấu hình điện tử: $(\sigma_s^{lk})^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_{px}^{lk})^2 (\pi_{py}^{lk})^2 (\pi_{pz}^{lk})^2 (\pi_{py}^*)^1 (\pi_{pz}^*)^1$

- Giãn đồ mức năng lượng

- Cấu tạo $:O \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{array} O :$, $d_{lk}=1,21A^0$; $E_{lk}=118\text{kcal/ptg}$

Phân tử có 1 liên kết 2e và 2 liên kết 3e \rightarrow phân tử bền (phân hủy ở 2000^0C)

a. Lý tính

- Phân tử O_2 có 2e độc thân nên O_2 có tính thuận từ (công thức Lewis $<O=O>$ không phù hợp với tính thuận từ của oxy).

- Ở điều kiện thường, oxy là khí không màu, không mùi, không vị; khi hóa lỏng thì có màu xanh nhạt, màu này là màu của các phân tử tetraoxy (O_4) tồn tại ở nhiệt độ thấp. Ở trạng thái rắn, oxy tinh thể có màu xanh da trời.

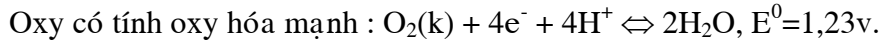
Phân tử oxy có độ phân cực nhỏ nên có T_{nc}^0 và T_s^0 thấp ($T_{nc}^0=-218,6^0C$, $T_s^0=-182,9^0C$); rất ít tan trong nước ($30 \text{ cm}^3 \text{ khí/ 1l H}_2\text{O}$). Độ tan của oxy trong nước giảm xuống khi nhiệt độ tăng.

Khí oxy còn tan được trong 1 số kim loại nóng chảy và độ tan của oxy trong đó cũng giảm xuống khi nhiệt độ tăng.

Khí oxy còn tan được trong 1 số kim loại nóng chảy và độ tan của oxy trong đó cũng giảm xuống khi t^0 tăng lên nên khi hóa rắn nhanh chóng kim loại ngoài không khí, kim loại thường bị rỉ trên mặt do oxy hòa tan thoát ra.

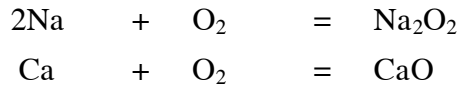
b. Hóa tính

Oxy là một trong những nguyên tố không kim loại điển hình nhất. Nó tác dụng trực tiếp ở t^0 thường và nhất là ở t^0 cao với hầu hết các nguyên tố trừ halogen, khí trơ và 1 số kim loại quý : Au, Ag, Pt.



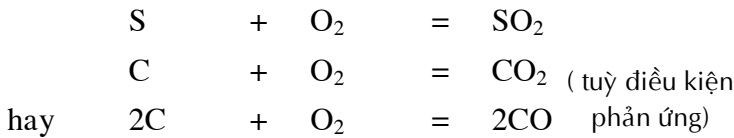
- Với các nguyên tố :

* Với kim loại : kim loại có tính dương điện mạnh hơn như Na, Ca sẽ cháy trong oxy hay trong không khí khi được đốt nóng nhẹ



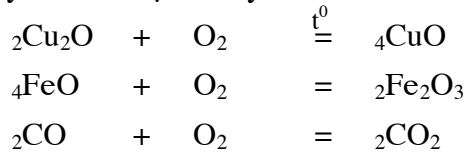
Kim loại có tính dương điện yếu (Cu, Fe) thì cần phải đốt mạnh hơn.

* Với không kim loại : khi đốt nóng sẽ cháy trong oxy hay không khí

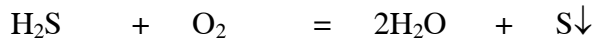


- Với các hợp chất :

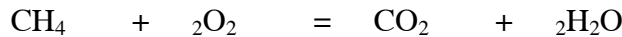
* Với những nguyên tố mà mức oxy hóa có thể thay đổi thì oxy tác dụng với oxyd của nguyên tố đó tạo 1 oxyd khác có thành phần oxy cao hơn



* Với những hợp chất có chứa hydro thì oxy tác dụng được dễ dàng do ái lực mạnh của hydro đối với oxy



* Đặc biệt các chất hữu cơ cháy dễ dàng trong không khí và mãnh liệt trong oxy :



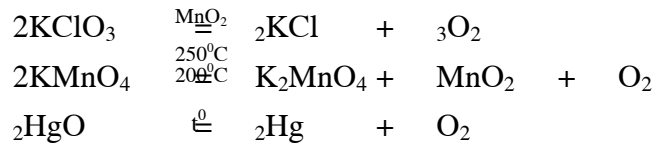
Ngoài ra cũng có những phản ứng cháy xảy ra chậm trong các điều kiện thường (quá trình phân hủy của kim loại, quá trình thối rữa của các chất hữu cơ trong sinh vật).

c. Trạng thái tự nhiên – Điều chế – Ứng dụng

- Oxy là nguyên tố phổ biến nhất trong tự nhiên (chiếm 47% khối lượng vỏ quả đất), gần ¼ khối lượng không khí (gần 1/5 thể tích không khí), 8/9 khối lượng của nước, có trong các vật liệu chính cấu tạo quả đất (55% trong cát, 56% trong đất sét...). Đồng vị : $^{16}\text{O}=99,75\%$; $^{17}\text{O}=0,037\%$; $^{18}\text{O}=0,204\%$.

- Điều chế :

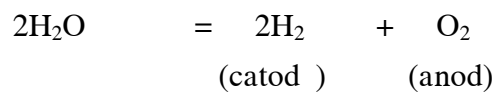
+ Trong phòng thí nghiệm : phân hủy nhiệt các hợp chất giàu oxy mà kém bền nhiệt (KClO₃, KMnO₄, NaNO₃, HgO...)



+ Trong công nghiệp :

* Chưng cất phân đoạn không khí lỏng : Phương pháp kinh tế nhất; không khí được làm lạnh trong những máy đặc biệt cho tới khi hóa lỏng rồi dùng 1 cột cất phân đoạn để tách ra, oxy sôi ở -183⁰C, phương pháp này có thể sản xuất oxy tinh khiết đến 99%.

* Điện phân nước có pha NaOH (hay KOH)



Phương pháp này sản xuất được oxy nguyên chất nhưng đắt tiền.

- Ứng dụng :

* Được dùng để tạo t⁰ trong các đèn xì để hàn và cắt kim loại (đèn xì chỉ dùng để cắt những kim loại mà oxyd của nó có độ nóng chảy thấp hơn T_{nc}⁰ của chính kim loại đó nên chỉ dùng đèn xì để cắt sắt thép mà không cắt được đồng nhôm).

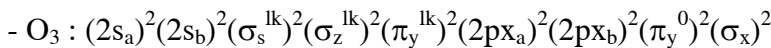
* Dùng oxy để tăng cường các quá trình hóa học trong nhiều ngành sản xuất như nấu gang, luyện thép, điều chế các acid (H₂SO₄, HNO₃).

* Dùng làm khí thở cho thợ lặn, cho người bệnh.

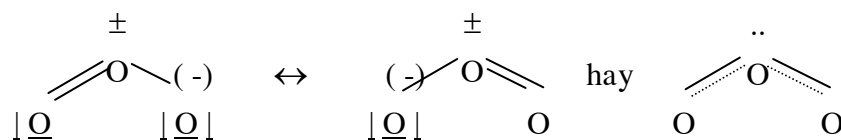
* Oxy lỏng là 1 nhiên liệu quan trọng dùng trong các tên lửa, phi thuyền...

2. Ozon :

O₃(⁺⁴OO₂) có thể xem là dẫn xuất của O(IV)



Cấu tạo: Phân tử có dạng góc có thể biểu diễn bằng 2 dạng cộng hưởng



OOO = 116⁰5; d_{o_o} = 1,28A⁰ (liên kết đơn O-O = 1,49A⁰ và liên kết đôi O=O :1,21A⁰ → có 50% liên kết đôi); μ = 0,52D

Nguyên tử oxy trung tâm của phân tử O₃ ở trạng thái lai hóa sp² nhờ các orbital 2s, 2p_x, 2p_z; 2 orbital lai hóa sp² tham gia tạo thành 2 liên kết σ_(o_o); orbital lai hóa sp² thứ 3(OP_σ) chứa cặp e tự do. Orbital 2p_y của nguyên tử trung tâm (nằm thẳng σ_x

góc với mặt phẳng chứa các nguyên tử) cùng với các orbital $2p_y$ của 2 nguyên tử ở ngoài tạo thành liên kết không định chỗ (OP_{π}^{lk}).

Trong phân tử O_3 có 2 liên kết σ và 1 liên kết π không định chỗ.

a. Lý tính

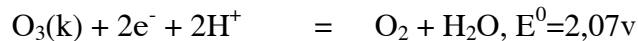
- Ở điều kiện thường, O_3 là khí màu lam nhạt, mùi nồng làm đau đầu, rất độc.

- Do phân tử có khối lượng tương đối lớn, có cực và bị phân cực nên O_3 có $T_s^0 = -11,5^{\circ}C$ (cao hơn so với oxy nhiều, tan trong nước nhiều hơn oxy gấp 10 lần (0,5l khí O_3 /1l H_2O)).

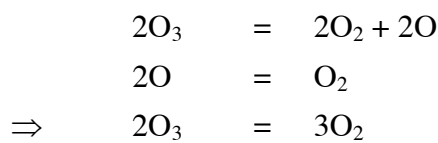
O_3 lỏng là 1 chất lỏng màu xanh thẫm, ở trạng thái rắn là những tinh thể màu tím sẫm ($T_{nc}^0 = -193^{\circ}C$).

b. Hóa tính

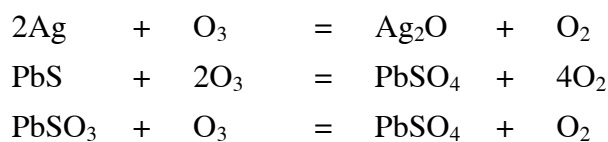
O_3 là chất oxy hóa mạnh, chỉ kém flor



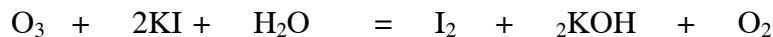
O_3 là chất rắn kém bền và dễ phân hủy nổ khi va chạm



Vì phân hủy thành oxy nguyên tử nên hoạt tính oxy hóa của O_3 rất cao. Ở điều kiện thường O_3 cũng oxy hóa được nhiều đơn chất kém hoạt động như Ag, Hg..., biến sulfua và sulfit thành sulfat



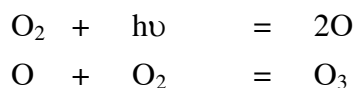
O_2 chỉ oxy hóa I về I_2 trong môi trường axit trong khi O_3 có thể oxy hóa I về I_2 trong môi trường baz



c. Trạng thái tự nhiên – Điều chế – Ứng dụng

- Trong tự nhiên, ozon được tạo thành từ sấm sét và do sự oxy hóa một số chất hữu cơ (nhựa thông, rong biển).

Trong khí quyển và nhất là ở gần mặt đất, O_3 có rất ít nhưng ở thượng tầng khí quyển (cách mặt đất khoảng 25km) thì ozon có nhiều hơn, ở đó được tạo nên do tác dụng của các tia tử ngoại nằm giữa $1600^{\circ}C$ và $2400^{\circ}C$ vào oxy



Những tia tử ngoại gần ($2400\div 3600\text{Å}$) lại làm cho O_3 phân hủy $\text{O}_3 + h\nu = \text{O} + \text{O}_2$.

Nhờ lớp O_3 này hấp thụ các tia tử ngoại gần mà đời sống sinh vật ở mặt đất không bị các tia đó tiêu diệt.

- Điều chế : O_3 được điều chế từ sự phóng điện vào oxy trong những "máy ozon":



Cơ chế : $\text{O}_2 \xrightarrow{\pm 2\text{O}}$ rồi $\text{O}_2 + \text{O} = \text{O}_3$

cho oxy đi qua lần lượt mấy máy ozon thu được oxy giàu ozon hơn 10%. Đem hóa lỏng thì tách được ozon trước ($T_s^0 = -11,5^\circ\text{C}$)

- Ứng dụng : là chất oxy hóa mạnh, ozon được dùng để làm trắng, mất mùi các thứ dầu mỡ, mất mùi 1 số phẩm vật như da thuộc..., diệt trùng nước uống rất tốt (do tính oxy hóa mạnh, ozon có thể giết chết các vi khuẩn trong không khí nên với nồng độ rất bé ($< 1/1.000.000$ về thể tích), ozon có lợi cho sức khỏe con người).

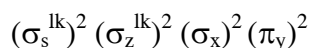
Hiện nay đèn đốt axeto – nitril $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ trong ozon cho t^0 rất cao (6000°C , cao hơn đèn xì hydro nguyên tử).

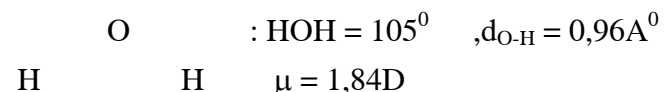
B. HỢP CHẤT

1. H_2O :

H_2O là hợp chất quan trọng nhất của oxy và hydro.

- Theo thuyết MO, phân tử H_2O có 8e hóa trị được sắp xếp trên các orbital phân tử tương ứng với cấu hình e^- :



- Phân tử H_2O có dạng góc  : $\text{HOH} = 105^\circ$, $d_{\text{O-H}} = 0,96\text{Å}$
 $\mu = 1,84\text{D}$

Trong phân tử H_2O , nguyên tử O ở trạng thái lai hóa sp^3 , 2 orbital lai hóa tham gia tạo 2 liên kết O-H. Trên 2 orbital lai hóa còn lại có cặp e^- tự do.

Vì các nối O-H đều bị phân cực nên phân tử nước bị phân cực mạnh với đầu O mang điện tích âm và đầu H mang điện tích dương.

a. Tính chất

- Ở điều kiện thường H_2O là chất lỏng không màu, không mùi, không vị, khối lượng riêng = $1\text{g}/\text{cm}^3$ ở 4°C (khối lượng riêng lớn nhất kể cả khi ở thể rắn), nhiệt dung = $4,185\text{ J/g. độ}$, ở 15°C (lớn hơn tỷ nhiệt của các chất lỏng khác), $T_{nc}^0 = 0^\circ\text{C}$ và $T_s^0 = 100^\circ\text{C}$ ở áp suất 1at.

- Nước là dung môi quan trọng nhất trong thiên nhiên và trong kỹ thuật, là phân tử có cực, kích thước nhỏ nên H_2O là dung môi ion hóa rất tốt, nước có khả năng hòa tan nhiều chất (chất điện ly cũng như không điện ly).

b. Hóa tính

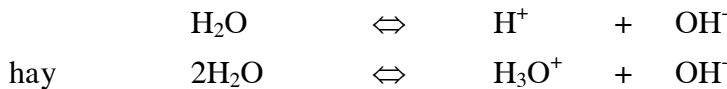
Nước có khả năng phản ứng hóa học rất cao : nó kết hợp với nhiều oxyd của các nguyên tố và với các muối, tương tác được với nhiều nguyên tố.

- Quá trình nước hòa tan các chất là quá trình hydrat hóa chất đó (hydrat hóa là 1 phản ứng hóa học).

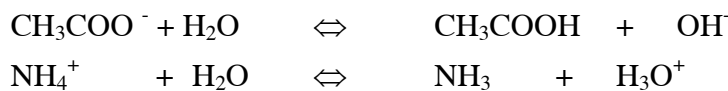
* Đối với chất điện ly, quá trình hydrat hóa xảy ra nhờ tương tác tĩnh điện giữa ion với phân tử lưỡng cực H₂O hay nhờ liên kết cho nhận giữa ion với phân tử H₂O.

* Đối với những chất không điện ly hay kém điện ly mà trong phân tử có nhóm _OH (axit yếu, hợp chất hữu cơ như : đường, rượu...), quá trình hydrat hóa xảy ra được là nhờ liên kết hydro giữa nhóm _OH với phân tử H₂O.

- Nước có khả năng phân hủy nhiều muối. Phản ứng thủy phân là phản ứng thủy phân. Thực chất của phản ứng thủy phân là tương tác giữa các ion của muối với H⁺ và OH⁻ làm chuyển dịch cân bằng phân ly của H₂O



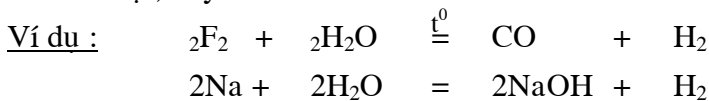
(Theo Bronsted, có thể xem H₂O vừa là 1 axit vừa là 1 baz)



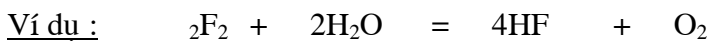
- Nước vừa có tính oxy hóa vừa có tính khử

* Những chất khử mạnh hơn hydro khử nước lấy oxy, giải phóng hydro (nước là chất oxy hóa).

Đó là những chất không kim loại như P, C..., những kim loại kiềm, kiềm thổ (tác dụng ở t⁰ thường), kim loại chuyển tiếp (tác dụng nóng); những hợp chất như hydrua kim loại, oxyd carbon



* Những chất oxy hóa lấy hydro, giải phóng oxy (nước là chất khử). Trường hợp này hiếm, chỉ có với nguyên tố có độ âm điện lớn hơn oxy như flor



c. Trạng thái tự nhiên – Tinh chế – Ứng dụng

c.1 Trạng thái tự nhiên

Nước là hợp chất phổ biến nhất trong thiên nhiên (2.10⁸ tấn) bao phủ ¾ bề mặt trái đất, tập trung chủ yếu vào đại dương và biển, ngoài ra còn có trong khí quyển, đất, tế bào sinh vật (hơn 70% khối lượng của người là nước).

c.2 Tinh chế

- Nước uống là nước dùng trong công nghiệp thực phẩm cần phải trong suốt, không màu, không mùi, vị dễ chịu, không chứa các tạp chất hữu cơ, vi khuẩn, lượng muối vô cơ <0,5 g/l).

Để làm nước uống, người ta loại sạch các tạp chất không tan lơ lửng trong nước sông bằng cách dùng sulfua nhôm đánh trong nước rồi lọc qua lớp cát dày. Sau khi lọc nước được sát trùng bằng Cl₂, O₃...

- Nước dùng trong phòng thí nghiệm phải tinh khiết, muốn vậy phải chưng cất nước.

c.3 Ứng dụng

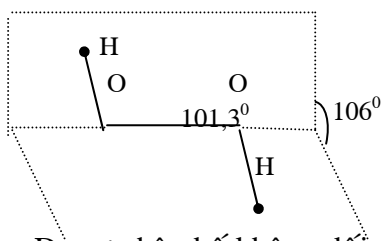
- Nước là thức ăn cần thiết cho sinh vật 92,5 l/ 1 ngày/ 1 người)

- Vì nước có trữ lượng lớn, rẽ và do những tính chất lý hóa của nó mà nó có tầm quan trọng đối với công nghiệp; người ta dùng nước làm nguyên liệu ban đầu, dung môi, chất rửa, chất làm lạnh.

Ví dụ : Sản xuất 1 tấn giấy cần 100.000 l nước.

2. H₂O₂ :

Bằng những phương pháp đã xác định được H₂O₂ có cấu tạo gấp khúc



$$d_{O-O} = 1,49 \text{ \AA}^0, E = 52 \text{ kcal}$$

$$d_{O-H} = 0,9 \text{ \AA}^0, E = 90 \text{ kcal}$$

⇒ Dây O – O không bền (H₂O₂ có tính oxy hóa mạnh)

Do sự phân bố không đối xứng của các liên kết O-H nên phân tử H₂O₂ bị phân cực mạnh : $\mu = 2,1 \text{ D}$

H₂O₂ là 1 hợp chất cộng hóa trị có cấu tạo khác hẳn các peroxyd kim loại (Na₂O₂, BaO₂) là hợp chất ion.

a. Tính chất

a.1. Lý tính

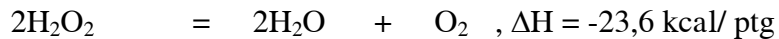
Giữa các phân tử H₂O₂ xuất hiện liên kết hydro khá bền làm chúng kết hợp được với nhau nên ở điều kiện thường, H₂O₂ là 1 chất lỏng như dầu, không màu, khối lượng riêng 1,44 g/cm³, T_{nc}⁰ = -1,7⁰C; T_s⁰ = 151⁰C.

Tan vô hạn trong nước nhờ có liên kết hydro, từ dung dịch nó tách ra dưới dạng hydrat kết tinh H₂O₂.2H₂O không bền (T_{nc}⁰ = -52⁰C) là dung môi ion hóa tốt đối với nhiều chất.

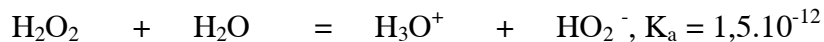
Trong phòng thí nghiệm, ta thường dùng các dung dịch H₂O₂ 3% và 30% (dung dịch H₂O₂ 30%) gọi là perhydrol).

a.2 Hóa tính

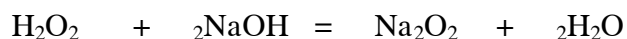
- H₂O₂ nguyên chất ở t⁰ thường khá bền nhưng khi có lẫn tạp chất như các kim loại nặng và ion kim loại, khi đun nóng hoặc bị chiếu sáng nó phân hủy mạnh và có thể gây nổ :



- Trong dung dịch nước, H₂O₂ là 1 axit rất yếu, phân ly theo phương trình :



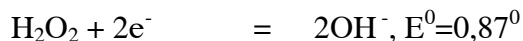
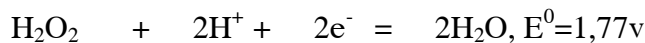
Khi tương tác với dung dịch kiềm mạnh, nó cho peroxyd



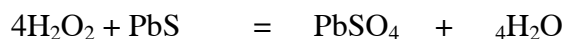
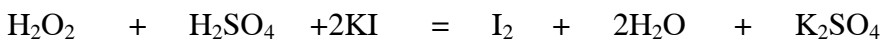
- H₂O vừa có tính oxy hóa vừa có tính khử (H₂O₂⁻¹)

Giãn đồ điện thế khử chứng tỏ trong dung dịch axit, H₂O₂ là chất oxy hóa tốt hơn chất khử (khi cho dung dịch H₂O₂ đặc tác dụng lên giấy, vỏ bào hay các chất cháy khác thì xảy ra sự tự bốc cháy).

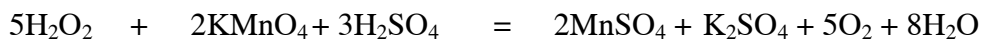
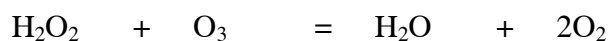
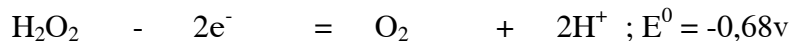
* H₂O₂ là chất oxy hóa mạnh cả trong môi trường axit lẫn môi trường kiềm



Nó oxy hóa I⁻ → I₂; S²⁻ → SO₄²⁻; AsO₃⁻ → AsO₄⁻

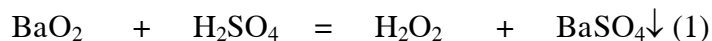


* H₂O₂ thể hiện tính khử khi tác dụng với những chất oxy hóa mạnh như O₃, KMnO₄, Cl₂ (O₂²⁻ → O₂).



b. Điều chế

- Trong phòng thí nghiệm : Cho H₂SO₄ loãng đã được ướp lạnh bằng nước đá tác dụng với peroxyd kim loại kiềm hay kiềm thổ :

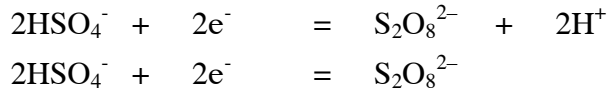


(1) thường dùng hơn vì BaSO₄ kết tủa được tách ra dễ hơn

- Trong công nghiệp :

* Điện phân dung dịch H₂SO₄ 50% hay dung dịch amonihydro sulfat với mật độ dòng điện lớn (1 A/ dm²) và điện cực Pt ở t⁰ thấp (5-10⁰C)

anod :

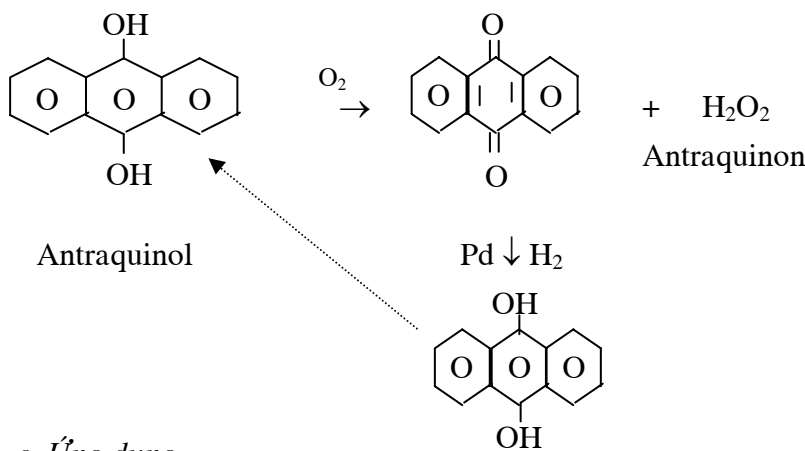


Acid peroxydisulfuric ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) sẽ kết hợp với H_2O tạo H_2O_2



Chưng cất hỗn hợp sản phẩm ở áp suất thấp sẽ được dung dịch H_2O_2 loãng, dùng dung dịch loãng ở chân không rồi chưng cất phân đoạn nhiều lần sẽ thu được H_2O_2 90_99%.

- Phương pháp antraquinol : Dùng O_2 oxy hóa antraquinol để được H_2O_2 và tái sinh lại antraquinon bằng cách dùng H_2 khử (xúc tác Pd) antraquinon.



c. Ứng dụng

Dung dịch H_2O_2 được sử dụng rộng rãi để tẩy trắng các chất hữu cơ như gỗ, tóc... vì tính oxy hóa không mãnh liệt lắm của nó nên không tác hại đến những chất này.

H_2O_2 còn được dùng để sát trùng vết thương (H_2O_2 3% nước oxy).

d. Trạng thái tự nhiên

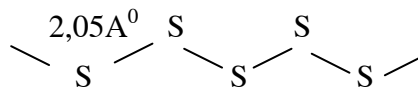
Trong thiên nhiên, H_2O_2 được tạo nên trong quá trình oxy hóa của nhiều chất bởi oxy không khí. Trong nước mưa và trong dung dịch của 1 số cây cũng có những vết H_2O_2 .

III. LƯU HUỖNH

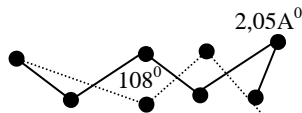
A. ĐƠN CHẤT

a. Lý tính

S khác cơ bản với oxy là có khả năng tạo thành mạch đồng thể



Các mạch này có độ bền đặc biệt là do trạng thái lai hóa sp^3 của nguyên tử S gây nên. Bền nhất là phân tử dạng vòng S_8 . Ngoài ra còn những phân tử mạch kín S_6 và mạch hở S_α



Phân tử	ΔH_{ht} (kcal/ mol)	E_{S-S} (tính cho 1 liên kết)
S_2	101	50,5
S_3	164,3	54,75
S_4	228,5	57,1
S_8	498,0	62,2

S tồn tại dưới 1 số dạng thù hình khác nhau, 2 dạng tinh thể thông thường nhất của S là dạng tà phương và dạng đơn tà.

- Lưu huỳnh tà phương (S_α) : dạng S thường gặp trong tự nhiên, là 1 chất rắn màu vàng chanh, $d = 2,07 \text{ g/ cm}^3$; $T_{nc}^0 = 112,8^0\text{C}$; bền ở nhiệt độ dưới $95,6^0\text{C}$; trên nhiệt độ này nó biến ra dạng đơn tà S_β



- Lưu huỳnh đơn tà (S_β) : có màu vàng nhạt, $d = 1,96 \text{ g/ cm}^3$; $T_{nc}^0 = 119,3^0\text{C}$ bền ở $t^0 > 95,6^0\text{C}$.

Các tinh thể của 2 dạng này chỉ khác nhau về sự định hướng của các vòng S_8 mà thôi.

S là chất không kim loại, giòn, cách điện tốt, dẫn nhiệt rất kém và hầu như không tan trong nước, rất ít tan trong rượu và eter; tan nhiều trong dầu hỏa, benzen và nhất là trong CS_2 . Trong các dung môi này S_α tan hơi nhiều hơn S_β . Khi kết tinh từ những dung dịch đó, S xuất hiện dưới dạng tinh thể tà phương.

Khi đun S_α đến nóng chảy, S biến thành 1 chất lỏng trong suốt, linh động và có màu vàng. Đến trên 160^0C , S nhanh chóng có màu nâu đỏ và nhớt dần, đó là do những phân tử S_8 bị phân hủy tạo thành những mạch dài S_α dần, đến 250^0C S lỏng đặc quánh lại giống như nhựa và có màu nâu đen. Trên 300^0C độ nhớt giảm dần và đến $444,6^0\text{C}$ S sôi tạo nên hơi có màu vàng da cam, sự giảm độ nhớt ở đây là do sự đứt của các phân tử mạch dài thành những mạch ngắn hơn. Khi làm ngưng tụ hơi S và hạ thấp dần nhiệt độ, quá trình biến đổi độ nhớt, màu sắc và trạng thái sẽ xảy ra ngược lại.

S đã đun nóng trên 160^0C được làm lạnh nhanh bằng cách rót vào nước lạnh sẽ được S dẻo, đàn hồi như cao su.

Tùy theo nhiệt độ, ở trạng thái hơi, phân tử S có thể gồm 6,4 hay 2 nguyên tử. Đến khoảng 2000°C, phân tử S₂ bị phân ly thành nguyên tử S.

b. Hóa tính

S là 1 không kim loại giống oxy nhưng có hoạt tính kém hơn 1 ít. S có độ âm điện lớn (2,5) chỉ thua halogen, oxy và nitơ. Các trạng thái oxy hóa của S là -2,0 ; +2; +4 và +6; đặc trưng nhất là -2, +6.

S vừa có tính oxy hóa vừa có tính khử. Ở nhiệt độ thường hơi kém hoạt động nhưng khi đun nóng nó tương tác với hầu hết các nguyên tố trừ các khí trơ N₂, I₂, Au và Pt.

+ Tính oxy hóa : $S + 2e^- \rightarrow S^{2-}, E^0 = -0,44v \rightarrow$ tính oxy hóa yếu

* Với H₂ : Khi đun nóng ở 300°C, S tương tác với H₂ tạo dihydrosulfua



Phản ứng xảy ra kém mãnh liệt hơn so với tương tác giữa O₂ và H₂.

* Với kim loại : As, Sb cháy sáng trong hơi S, Fe, Cu, Zn, Al khi nung đỏ tác dụng với S bột để cho sulfua (As₂S₃, As₂S₅, Sb₂S₃, Sb₂S₅, FeS, Cu₂S, ZnS, Al₂S₃). 3 nguyên tố Cu, Ag, Hg có thể tác dụng trực tiếp với S ở t⁰ thường trong khi bạc nóng chảy cũng không tác dụng với oxy còn Hg và Cu thì phải đốt nóng mới tác dụng với oxy.

* Với P : Ở 100°C, S tác dụng với P trắng (với P đỏ ở 250°C) tạo các sulfua P₄S₆, P₄S₇, P₄S₁₀.

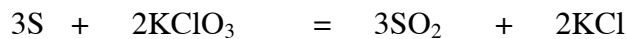
+ Tính khử : Với những không kim loại hoạt động, S thể hiện tính khử

* Với O₂ : S có ái lực lớn với O₂, S cháy trong O₂ không khí cho ngọn lửa màu xanh và phát nhiều nhiệt



* Với halogen : S với F₂ ở t⁰ thường, với Cl₂ và Br₂ khi đun nóng tạo nên các halogenua của S kiểu SHal₄, SHal₆.

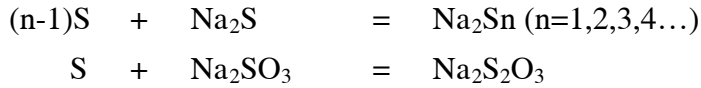
* Với các hợp chất : KNO₃, KClO₃, K₂Cr₂O₇, HNO₃, H₂SO₄ đặc : S thể hiện tính khử tạo những hợp chất ứng với trạng thái oxy hóa dương của nó .



+ Tự oxy hóa tự khử : khi đun nóng S trong dung dịch kiềm sôi :



+ Phản ứng cộng : S cho phản ứng cộng dễ dàng với các sulfua và sulfit tạo thành các polysulfur và thiosulfat, trong đó S liên kết với nhau tạo thành những mạch dài



c. Trạng thái tự nhiên

S là nguyên tố khá phổ biến trong tự nhiên, thường gặp cả ở dạng đơn chất và hợp chất, chiếm 0,03% Σ nguyên tử; Ở Nhật, Ý, Mỹ, Liên Xô... có nhiều mỏ S lớn.

Các khoáng S chia làm 3 nhóm :

- Nhóm sulfat : trong thành phần thường chứa các kim loại kiềm và kiềm thổ như : Na_2SO_4 , $CaSO_4$, $BaSO_4$.

- Nhóm sulfua : gồm các sulfua kim loại nặng như PbS (galen), FeS , FeS_2 (pyrit), CuS , HgS , ZnS (Blend), $FeCuS_2$ (cancopyrit).

S còn có trong thành phần của protit nên l^2 có trong động thực vật.

- Các đồng vị bền : ^{32}S (95,1%), ^{33}S (0,74%), ^{34}S (4,2%), ^{36}S (0,016%) các đồng vị phóng xạ nhân tạo ^{31}S , ^{37}S

d. Ứng dụng

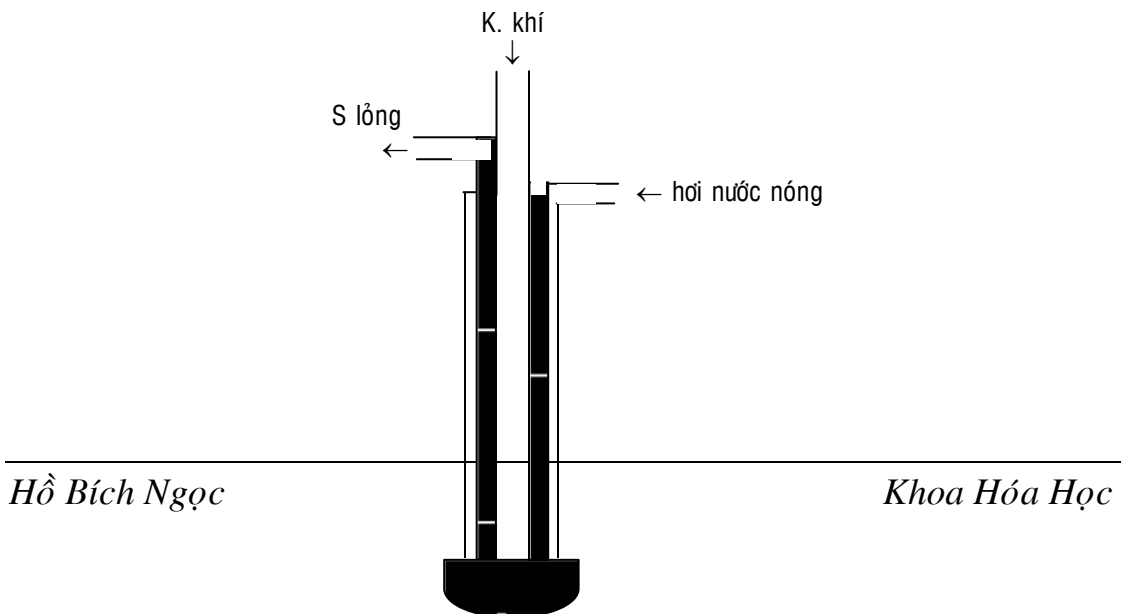
Phần lớn S được sử dụng vào việc điều chế H_2SO_4 , thuốc nổ đen, diêm, thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu. S là chất không thể thay thế được trong việc lưu hóa cao su để tăng tính bền và mở rộng giới hạn nhiệt độ cho tính đàn hồi của cao su.

S hoa (S vô định hình) dùng làm chất khử độc trong y khoa, dùng chế thuốc ghê, thuốc lát...

e. Điều chế

- khai thác S tự nhiên :Nguyên tắc là nấu nóng chảy S để tách khỏi bản quặng.

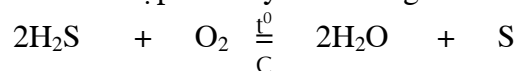
Người ta nấu nóng quá hơi nước đến 160^0C rồi cho vào lòng đất dưới áp suất cao, S nóng chảy và được đẩy lên mặt đất bằng không khí nén khoảng 35atm. Với cách này người ta có được S nguyên chất đến 99,5%



- Thu lại S từ các chất bã của kỹ nghệ như:
 * H₂S của nhà máy sản xuất khí đốt.
 * SO₂ của nhà máy luyện đồng, kẽm, chì, atimon.
 Ở t⁰ thích hợp, dùng than hay khí CO để khử SO₂ thu lại S. Thuận lợi nhất là dùng khí CO ở 500⁰C và có bauxit làm xúc tác.



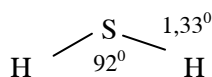
Với H₂S, người ta cho hỗn hợp khí này với không khí đi qua than nóng đỏ



B. HỢP CHẤT

1.(H₂S):

- Cấu tạo:H₂S có cấu hình e và cấu trúc phân tử tương tự như H₂O



Phân tử có cực nhưng độ phân cực kém H₂O, μ=0,93D.

Vì S có độ âm điện kém oxy và có kính thước tương đối lớn nên mật độ e không đủ lớn để tạo thành những lực hút mạnh giữa các phân tử H₂S với nhau, khả năng tạo liên kết hydro yếu hơn nước → t⁰_{nc}, t⁰_s thấp hơn H₂O, tan ít trong nước.

a. Tính chất:

- Lý tính: ở điều kiện thường, H₂S là một khí không màu, mùi trứng thối và rất độc. T⁰_s = -61,8⁰C; t⁰_{nc} = - 85,5⁰C (0,1 % H₂S trong không khí đã gây nhiễm độc nặng). Ít tan trong nước (2,5l H₂S trong 1 lít H₂O), tan nhiều trong các dung môi hữu cơ.

- Hóa tính: H₂S có tính chất hoá học quan trọng là tính khử mạnh và trong dung dịch: axit yếu.

+ Trong dung dịch, H₂S là axit hai nấc và rất yếu (hơi yếu hơn axit carbonic

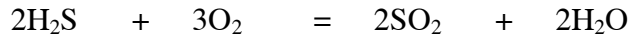


→ Nó tạo hai muối:sulfua và hydrosulfua. Chỉ có các kim loại kiềm, kiềm thổ và NH₄⁺ cho được muối hydrosulfua. Phần lớn các sunfua không tan trong nước, chỉ có sunful của kim loại kiềm, kiềm thổ và NH₄⁺ là tan được.

+ Tính khử: H₂S kém bền nhiệt hơn H₂O (bắt đầu phân hủy ở 400⁰C và phân hủy hoàn toàn ở 1700⁰)



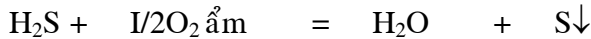
* Với O_2 : khí H_2S cháy trong không khí với ngọn lửa màu xanh



Nếu thiếu oxy và có Fe_2O_3 xúc tác, phản ứng cho S:

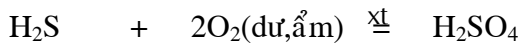


Trong không khí có hơi ẩm thì H_2S sẽ phản ứng chậm với oxy không khí ở t⁰ thường giải phóng S



Phản ứng này cho thấy nhóm O_S cũng giống nhóm halogen là nguyên tố đứng trên có thể đẩy nguyên tố dưới ra khỏi hợp chất của nó. Phản ứng này cũng cho ta giải thích tại sao dung dịch H_2S lại đục nhanh vì có S kết tủa và không có sự tích tụ H_2S trong không khí mặt dù có nhiều nguồn phát sinh ra nó ngày đêm do sự phân hủy của chất albumin trong xác động thực vật, sự phân hủy mọi thứ rác rưởi.

Nếu dư O_2 , có hơi ẩm, có xúc tác thì phản ứng dẫn đến H_2SO_4



* Với Cl_2, I_2 : $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + \text{S}$; $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = 2\text{HI} + \text{S}$

* Fe^{3+} : $\text{H}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{3+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{S} + 2\text{H}^+$

* Với cromat, permanganat

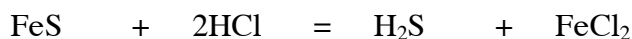


b. Trạng thái tự nhiên

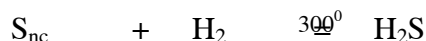
H_2S có trong một số suối khoáng và trong khí thiên nhiên. Nó sinh ra khi những hợp chất hữu cơ chứa S của sinh vật bị thối rữa.

c. Điều chế

- Trong phòng thí nghiệm: Cho FeS tác dụng với axit loãng trong bình kín



Đun nóng trên 700⁰C một hỗn hợp S bột, amiang và parafin (lấy theo tỷ lệ khối lượng 3:2:5). Khi để nguội, phản ứng ngưng lại, khi đun nóng phản ứng lại tiếp diễn.

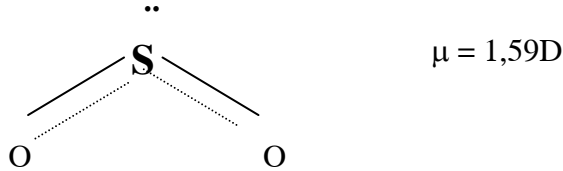


- Trong công nghiệp: H_2S là sản phẩm phụ của quá trình tinh chế dầu mỏ và khí thiên nhiên.

2.SO₂

- Cấu tạo: Tương tự NO₂, O₃> Nguyên tử S trong SO₂ ở trạng thái lai hoá sp² có một cặp e tự do.

Phân tử có dạng góc OSO = 119,5⁰, d_{s-o} = 1,43A⁰



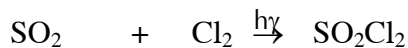
2 orbital lai hoá được dùng để tạo liên kết với hai nguyên tử O còn 1orbital lai hoá có cặp e tự do. Một orbital p không lai hoá của S với e độc thân tạo liên kết π với orbital p của 1 trong 2 nguyên tử O cũng có e độc thân, đây là một liên kết π không định chỗ.

Sự rút ngắn mạnh độ dài của liên kết S-O cho thấy ngoài liên kết π kiểu p-p còn một phần liên kết π cho kiểu p →d tạo bởi orbital p có cặp e tự do của O và orbital d trống của S.

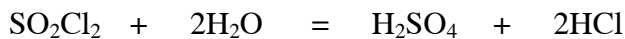
- Lý tính: Ở điều kiện thường, SO₂ là một chất khí không màu, mùi khó chịu, dễ hoá lỏng, dễ hoá rắn t_{0s}=-100C (hay ở t⁰ thường, P = 5at). SO₂ hoá lỏng dễ bay hơi, khi bay hơi thu nhiều nhiệt nên được dùng trong máy lạnh có thể hạ t⁰ đến – 60⁰C, T⁰_{nc}=-75⁰C. Là hợp chất có cực mạnh, SO₂ tan nhiều trong nước (40lSO₂ trong 1lH₂O).

- Hoá tính: SO₂ vừa có tính khử, vừa có tính oxy hoá nhưng chủ yếu là tính khử khá mạnh.

+ Tính khử: Với Cl₂: dưới ánh sáng mặt trời, SO₂ bị clor oxy hoá thành clorua sulfuaryl.



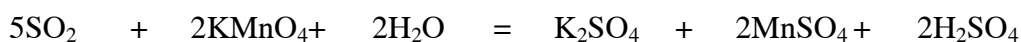
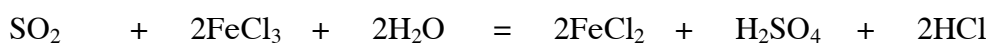
SO₂Cl₂ là một chất lỏng bốc khói trong không khí, bị thủy phân dễ dàng:



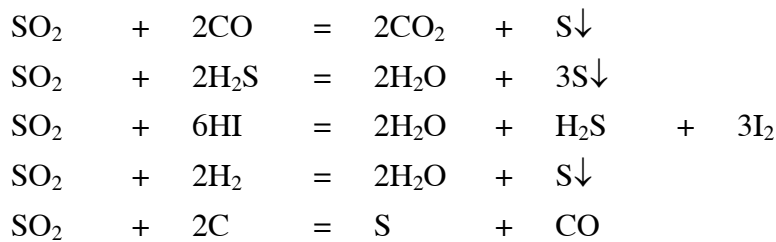
* Với oxy: 2SO₂ + O₂ ⇌ 2SO₃, ΔH₂₀ = -44,4kcal.

Đây là phản ứng phát nhiệt nên muốn có hiệu suất cao thì phải thực hiện ở t⁰ thấp và muốn cho phản ứng có tốc độ nhanh thì cần phải có xúc tác, đây là khâu chủ yếu trong phương pháp điều chế H₂SO₄ trong công nghiệp, người ta thường thực hiện phản ứng này ở 450-500⁰C, xúc tác V₂O₅ hay bột Pt.

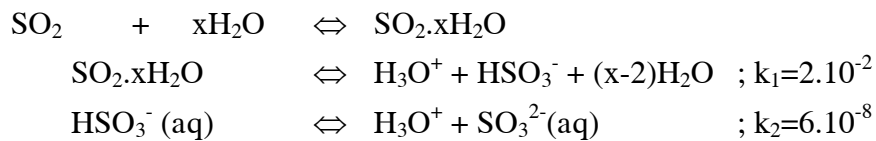
* Tính khử kém H₂S, HI, H₂ nhưng SO₂ vẫn khử được những hợp chất như Fe³⁺ → Fe²⁺, KMnO₄ → Mn²⁺, CrO₄²⁻ → Cr³⁺



+ Tính oxy hóa: Đối với những chất khử mạnh như H₂, HI, H₂S, SO₃ thì SO₂ thể hiện tính oxy hóa, nó có thể bị khử thành S hay H₂S.



+ Tính axit: Dung dịch SO₂ trong nước có tính axit yếu, phần lớn khí SO₂ đã tan vào dung dịch ở dạng hydrat hóa SO₂.xH₂O khi làm lạnh dung dịch có thể tách ra hydrat SO₂.7H₂O.



→ Tác dụng với oxyt baz tạo muối, với baz và nước.

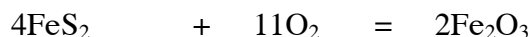
+ Ứng dụng: SO₂ được dùng để sản xuất H₂SO₄ làm chất tẩy trắng trong công nghiệp giấy, dệt, đường, làm thuốc trừ sâu và thuốc sát trùng, sản xuất cellulose, tổng hợp muối sulfit và bisulfit.

+ Điều chế:

* Trong phòng thí nghiệm : nhỏ dần H₂SO₄ đậm đặc vào muối sulfit hay hydrosulfit.

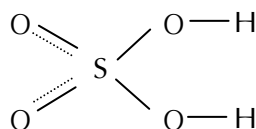


* Trong công nghiệp : đốt cháy S trong O₂ hay trong khí hay đốt các khoáng vật sulfua như pyrit, galen, blend.



3.H₂SO₄:

- H₂SO₄ nguyên chất là một hợp chất cộng hóa trị có cấu trúc tứ diện ứng với trạng thái lai hóa sp³ của S tạo thành 4 liên kết σ nối liền s với 4 nguyên tử O, các orbital 3d của S tham gia tạo thành 2 liên kết π d-p.

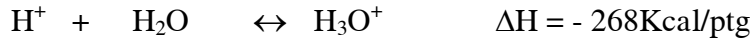


+ Tính chất:

+ Lý tính: H₂SO₄ là một chất lỏng không màu, không mùi, nhớt như dầu, d=1,84; hóa rắn ở 10⁰C, không bay hơi ở nhiệt độ thường, sôi ở 336⁰C, khi gần sôi

thì bắt đầu phân hủy dần cho một hỗn hợp hơi gồm SO₃ và H₂O(98,2% : hỗn hợp đồng sôi).

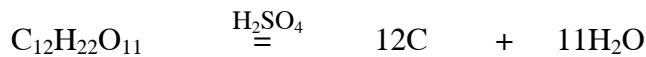
Tan trong nước vô hạn, khi tan phát rất nhiều nhiệt. Nhiệt lượng này phần lớn là do năng lượng Hydrat hóa của H⁺ :



→ khi pha loãng H₂SO₄ bằng nước phải thận trọng: phải đổ từ từ acid vào nước và vừa đổ vừa khuấy.

Trong dung dịch ngoài H₃O⁺ còn có các ion H₅O₂⁺(H⁺·2H₂O), H₇O₃⁺(H⁺·3H₂O) cho đến H₂₁O₁₀⁺(H⁺·10H₂O).

H₂SO₄ rất háo nước nên được dùng làm chất làm khô, nó có thể lấy nước trong chất hữu cơ và than hóa chúng



→ H₂SO₄ làm bỏng da

+ Hóa tính: H₂SO₄ có 2 đặc điểm : khi loãng nó là acid mạnh, khi đặc nó là chất oxy hóa mạnh.

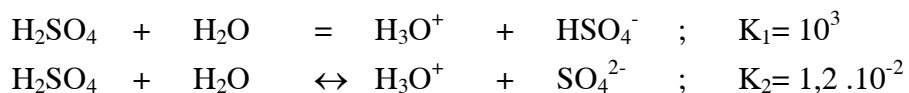
* *Tính acid của H₂SO₄ loãng*

H₂SO₄ 100% không thể hiện tính acid vì nó bị phân li rất ít



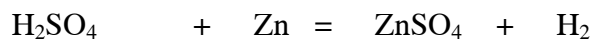
Phản ứng này cho ta giải thích được sự sunfon hóa của H₂SO₄ đặc hay oleum bởi sự thay thế H bằng nhóm HSO₃

Trong dung dịch nước H₂SO₄ là một acid mạnh và 2 nấc:



Do K₁ và K₂ khác nhau như vậy nên khi tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thường hay đun nóng không đủ thì phản ứng chỉ tạo muối sunfat acid và khi đun đủ nóng thì mới tạo muối sunfat trung tính.

Do sự hiện diện của nhiều ion H₃O⁺ trong dung dịch nên H₂SO₄ (l) là một acid mạnh. Trong trường hợp này, chất oxy hóa là H⁺ nên H₂SO₄ chỉ tác dụng với các kim loại đứng trước H trong dãy điện thế và giải phóng H₂



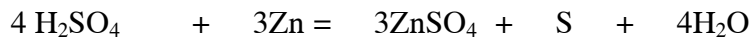
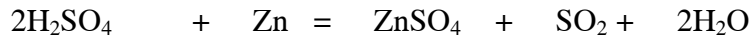
* Tính oxy hóa của acid đặc: đây là một tính chất đặc trưng quan trọng của H₂SO₄, phân biệt nó với các acid khác.

H₂SO₄ đặc, cần thì đun nóng, phản ứng được với nhiều đơn chất và hợp chất cho những sản phẩm như SO₂, S hay H₂S. mức độ oxy hóa phụ thuộc vào chất khử mạnh hay yếu.

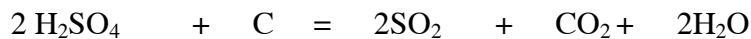
Tác dụng oxy hóa của H₂SO₄ càng mạnh nếu acid càng đặc và càng nóng, nó tác dụng hầu hết các kim loại kể cả Cu, Ag... để cho SO₂, S hay H₂S (thường là SO₂).



Với chất khử mạnh như Zn, phản ứng phức tạp hơn, có cả 3 phản ứng:



Với không kim loại tương đối dễ bị oxy hóa như C, S, P...



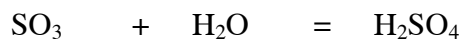
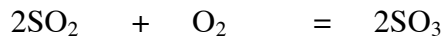
Với các hợp chất khử như HBr, HI, H₂S...



- Ứng dụng: H₂SO₄ được sử dụng rộng rãi để sản xuất phân bón và muối sulfat, tinh chế dầu mỏ và dùng trong các ngành tổng hợp hữu cơ khác nhau (chất nổ, phẩm nhuộm, dược phẩm...), làm chất điện li trong ắc quy chì.

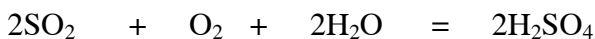
+ Điều chế : Nguyên tắc là oxy hóa khí SO₂ rồi cho hợp nước. Có 2 cách thực hiện :

+ Hoặc oxy hóa trước rồi cho hợp nước sau:



→ phương pháp tiếp xúc

+ Hoặc oxy hóa và hợp nước đồng thời



→ Phương pháp thấp (phương pháp phòng chì)

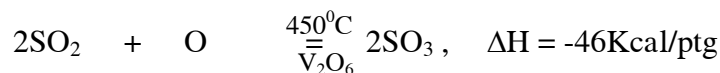
1/ Phương pháp tiếp xúc:

* Phương pháp hiện đại. Sự thực hiện qua 4 giai đoạn:

- Điều chế khí SO₂ : $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$, ΔH = - 815 Kcal/ptg

- Lọc sạch hỗn hợp khí SO₂ + O₂

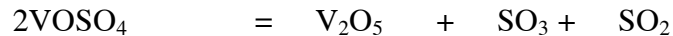
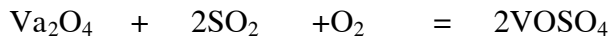
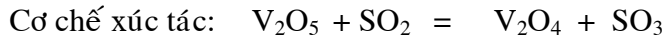
- Oxy hóa SO₂ : hỗn hợp khí lọc sạch được làm khô đến 450⁰C rồi qua chất xúc tác là Pt hay V₂O₅ giữ ở nhiệt độ không đổi trong tháp oxy hóa



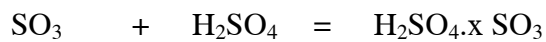
Hiệu suất đạt được 98% . hiệu suất này phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ

Nhiệt độ	450	600	900
R	98%	76%	16%

- Do đó phải giữ nhiệt thật ổn định. Hiện nay thường dùng xúc tác V₂O₅ vì nó chịu độc hơn Pt lại rẻ hơn mà hiệu suất gần bằng Pt.



Hấp thụ SO₃ : hỗn hợp và SO₂ được làm nguội xuống 60⁰C (không được dưới 50⁰C để tránh sự ngưng tụ hơi SO₃, rồi cho tan vào dung dịch H₂SO₄ 98,3% ở nhiệt độ không đổi 50⁰C trong một tháp.

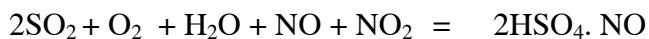


Thu được oleum, pha loãng thì được các acid có nồng độ khác nhau.

2/ Phương pháp phòng chì:

Phương pháp cổ điển, trước đây dùng có vách bằng chì, đến năm 1920 người ta dùng phòng thép hay chất dẻo. Việc thực hiện qua 3 giai đoạn:

- Điều chế khí SO₂
- Lọc sạch hỗn hợp SO₂ và O₂, làm nguội xuống 100⁰C.
- Oxy hóa SO₂ và hợp nước đồng thời



hợp chất trung gian là Nitrozomi hydrosulfat H₂SO₄ · NO. Phương pháp này chỉ cho acid loãng 75-76% và có lẫn tạp chất.

CHƯƠNG VIII: CÁC NGUYÊN TỐ PHÂN NHÓM VII_A

Hydro là nguyên tố đơn giản nhất, tuy nhiên tính chất của nó thì không đơn giản. Một vài bảng đã xếp Hydro vào nhóm I_A, những bảng khác lại xếp vào nhóm VII_A. Cách sau hợp lý hơn vì thỏa mãn được nhiều tính chất của nó.

A. HYDRO

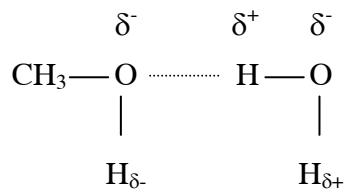
I. ĐẶC ĐIỂM CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

Hydro H: 1s¹ có các khả năng:

1. Mất e hóa trị biến thành H⁺.
2. Kết hợp e hóa trị biến thành H⁻.
3. Tạo nên cặp e chung cho liên kết cộng hóa trị.
4. Tạo liên kết Hydro:

Liên kết Hydro là một loại liên kết đặc biệt có năng lượng yếu (chỉ mạnh hơn những lực nối liền phân tử Vander Waals, yếu hơn nối hóa học).

- Điều kiện để có sự tạo liên kết Hydro là H phải có tính di động nghĩa là nối cộng hóa trị với nguyên tử có độ âm điện mạnh và phải có nguồn giàu điện tử (F, O, N ...)



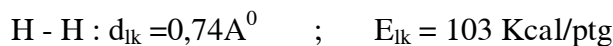
Nếu H liên kết với nguyên tử X khác (chủ yếu là F, O, N, Cl...) thì liên kết H-X này có cực khá lớn và một phần điện tích dương tập trung ở nguyên tử H. khi đó, nguyên tử H có thể tương tác với nguyên tử Y khác tích điện âm hay có dư e tạo thành liên kết hydro.



Liên kết hydro đóng vai trò quan trọng đối với hóa tính của nước, của dung dịch nước, các dung môi chứa -OH và các phân tử chứa -OH. Đặc biệt, chúng liên kết các mạch Polypeptit trong Protein và các cặp Baz trong các acid Nucleic.

II. ĐƠN CHẤT

Dạng tồn tại bình thường ở trạng thái tự do của hydro là phân tử H₂ gồm 2 nguyên tử:



Ví vậy, H₂ có độ bền lớn, khó bị cực hóa.

1. Lý tính:

- Phân tử H₂ có độ bền lớn, khó bị cực hóa, hết sức bé và nhẹ nên có T_{nc}⁰, T_e⁰ rất thấp (T_{nc}⁰ = -259,1⁰C, T_e⁰ = -252,6⁰C).

- Ở nhiệt độ thường, hydro là chất khí không màu, không mùi, không vị, rất ít tan trong nước (18,8cm³khí/1L nước ở 15⁰C) và trong dung môi hữu cơ.

- Hydro là chất khí nhẹ nhất (tỷ trọng khí ở 0⁰C và 1at là 0,08986g và tỷ trọng lỏng là 0,071g/ml) nên H₂ có tốc độ khuếch tán lớn nhất, nó dễ dàng khuếch tán qua các tấm vật liệu xốp và cả các tấm kim loại được nung nóng (Pt, Pd). Nhờ có tốc độ khuếch tán lớn, khí hydro có độ dẫn nhiệt lớn (nếu dùng khí hydro để làm nguội một vật nóng thì quá trình nguội xảy ra nhanh hơn 6 lần so với không khí).

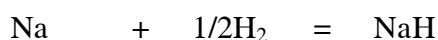
- Gần đây, người ta đã tạo ra được một trạng thái mới của hydro là trạng thái kim loại khi nén hydro dưới áp suất 3.000.000 atm, ở - 270⁰C. Hydro kim loại là một chất rắn có độ dẫn điện cao và những tính chất khác nữa của kim loại.

2. Hóa tính:

a. Phản ứng Oxy - hóa khử:

Ở điều kiện thường, do phân tử bền nên H₂ kém hoạt động, chỉ khi đốt nóng, nó mới cho phản ứng dễ dàng. H₂ vừa có tính khử vừa có tính Oxy hóa nhưng tính oxy hóa không điển hình, chỉ thể hiện đối với những kim loại cực mạnh (kim loại kiềm, kiềm thổ) còn tính khử thể hiện đối với tất cả các phi kim loại và nhiều hợp chất.

+ Tính Oxy hóa : Khi tác dụng với kim loại kiềm, kiềm thổ để cho những hydrua muối là những hợp chất ion có cấu tạo tinh thể rắn.

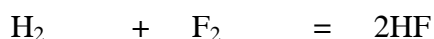


+ Tính khử:

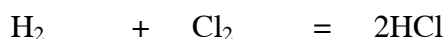
- Với đơn chất: Tùy thuộc vào hoạt tính của phi kim loại mà phản ứng diễn ra với tốc độ khác nhau.

VD:

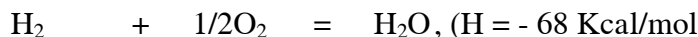
- Với F₂ : luôn luôn gây nổ :



- Với Cl₂ : Phản ứng diễn ra chậm trong bóng tối và không đun nóng, ngoài ánh sáng diễn ra rất nhanh còn khi được kích thích (chiếu sáng, đun nóng) phản ứng có thể diễn ra tức thời và gây nổ:



- Với O₂ : Ở nhiệt độ thường hầu như không tác dụng, nhưng khi tiếp xúc ngọn lửa hay có tia lửa điện thì nổ mạnh

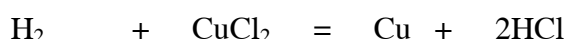


Phản ứng nổ này được giải thích như sau: nhiệt độ bắt cháy của hỗn hợp Hydro-Oxy có tỷ lệ 2:1 là 550⁰C nhưng chỉ cần một điểm ở trong hỗn hợp đạt tới nhiệt độ đó, phản ứng xảy ra tại điểm đó sẽ đốt nóng những phân tử H₂ và O₂ ở chung quanh làm cho chúng phản ứng với nhau và phản ứng cứ thế lan truyền rất nhanh trong toàn bộ thể tích của hỗn hợp gây ra hiện tượng nổ vì nhiệt của phản ứng đã làm thể tích khí tăng lên đột ngột.

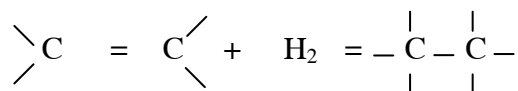
Do phản ứng phát ra nhiều nhiệt nên ngọn lửa của hydro cháy trong Oxy nguyên chất có nhiệt độ khoảng 2500⁰C.

+ Với các hợp chất:

- H₂ có thể lấy oxy hay halogen từ nhiều hợp chất của kim loại và phi kim loại (ứng dụng để điều chế kim loại tự do: Cu, Pb, Fe, Hg, Ni, W).



- Khi có mặt Pt xúc tác, hydro có thể khử nhiều hợp chất hữu cơ tan trong dung môi hữu cơ: khử hợp chất không no thành no, khử andehyd thành rượu



- Hydro tan được trong các kim loại kém hoạt động (Pd, Ni, Pt). Khi đó, H₂→2H, hydro xâm nhập vào mạng tinh thể kim loại tạo thành dung dịch rắn với liên kết kim loại.

- Hydro nguyên tử:

TN : FeCl₃ + HCl + Zn → hydro vừa được giải phóng biến FeCl₃ (màu vàng nhạt) thành FeCl₂ (màu xanh nhạt) (1).



Giải thích : Trường hợp 1: hoạt tính đặc biệt đó của hydro là do hydro tác dụng với FeCl₃ trong thời gian phân ly có nghĩa là trong thời gian những nguyên tử H chưa kết hợp với nhau thành phân tử H₂

Điều kiện:

1/ Dùng nhiệt độ cao để phân ly phân tử H₂ thành nguyên tử H:



Nhiệt độ càng cao thì tỷ lệ H nguyên tử càng nhiều và phải dùng ngay vì dễ nguội thì có phản ứng nghịch.

2/ Phóng điện yên lặng trong hydro có áp suất bé từ 0,1 → 1mmHg. Ở điều kiện thường, hydro nguyên tử có thể kết hợp với O₂, S, P, As khử oxy của nhiều kim loại, đẩy được một số kim loại (Cu, Ag, Pb) ra khỏi dung dịch muối và tham gia vào những phản ứng mà trong cùng điều kiện đó hydro phân tử không có khả năng.

Giải thích: Trong các phản ứng hóa học, H₂ trước hết phải phân ly thành nguyên tử, quá trình này đòi hỏi nhiều năng lượng, còn khi tương tác với H thì không cần năng lượng phân hủy nên phạm vi phản ứng sẽ rộng hơn.

3. Trạng thái tự nhiên - điều chế - ứng dụng:

a. Trạng thái tự nhiên

- Hydro là nguyên tố phổ biến trong tự nhiên. hàm lượng của nó trong vỏ trái đất là 17% tổng số nguyên tử.

Ở Địa cầu, hydro có ít dưới dạng đơn chất nhưng có rất nhiều dưới dạng hợp chất : nước, đất đá, chất khoáng, cơ thể động thực vật...

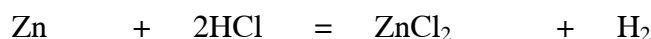
Hydro lại là phổ biến nhất trong vũ trụ, nó chiếm một nửa trọng lượng của Mặt trời và phần lớn các vì sao, có trong khí quyển của nhiều hành tinh, sao chổi, vân tinh...

- Có 3 đồng vị: proti (¹H) 99,984%; Deuteri (²H hay D) 0,016% và Triti (³H hay T):10⁻⁴% ¹H và ²H là đồng vị bền, ³H là đồng vị phóng xạ.

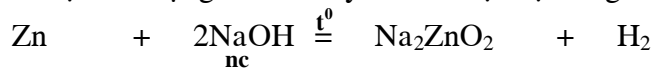
b. Điều chế

+ Trong phòng thí nghiệm:

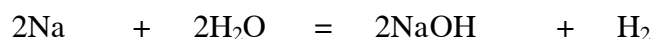
- Cho HCl hay H₂SO₄(l) tác dụng với những kim loại đứng trước hydro trong dãy Bekelev:



- Cho kiềm đặc tác dụng với Al hay Zn ở nhiệt độ nóng:



- Cho kim loại kiềm, kiềm thổ tác dụng với nước :



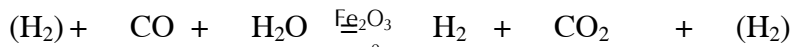
+ Trong công nghiệp:

- Điện phân nước chứa một lượng nhỏ H₂SO₄ hay NaOH

- Cho hơi nước tác dụng với C ở nhiệt độ cao (phương pháp khử Oxy của hơi nước bằng than)

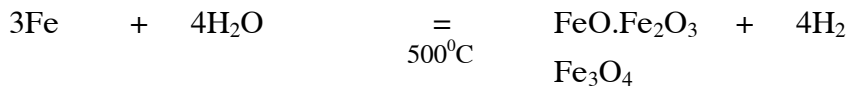


Hỗn hợp khí CO + H₂ gọi là khí than ướt khó tách ra. Người ta cho hỗn hợp này cùng với hơi nước đi qua Fe₂O₃ nung nóng đến 450⁰C làm chất xúc tác, CO sẽ biến thành CO₂ đồng thời thu thêm được một lượng khí H₂



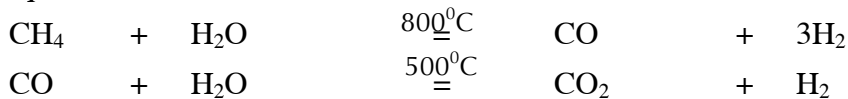
Rửa khí thu được với nước ở áp suất 20at để hòa tan CO₂, tách nó ra xong rửa với 1 dung dịch muối Cu(1)/NH₄OH để hấp thụ dấu vết CO còn sót lại. Còn lại là H₂ sạch.

- Phương pháp khử hơi nước bằng sắt: cho hơi nước đi qua sắt nung đỏ ở 500⁰C.



- Phương pháp biến đổi khí CH₄ (phương pháp kinh tế nhất): CH₄ được biến đổi bằng tác dụng của hơi nước ở 800⁰C → 1000⁰C, xúc tác là Ni pha Co:

Có 2 quá trình biến đổi:



c. Ứng dụng: Hydro có nhiều ứng dụng quan trọng

- Dùng để tổng hợp NH₃, HCl...
- Dùng làm nguồn nhiên liệu hóa học (hỗn hợp CO và H₂ gọi là khí than ướt đốt cháy được).
- Dùng để hydro các loại dầu mỡ để được những thứ đặc và tốt hơn.
- Dùng trong đèn xì hydro để hàn và cắt kim loại khó chảy (vì khi đốt với Oxy nhiệt độ lên đến 2600⁰C).
- Dùng để điều chế kim loại có độ tinh khiết cao

B. HALOGEN

I. ĐẶC TÍNH CHUNG

Nhóm VII_A (Halogen) gồm các nguyên tố : Flor (F), Clor (Cl), Brom (Br), iod (I) và Astatin (At). Chúng có tên là Halogen (Hy Lạp: "Sinh ra muối") do khả năng có thể hóa hợp với kim loại kiềm để cho muối điển hình. quan trọng nhất về mặt lý thuyết cũng như ứng dụng là Clor. Nguyên tố Astantin phóng xạ và hiếm là một nguyên tố ít được nghiên cứu.

+ Một vài tính chất của Halogen

	F	Cl	Br	I	At
Z	9	17	35	53	85
Cấu hình e	[He]2s ² 2	[Ne]3s ² 3	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4	[Kr]4d ¹⁰ 5s	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 16

R _{cộng hóa trị} (A ⁰)	p ⁵	p ⁵	p ⁵	s ² p ⁵	s ² p ⁶
E _{ion hóa 1} (Kcal/ptg)	0,71	0,99	1,14	p ⁵	p ⁵
Ái lực e (Kcal/ptg)	401,8	300,7	273,0	1,33	--
Độ âm điện	79,5	83,4	77,3	214,1	--
E ⁰ (X ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2X ⁻)	4,0	3,0	2,8	70,5	--
(V)	2,87	1,36	1,07	2,6	2,2
E _{X-X} (Kcal/ptg)	38	58	46	0,54	--
D _{X-X} (K ⁰)	1,42	2,00	2,29	36	25
T _{nc} ⁰ (⁰ C)	-233	-100,98	-7,2	2,67	--
T _s ⁰ (⁰ C)	-187	-34,15	58,75	113,5	299
Năng lượng hydrat hóa	122	89	81	184,5	411
				72	--

- Cấu hình electron hóa trị ns²p⁵ nên có thể thu thêm 1e để cho X⁻ khi tác dụng với kim loại: X + e = X⁻ hay tạo nên liên kết cộng hóa trị bằng cách góp chung 1e độc thân với nguyên tố khác => Halogen là nguyên tố không kim loại điển hình.

Tính chất các Halogen cũng như hợp chất của chúng giống nhau nhiều và biến đổi khá đều đặn trong nhóm (riêng giữa F₂ và Cl₂ hơi khác nhau nhiều).

Trong hợp chất với hầu hết các nguyên tố, Halogen có mức oxy hóa -1. F không có mức oxy hóa dương, các halogen khác có mức oxy hóa dương +1, +3, +5, +7 trong các hợp chất với những nguyên tố âm điện hơn như F, O, N

- Từ Clor trở xuống, các Halogen có thể dùng Orbital d để tạo nên nhiều phân tử mà lớp ngoài cùng có hơn 8e

VD: I có thể cho những hợp chất IF₅, IF₇

II. ĐƠN CHẤT

Ở cả 3 trạng thái, các Halogen đều gồm những phân tử 2 nguyên tử

Cấu hình eX₂: (σ_s^{lk})², (σ_s)², (σ_z^k)², (π_x^{lk})², (π_y^{lk})², (π_x^{*})², (π_y^{*})².

X - X

Trong các phân tử Cl₂, Br₂, I₂ ngoài liên kết σ còn có một phần của liên kết π tạo nên bởi sự che phủ của các Orbital d (F₂ không có khả năng này nên E_{F-F} bé hơn Cl₂) từ Cl₂ đến I₂, E_{lk} giảm dần khi d_{lk} tăng lên.

1. Tính chất:

a. Lý tính

Ở điều kiện thường, Flo là chất khí màu lục sáng, Clo là chất khí màu vàng lục, Brom là chất lỏng màu nâu đỏ, Iod là chất rắn màu tím đỏ và ánh kim, At có

dạng kim loại. Các halogen có mùi hắc khó ngửi, rất độc, nguy hiểm cho bộ máy hô hấp khi hít phải một lượng hơi của chúng.

Độ bền nhiệt của các halogen biến đổi phù hợp với chiều biến đổi của $E_{ik}:F_2$ bắt đầu phân hủy thành nguyên tử ở $450^{\circ}C$, Cl_2 ở $800^{\circ}C$, Br_2 ở $600^{\circ}C$ và I_2 ở $400^{\circ}C$.

T_{nc}^0 và T_s^0 của các halogen tăng từ F_2 đến I_2 .

Các halogen ít tan trong nước. Ở điều kiện thường, 1 lít nước hòa tan được 2,5 lít Clo, hay 35g Brom hay 0,2g iod. Với Flo thì không thể nói đến sự tan trong nước vì khi tiếp xúc với nước ở nhiệt độ thường Flo phân hủy nước tạo thành axit HF và cho khí O_2 bay ra



Vì phân tử không cực nên các halogen (trừ F_2) đều tan nhiều trong các dung môi hữu cơ như rượu, benzen, CCl_4 , CS_2 ...

Iod tan nhiều trong dung dịch iodua do sự tạo thành ion phức Tri-iodua



Iod rắn có áp suất hơi rất lớn nên ở nhiệt độ thường nó bay hơi rõ rệt và khi đun nóng nhanh nó thăng hoa mà không nóng chảy. Hơi iod có màu tím và khi được làm lạnh thì hóa rắn.

Trong dung dịch tinh bột loãng, iod cho màu lam thẫm, màu này biến mất khi đun nóng và trở lại khi để nguội.

b. Hóa tính:

Tính chất hóa học điển hình của các halogen là tính oxy hóa rất mạnh. Tính chất này giảm dần từ F_2 đến At phù hợp với chiều giảm độ âm điện và thế điện cực chuẩn của halogen (Flor tuy có ái lực e bé hơn Clor nhưng do có năng lượng liên kết nhỏ hơn và năng lượng Hydrat hóa lớn hơn nên vẫn hoạt động hơn Clor).

Để thấy rõ hoạt tính hóa học của các halogen giảm từ Flo đến iod, ta hãy xét vài phản ứng điển hình:

- F_2 có thể tác dụng với hầu hết các nguyên tố trừ O_2 và N_2 .
- Cl_2 tác dụng với hầu hết nguyên tố trừ O, N, C, Ir
- Br_2 tác dụng với các nguyên tố giống Cl_2 nhưng các phản ứng xảy ra kém mãnh liệt hơn.
- I_2 tác dụng trực tiếp với một số nguyên tố ít hơn.
- + Với cùng một nguyên tố, phản ứng của các halogen xảy ra theo một mức độ mãnh liệt giảm dần từ F_2 đến I_2 .

VD: Với H_2

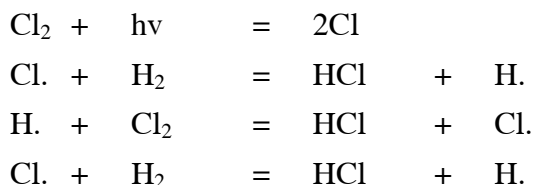
* Flo cho phản ứng nổ với hydro ngay trong bóng tối và ở nhiệt độ rất thấp khi Flo còn ở thể rắn vào Hydro ở thể lỏng



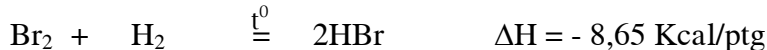
* Clo chỉ cho phản ứng nổ với Hydro khi đặt ra ngoài ánh sáng chói của Mặt trời hay dùng lửa để đốt



Phản ứng này là phản ứng dây chuyền điển hình, đầu tiên do sự hấp thụ năng lượng từ ánh sáng hoặc do đốt nóng, phân tử Cl_2 phân ly thành nguyên tử, sau đó mỗi nguyên tử Clo cho phản ứng dây chuyền theo cơ chế gốc tự do.



* Brom hoạt động kém Clo, phải đốt nóng thì phản ứng mới có tốc độ thấy được.

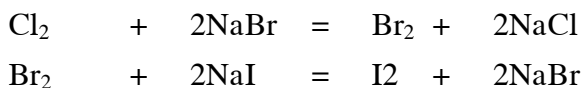


* Iod hoạt động còn kém hơn nữa, phải đốt nóng mạnh mới có phản ứng thuận nghịch và thu nhiệt

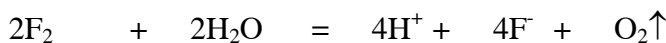


+ Một halogen hoạt động có thể tác dụng với muối halogen giải phóng ra halogen kém hoạt động hơn.

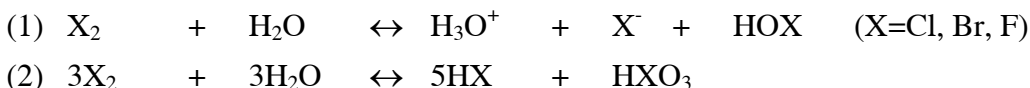
- * Khí Flo khô có thể đẩy Clo ra khỏi muối Clorua.
- * Trong dung dịch, Clo đẩy Brom ra khỏi Bromua, Iod ra khỏi iodua.
- * Brom đẩy được Iod ra khỏi iodua.



+ Khi tan trong nước, halogen tác dụng với nước



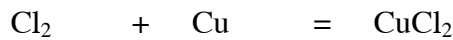
Đối với Clo và Brom, quá trình oxy hóa nước giải phóng oxy có thể xảy ra về mặt nhiệt động học nhưng đòi hỏi những năng lượng hoạt hóa cao nên phản ứng xảy ra theo hướng khác:



Từ Clo đến Flo, cân bằng chuyển dịch về trái, ta có các hằng số cân bằng lần lượt như sau : $Cl_2 : 4,2.10^{-4}$; $Br_2 : 7,2.10^{-9}$, $F_2 : 2.10^{-13}$

- Tác dụng với kim loại: Với những kim loại có tính dương điện mạnh như Na, K, Mg...halogen có thể cho phản ứng ngay ở nhiệt độ thường. Halogen tác dụng với

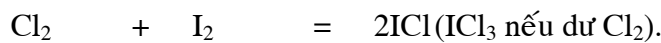
những kim loại có nhiều mức oxy hóa cho các halogenua kim loại ứng với số oxy hóa cao nhất.



Các halogenua kim loại hay kim loại có thể chuyển từ mức oxy hóa thấp đến mức oxy hóa cao hơn khi bị oxy hóa bởi những halogen tương ứng.



+ Tính khử: Không thể hiện đối với Flo và Clo nhưng tăng lên từ Brom đến At khi tác dụng với những chất oxy hóa mạnh



2. Trạng thái tự nhiên:

Là những nguyên tố hoạt động nên các halogen không tồn tại ở trạng thái tự do mà chỉ tìm thấy ở dạng hợp chất, thường là những halogen kim loại mạnh (Na, K, Ca, Mg...)

Hàm lượng Cl = F = 0,02%, Br = $3 \cdot 10^{-5}\%$, I = $4 \cdot 10^{-6}\%$ tổng số nguyên tử.

- Flo có trong khoáng vật Florit (CaF_2).

trong quặng Flo - Apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

trong quặng Cyolit $\text{Na}_3[\text{AlFe}]$

trong xương và men răng

- Clo có nhiều nhất trong NaCl, nước biển chứa trung bình 3%NaCl

1m^3 nước biển chứa 18,2Kg NaCl

trong MgCl_2 (cũng trong nước biển)

trong khoáng vật Sylvinit $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, Carnelit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- Brom và iod: ở dạng muối tương tự như Clo (NaBr , KBr , MgBr_2) thường đi theo các hợp chất tương ứng của Clo nhưng với lượng ít hơn nhiều (1m^3 nước biển chứa 70g Brom và 2,3g iod). iod có dưới dạng iodat và rong biển.

3. Ứng dụng:

- Flo được dùng để Flo hóa các Hydro carbon tạo thành những hợp chất có tính chất đặc biệt như chất làm lạnh thượng hạng Freon (CCl_2F_2), dầu nhờn để bôi trơn máy và nhiều chất dẻo thượng hạng như Teflon...

- Clo là nguyên tố có nhiều ứng dụng quan trọng trong thực tế nhất:

+ Làm trắng mọi thứ sợi Cellulose, không dùng cho lụa, len vì tính oxy hóa quá mạnh của nó làm hỏng các thứ sợi động vật

+ Điều chế Clorua tẩy màu như nước Javel, Clorua vôi, tổng hợp HCl, dùng để diệt trùng nước uống (0,002g Cl/lít).

- Clo là một chất độc, nhiều hợp chất của nó còn độc gấp bội nên hiện nay dùng để sản xuất thuốc trừ sâu như C₆H₆Cl₆, DDT (dicloro diphenyl tricloetan).

- Dùng để điều chế một số dung môi quan trọng như CCl₄, C₂H₂Cl₄.

- Brom:

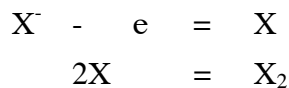
+ Dùng trong kỹ nghệ điện ảnh, phim ảnh, giấy ảnh.

+ Dùng làm dược phẩm, NaBr là thuốc an thần.

- Iod là chất khử trùng tốt nhất đối với vết thương, thường dùng dưới dạng rượu iod, vừa diệt trùng vừa kích thích các mô phát triển làm cho vết thương mau lành.

4. Điều chế:

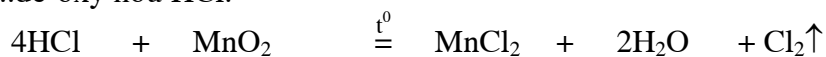
Phương pháp dùng để điều chế các halogen là dựa trên phản ứng oxy hóa các halogenua.



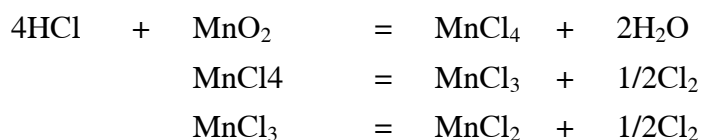
- Flo là chất oxy hóa mạnh nhất nên không có chất nào oxy hóa được F⁻. Phương pháp duy nhất là oxy hóa F⁻ bằng điện phân, nó oxy hóa mãnh liệt ở anot giải phóng F₂. người ta điện phân KHF₂ nóng chảy hay dung dịch KHF₂ trong HF lỏng.

- Clo : oxy hóa các Clorua

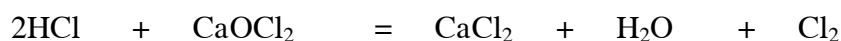
+ Trong phòng thí nghiệm: dùng chất oxy hóa mạnh như MnO₂, KMnO₄, CaOCl₂... để oxy hóa HCl.



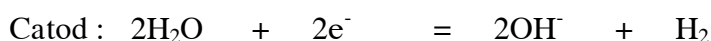
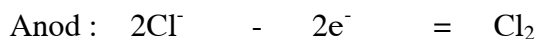
Thật ra có những phản ứng nối tiếp nhau :



Chính MnCl₃ làm cho dung dịch có màu nâu sẫm

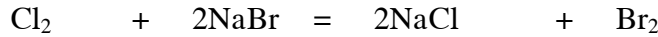


+ Trong công nghiệp : điện phân dung dịch NaCl hay NaCl nóng chảy với bình điện phân có màng ngăn 2 điện cực, anot bằng than chì, catot bằng sắt

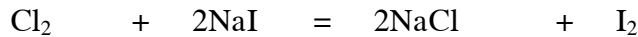


Sản phẩm chính thu được là NaOH.

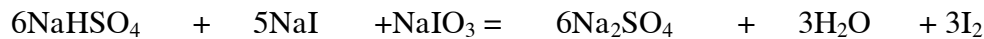
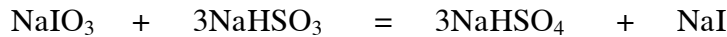
- Brom và iod : điều chế tương tự như Clo
 $2NaX + MnO_2 + H_2SO_4 = X_2 + MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$
 + Trong nông nghiệp : dùng một lượng Clo vừa đủ để oxy hóa Br⁻ trong nước cái ruộng muối, nước cái mỏ KCl.



Hay oxy hóa I trong tro tảo, nước giếng dầu.



Hay dùng NaHSO₃ khử iodat theo 2 giai đoạn



III. HỢP CHẤT

1. Hydro Halogenua :

Các hydro halogenua có công thức chung là HX, trong dung dịch chúng có tính axit, muối của chúng có công thức chung là MX.

a. Lý tính

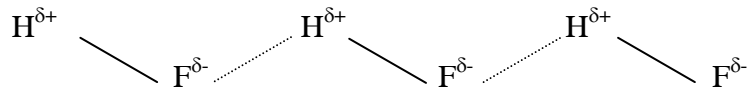
- Ở điều kiện bình thường chúng là những chất khí không màu, có mùi xốc khó ngửi và độc.

Một số đặc điểm của HX :

	HF	HCL	HBr	HI
ΔH^{0}_{tt} (Kcal/ptg)	-64,26	-22,08	-8,60	+6,22
ΔG^{0}_{tt} (Kcal/ptg)	-64,59	-22,75	-12,8	0,31
d_{H-Hal} (Kcal/ptg)	0,92	1,28	1,41	1,60
E_{H-Hal} (Kcal/ptg)	135,1	103,1	87,08	71,05
Momen lưỡng cực (D)	7	1	0,82	0,38
% ion của liên kết	1,91	1,08	12	5
T_{nc}^0 (°C)	43	17	-88	-51
T_s^0 (°C)	-83	-114	-68	-36
Độ hòa tan ở 10°C (mol/l)	19,5	-85	15	12
Độ điện ly α của dung dịch 0,1M	vô hạn	14	0,935	0,950
	0,090	0,926		

+ Trong dãy HF - HCl - HBr - HI, độ dài liên kết tăng (r tăng), năng lượng liên kết giảm nên độ bền nhiệt của phân tử giảm xuống mạnh. HF chỉ phân hủy rõ rệt thành đơn chất ở >3500⁰C, trong khi ở 1000⁰C độ phân hủy của HCl là 0,014%, của HBr là 0,5% và HI là 33%.

- Từ HCl đến HI, T_{nc}⁰ và T_s⁰ tăng lên dần theo chiều tăng của khối lượng phân tử. Riêng HF có T_{nc}⁰ và T_s⁰ cao bất thường do sự trùng hợp mạnh giữa các phân tử (HF)₄ ở 20⁰C, 2 phân tử (HF)₂ ở 30⁰C, đến 90⁰C thì tồn tại ở trạng thái đơn phân tử.

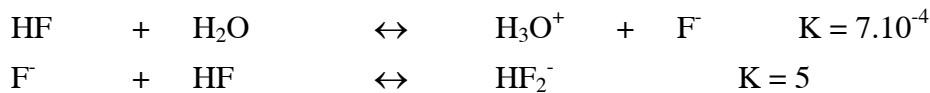


b. Hóa tính

Hai tính chất hóa học chủ yếu là tính acid của dung dịch và tính khử

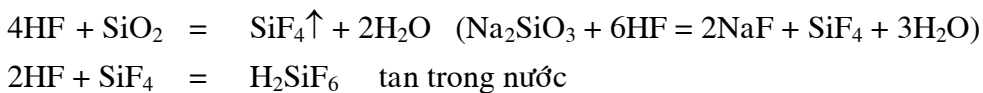
- Tính acid của dung dịch :

Ở thể hay lỏng các hydro halogenua không thể hiện tính acid (HCl nguyên chất ở thể lỏng không dẫn điện, không ăn mòn kim loại... khả năng tự ion hóa của chúng ở trạng thái lỏng không lớn). Dung dịch nước của các hydro halogenua là những acid và được gọi là acid halogenhydric. Dung dịch HCl, HBr, HI là những acid mạnh nhất, riêng HF là acid yếu vì ngoài quá trình phân ly kém của HF do năng lượng liên kết lớn còn có thêm một quá trình tạo ion phức của F⁻ với HF thành Florohydrogenat HF₂⁻



Vì một phần các phân tử HF liên kết thành ion phức [HF₂]⁻ nên hàm lượng tương đối của H₃O⁺ không đáng kể ;do đó dung dịch HF chỉ có độ mạnh acid trung bình. Cũng vì vậy mà khi trung hòa các dung dịch HF sẽ không thu được Florua mà là những Florohydrogenat kiểu K[HF₂], K[HF₂F₃], K[HF₂F₄], K[HF₂F₅]. ion hydrogenat Polymer có dạng ziczac, chúng được tạo thành nhờ liên kết hydro.

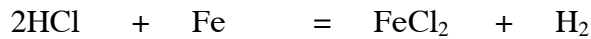
Đặc điểm của acid Flohydric là tác dụng được với SiO₂.



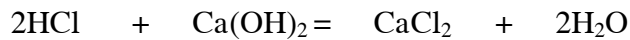
Không chứa HF trong bình thủy tinh mà phải dùng bình nhựa. HF là acid độc, khi rơi vào da nó gây vết loét khó lành.

Khi đi từ HF đến HI, tính acid của dung dịch tăng lên do khoảng cách giữa 2 hạt nhân của 2 nguyên tử H và X tăng lên, E_{H-X} giảm nên phân tử càng dễ bị ion hóa.

Các dung dịch HX tác dụng với kim loại đứng trước H để tạo thành halogenua kim loại ứng với mức oxy hóa thấp của kim loại



Với các oxyt và hydroxyt kim loại, phản ứng xảy ra dễ dàng hơn với kim loại

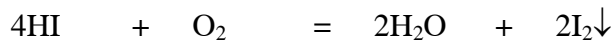


- **Tính khử** : Trừ HF, các hydrohalogenua khác đều thể hiện tính khử. Tính khử tăng dần từ HF đến HI theo độ kém bền của liên kết H - X, vì độ sai biệt năng lượng của 2 Orbital 1s của H và np của X tăng dần từ F đến I → khả năng nhường điện tử của X⁻ tăng dần từ F đến I.

+ HF không thể hiện tính khử.

+ HCl có tính khử yếu, chỉ thể hiện khi tác dụng với chất oxy hóa mạnh như MnO₂, KMnO₄, KClO₃ ...

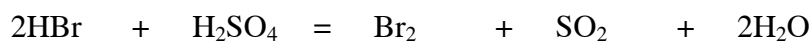
+ Nếu bỏ ngoài ánh sáng và không khí thì dung dịch HCl không bị biến đổi, dung dịch HBr bị oxy hóa chậm, vàng dần, dung dịch HI bị phân hủy nhanh hơn



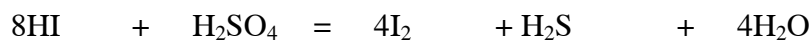
+ Đối với H₂SO₄ đặc thì :

HCl không khử được H₂SO₄

HBr khử được H₂SO₄ về SO₂



HI khử H₂SO₄ đến H₂S



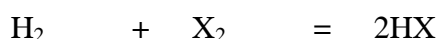
c. Ứng dụng

- HCl : Dùng để điều chế Vinyl clorua từ Axetylen, các muối clorua kim loại, dược phẩm, phẩm nhuộm.

- HF : Để điều chế Cryolit nhân tạo (K₃AlF₆), dùng để sản xuất ween, khắc thủy tinh.

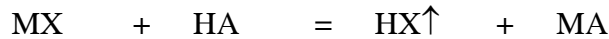
d. Điều chế

- Phương pháp tổng hợp: phương pháp này dựa vào ái lực lớn của các halogen với hydro :



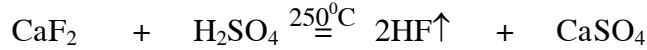
Phương pháp là phương pháp số 1 để điều chế HCl hiện nay trên thế giới. Trong tổng hợp HCl, người ta dùng Cl₂ và H₂ là sản phẩm phụ của quá trình điện phân dung dịch NaCl khi sản xuất NaOH. Cho Clo đi vào giữa ngọn lửa của hydro. Hỗn hợp cháy, nhiệt độ lên đến 2300⁰C tạo ra khí HCl, sau đó làm nguội và cho tan trong nước nguyên chất sẽ thu được acid rất tinh khiết.

- Tác dụng của một acid khó bay hơi trên một halogenua kim loại: phương pháp này dựa vào tính dễ bay hơi của các halogenua.

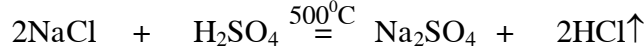


Trong công nghiệp, người ta dùng H_2SO_4 đặc nóng để điều chế HF và HCl

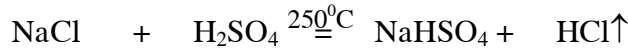
* Đối với HF: Đây là phương pháp duy nhất để điều chế nó đi từ CaF_2



* Đối với HCl: Đây là phương pháp lạc hậu, đi từ NaCl

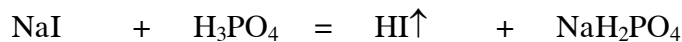
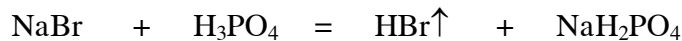


Tuy nhiên trong phòng thí nghiệm, đây là phương pháp tiện lợi hơn cả

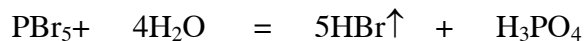
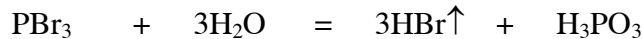


Không thể dùng H_2SO_4 (đ) để điều chế HBr và HI vì H_2SO_4 đặc nóng là chất oxy hóa mạnh sẽ oxy hóa HBr và HI cho ra Br_2 và I_2 .

* Điều chế HBr, HI: Dùng H_3PO_4 là một acid khó bay hơi và không có tính oxy hóa.

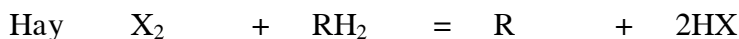
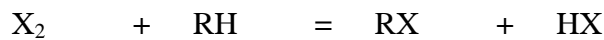


- Thủy phân các Photpho halogenua: các Photpho halogenua là những halogenua không kim loại, không bền, khi tiếp xúc với nước bị thủy phân hoàn toàn thành hydro halogenua.

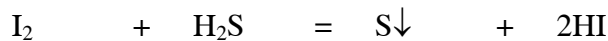


Phương pháp này thường dùng để điều chế HBr và HI. Trong thực tế người ta không đi từ Photpho halogenua mà cho 3 thứ halogen, photpho đỏ và nước tác dụng trực tiếp với nhau.

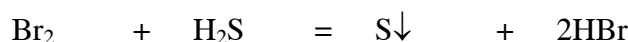
- Tác dụng của halogen với hợp chất chứa hydro: Phương pháp này dựa vào ái lực của halogen với hydro.



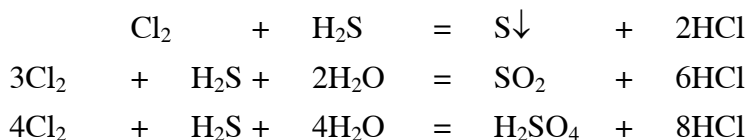
Phương pháp này thích hợp để điều chế HBr và HI, nhất là HI bằng cách cho một luồng khí H_2S đi qua nước iod:



Nước Brom có tính oxy hóa mạnh hơn nước Iod nên có thể oxy hóa H_2S thành những sản phẩm chứa S có mức oxy hóa cao hơn.

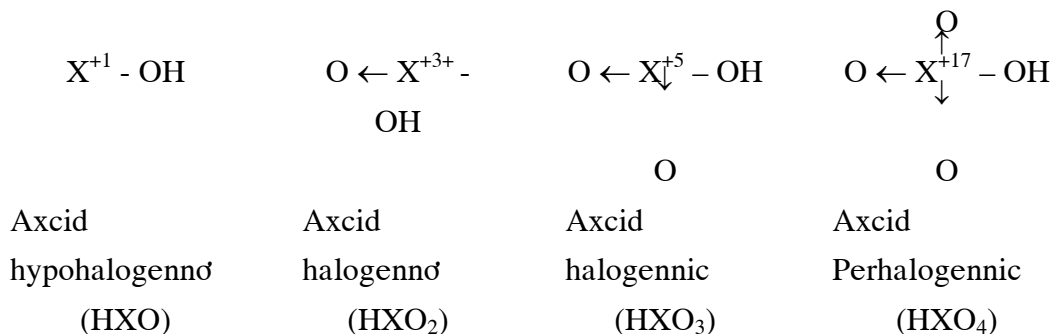


Với nước Clo, ta có:



2. Các hợp chất với OXY:

a. Các oxy acid của halogen:



Trong đó dãy oxy acid của Clo là phong phú và quan trọng hơn cả.

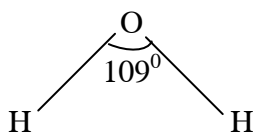
Theo thứ tự tăng dần số nguyên tử oxy thì độ mạnh của acid tăng lên, độ bền tăng lên và khả năng oxy hóa giảm xuống.

a.1 Các oxyt acid của Clo:

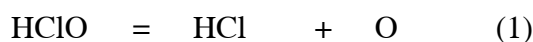
► Tính chất chung:

Ngoài tính acid, chúng đều có tính oxy hóa mạnh. Muối của chúng bền hơn acid nên trong công nghiệp thường điều chế những muối để làm chất oxy hóa mạnh.

- Acid Hypoclorơ và muối Hypoclorit.



Là một acid không bền, chỉ được biết trong dung dịch loãng; ngay trong dung dịch loãng nó cũng tự phân hóa dần theo 3 hướng khác nhau:



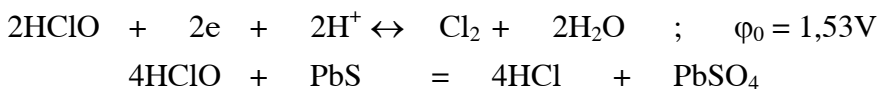
tốc độ tương đối của các phản ứng phụ thuộc vào điều kiện của thí nghiệm và thay đổi điều kiện ta có thể phân hóa theo một hướng:

(1) Diễn ra khi có ánh sáng mặt trời tác dụng trực tiếp hay có những chất thu dễ dàng oxy hay có vài chất xúc tác nhất định như muối Co...

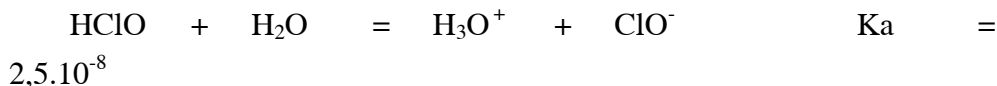
(2) Diễn ra khi có chất háo nước như CaCl₂.

(3) Dẫn ra khí đun nóng dung dịch.

Thường gặp nhất là (1) → HClO có tính oxy hóa mãnh liệt, oxy hóa ở nhiệt độ thường trong môi trường, đưa chất phản ứng đến mức oxy hóa tối đa



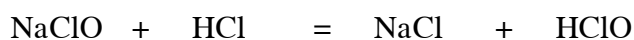
+ Là một acid rất yếu



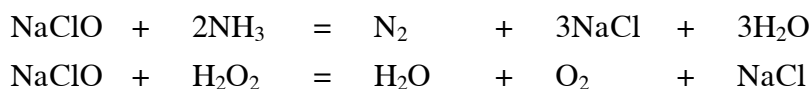
Ngay cả acid carbonic cũng đẩy nó ra khỏi muối Hypocloric



+ Điều chế: Cho muối Hypocloric tác dụng với acid loãng.



Muối hypoclorit bền hơn HClO nhưng khả năng oxy hóa cũng tương tự. Trong dung dịch, hypoclorit có thể oxy hóa $\text{M}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{CO}^{2+}$ và Fe^{2+} thành hydroxyt kim loại có mức oxy hóa cao hơn, $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, $\text{Br}_2 \rightarrow \text{BrO}_3^-$, $\text{I}_2 \rightarrow \text{IO}_3^-$

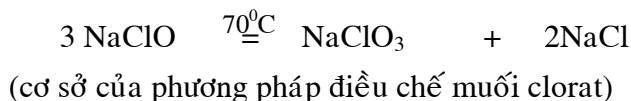


- Nước Javel: Là dung dịch nước của NaCl và NaClO được tạo nên khi điện phân dung dịch NaCl loãng (15 - 20%) trong bình điện phân không có màng ngăn 2 cực:

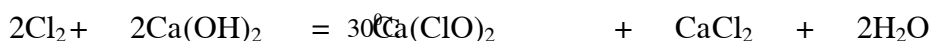


Nước Javel là chất lỏng không màu, mùi clo, có tính oxy hóa mãnh liệt trong mọi môi trường. Được dùng làm chất tẩy màu, khử độc, chất oxy hóa mạnh.

Muối NaClO bị nhiệt phân dễ dàng, đun nóng lên 70°C , nó chuyển thành muối clorat và clorua.

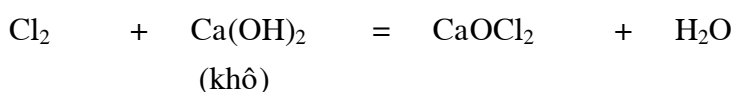


- Calci Hypoclorit $\text{Ca}(\text{ClO})_2$: Cho khí Clo tác dụng với vôi tôi khá ướt ở 30°C



$\text{Ca}(\text{ClO})_2$ có tính chất tương tự như NaClO. Vì sự điều chế nó không được kinh tế nên trong công nghiệp chỉ điều chế một phẩm vật gần tương tự là Clorua vôi.

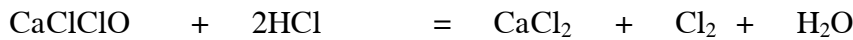
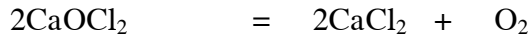
- Clorua vôi (CaOCl_2) : Là một muối hỗn hợp của 2 acid Cl và ClO^- , được điều chế bằng cách cho khí Clo đi qua trên mặt một lớp vôi tôi khô và rời.



Là một chất bột màu trắng có tính oxy hóa mạnh, trong không khí bị phân hủy dần.



Nó được dùng làm chất sinh ra oxy hay clo.

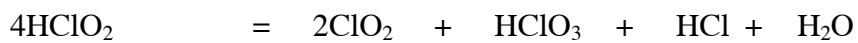


Clorua vôi là chất tẩy màu rất tốt, dùng để tẩy uế, tẩy trắng bột giấy, các sợi Cellulose, là chất khử độc vì nó có khả năng phản ứng với các chất hữu cơ.

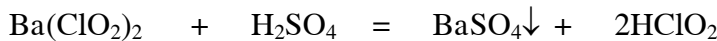
- Acid clorơ và muối clorit:

+ Acid clorơ: bền hơn HClO nhưng vẫn còn không bền nên có tính oxy hóa mạnh. HClO₂ mạnh hơn HClO nhưng vẫn còn yếu ($K_a = 5.10^{-3}$) nên muối clorit bị thủy phân còn mạnh.

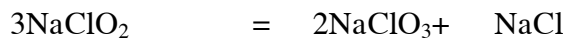
Trong dung dịch HClO₂ phân hủy theo phản ứng:



+ Điều chế: Cho muối Bari clorit tác dụng với H₂SO₄ loãng.

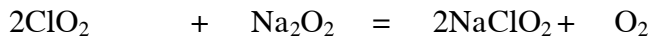


+ Muối clorit: Bền hơn acid clorơ và có tính oxy hóa tương tự. Khi đun nóng có phản ứng tự oxy hóa, tự khử biến thành clorat và clorua (đập mạnh nổ).



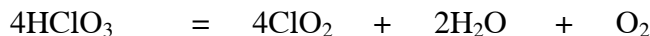
Các clorit khác với hypoclorit là chỉ thể hiện tính oxy hóa trong môi trường acid.

Trong công nghiệp, muối clorit được dùng làm chất tẩy màu. Natri clorit có thể được điều chế bằng tác dụng của ClO₂ với Na₂O₂.



- Acid Cloric và muối Clorat:

+ Acid Cloric: Bền hơn acid Clorơ nhưng vẫn không tồn tại được ở trạng thái tự do. Dung dịch đậm đặc chứa tối đa 40% HClO₃, nếu đặc hơn thì có sự phân hóa:

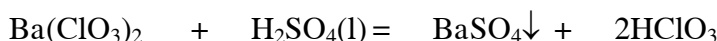


Có tính oxy hóa mạnh nhưng kém mãnh liệt hơn HClO₂, trong dung dịch HClO₃ 40% làm bùng cháy các chất cháy được như giấy, rượu...

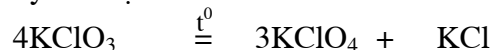


HClO₃ là một acid mạnh (tương đương với acid clohydric), hỗn hợp của nó với HCl là một chất oxy hóa mạnh kiểu cường thủy

+ Điều chế: bằng phản ứng trao đổi



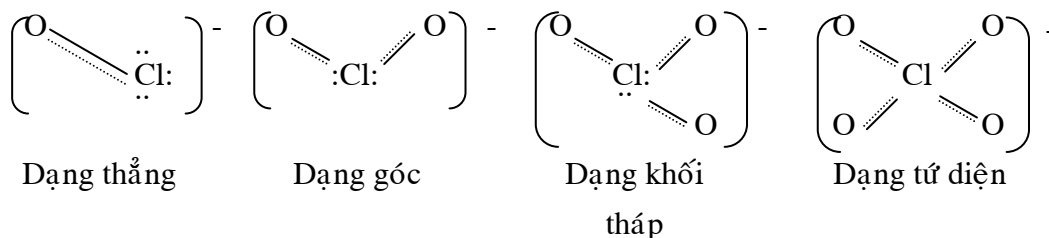
+ Muối clorat: bền hơn acid cloric, có tính oxy hóa mạnh. Khi đun nóng các clorat có phản ứng tự oxy hóa tự khử:




Khi có mặt xúc tác thì phân hủy giải phóng oxy

- * Độ bền của các ỹ acid tăng lên :
 - + HClO chỉ tồn tại trong dung dịch loãng.
 - + HClO₃ trong dung dịch < 40%.
 - + HClO₄ ở dạng tinh khiết.

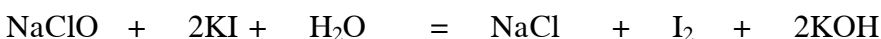
Chiều biến đổi đó phù hợp với chiều tăng độ bền của các ion ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻. Điều này giải thích như sau: số e tham gia tạo thành liên kết σ và π tăng lên khi đi từ Cl⁻ đến ClO₄⁻, ClO₄⁻ đặc biệt bền vì trong ion này tất cả các Orbital hóa trị của Clo đều tham gia tạo thành liên kết.



Vai trò của liên kết (thể hiện trong sự thay đổi độ bội trung bình của liên kết Cl - O (trong ClO⁻, ĐBLK = 1, còn trong ClO₄⁻, ĐBLK = 1,5). Sự tăng độ bội liên kết làm tăng năng lượng liên kết trung bình, làm giảm khoảng cách giữa các hạt nhân và tăng hằng số lực.

	Anion	ClO ⁻	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻
d _{Cl-O}	(A ⁰)	1,70	1,64	1,57	1,45
e _{Cl-O}	(KJ/ptg)	209,0	244,5	245,6	265,5
		-	110 ⁰	106 ⁰	109 ⁰ 28'

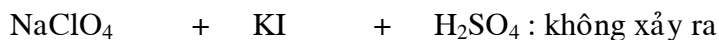
- + Hoạt tính oxy hóa giảm xuống do sự tăng độ bền trong dãy.
- * Các hypochlorit tham gia vào phản ứng oxy hóa khử trong mọi môi trường



- * Các dung dịch Clorat chỉ oxy hóa được trong môi trường acid mạnh



- * Khả năng oxy hóa của ClO₄⁻ trong dung dịch thực tế không biểu hiện



* Độ mạnh của acid tăng lên: điều này được giải thích là trong dãy ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, số nguyên tử oxy khi càng tăng thì độ bền của liên kết O-H trong phân tử càng yếu đi do mật độ e bị kéo về phía liên kết Cl - O làm cho H dễ dàng tách khỏi phân tử nên tính acid trng dãy tăng lên.

- * HClO là acid rất yếu, yếu hơn cả acid carbonic (K_a = 10⁻⁸).
- * HClO₂ là acid mạnh trung bình (K_a = 5.10⁻³)
- * HClO₃ là acid mạnh tương đương HCl, HNO₃.
- * HClO₄ là acid mạnh nhất.

CHƯƠNG IX : ĐẠI CƯƠNG VỀ NGUYÊN TỐ CHUYỂN TIẾP

I. CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ VỊ TRÍ CÁC NGUYÊN TỐ

Các nguyên tố chuyển tiếp bao gồm những nguyên tố họ d và họ f.

Các nguyên tố chuyển tiếp họ d gồm những nguyên tố có 2 lớp e bên ngoài chưa đầy đủ là ns và (n-1)d, trong đó phân lớp (n-1)d ứng với cấu hình (n-1)d¹⁻¹⁰. Chúng gồm 4 nhóm chia làm 3 dãy.

Các nguyên tố họ f (thuộc họ lantan và actini) có ba lớp e bên ngoài chưa đầy đủ, trong đó có phân lớp (n-2)f. Nhìn chung, nguyên tử của các nguyên tố này có cấu hình e hoá trị là: (n-2)f¹⁻¹⁴(n-1)d¹ hay ns².

Chúng gồm 14 nguyên tố họ Lantan và 14 nguyên tố họ Actini: Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg có nhiều tính chất giống nguyên tố chuyển tiếp nên được xếp vào loại các nguyên tố chuyển tiếp. Vậy ta có thể định nghĩa một cách tổng quát theo qui ước:

"Nguyên tố chuyển tiếp là những nguyên tố có phân lớp (n-1)d hay (n-2)f chưa đầy đủ e dưới bất cứ trạng thái oxy hoá nào của nguyên tố ấy".

Nguyên tử của các nguyên tố I_B, II_B các lớp d đã điền đủ e nhưng ở các trạng thái oxy hoá +2, +3 chúng có phân lớp d chưa đầy đủ e.



- Các nguyên tố chuyển tiếp họ d gồm 8 nhóm, chia làm 3 dãy

Dãy I	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Z	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Cấu hình e	3d ¹ 4	3d ² 4	3d ³ 4	3d ⁵ 4	3d ⁵ 4	3d ² 4	3d ⁷ 4	3d ⁸ 4s	3d ¹⁰ 4	3d ¹⁰ 4
hoá trị	s ²	s ²	s ²	s ¹	s ²	s ²	s ²	2	s ¹	s ²
Dãy II	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Z	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Cấu hình e	4d ¹ 5	4d ² 5	4d ⁴ 5	4d ⁵ 5	4d ⁶ 5	4d ⁷ 5	4d ⁸ 5	4d ¹⁰ 5	4d ¹⁰ 5	4d ¹⁰ 5
hoá trị	s ²	s ²	s ¹	s ¹	s ¹	s ¹	s ¹	s ⁰	s ¹	s ²
Dãy III	La	Hf	Ta	W	Re	Cs	Ir	Pt	Au	Hg
Z	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Cấu hình e	5d ¹ 6	5d ² 6	5d ³ 6	5d ⁴ 6	5d ⁵ 6	5d ⁶ 6	5d ⁷ 6	5d ⁹ 6s	5d ¹⁰ 6	5d ¹⁰ 6
hoá trị	s ²	s ²	s ²	s ²	s ²	s ²	s ²	1	s ¹	s ²

- Các nguyên tố chuyển tiếp họ f thuộc loại nguyên tố hiếm tức là các nguyên tố có chỉ số clark $<10^{-2}\%$ (chỉ số clark là chỉ số % khối lượng nguyên tử trong vỏ quả đất), phân tán trong tự nhiên, ít được nghiên cứu và sử dụng, khó điều chế.

Họ	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Zu
Lantan	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	76
n	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^7$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}$	$4f^{14}$
Z	$5d^0$	$5d^0$	$5d$	$5d^0$	$5d^0$	$5d^1$	$5d^1$	$5d^0$	$5d^0$	$5d^0$	$5d^0$	$5d^0$	$0d$	d^1
Cấu hình e	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$	$6s^2$
Hoá trị														
Họ	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Actini	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Z	$5f^1$	$5f^2$	$5f^3$	$5f^4$	$5f^6$	$5f^7$	$5f^7$	$5f^9$	$5f^{10}$	$5f^{11}$	$5f^{12}$	$5f^{13}$	$5f^{14}$	$5f^{14}$
Cấu hình e	6^1d	6^1d	6^1d	6^1d	6^0d	6^0d	6^1d	6^0d	6^0d	6^0d	6^0d	6^0d	$0d$	d^1
Hoá trị	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$	$7s^2$

II. ĐẶC TÍNH CHUNG

Như chúng ta đã biết, tính chất của các nguyên tố trước hết được xác định bởi các e ở lớp ngoài cùng và năng lượng của chúng với hạt nhân hay nói cách khác, số e ở lớp ngoài cùng và năng lượng liên kết giữa chúng với hạt nhân đã quyết định tính chất hoá trị của nguyên tố.

Các nguyên tố chuyển tiếp vì số phân lớp $(n-1)d$ chưa điền đủ e nên gây ra một số tính chất đặc trưng so với các nguyên tố thuộc phân nhóm chính.

1. Chúng là những kim loại: (Vì số e hoá trị tăng lên nhờ các d nên lực liên kết trong tinh thể cũng tăng lên, do đó các kim loại chuyển tiếp thường cứng). Mặt khác sự hiện diện của nhiều e hóa trị cho phép ta giải thích tính dẫn điện và dẫn nhiệt tốt của các kim loại chuyển tiếp.

2. Sự ion hoá:

Vì các nguyên tố chuyển tiếp chỉ khác nhau ở số e thêm vào phụ tầng d nên tính chất của các nguyên tố đó khác nhau rất ít.

VD: Xét các nguyên tố thuộc chu kỳ 4. Khi đi từ Sc đến Zn, kích thước các nguyên tố giảm dần, điều này kéo theo sự tăng năng lượng ion hoá nhưng vì các e chỉ thêm vào phụ tầng 3d nên bán kính nguyên tử giảm rất ít do đó năng lượng ion hóa tăng lên cũng rất ít.

Sau đây là năng lượng cần thiết để tạo thành M^{2+} của các nguyên tố chuyển tiếp chu kỳ 4:

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
471	483	541	532	556	583	596	646	630,5

Cr và Cu có năng lượng ion hoá cao một cách bất thường, có lẽ do hiệu quả của sự phá vỡ trạng thái bán bão hòa và bão hòa ở phụ tầng d của Cr và Cu

3. Có nhiều trạng thái oxy hoá:

Trong nhóm các nguyên tố chuyển tiếp, ngoại trừ Sc, Y và La chỉ có một trạng thái oxy hoá +3, còn các nguyên tố khác đều có ít nhất là hai trạng thái oxy hoá, đó là do các e của phân lớp (n-1)d cũng góp phần cùng với e s để tạo thành các trạng thái oxy hóa đó.

Trạng thái dương thấp nhất là ứng với sự mất đi $2e ns^2$. Các trạng thái khác có thể cạnh tranh nhau 1 đơn vị ứng với sự mất đi các ed.

VD: Ru có 6 trạng thái oxy hóa là +2, +3, +4, +5, +6, +7

Ứng với trạng thái oxy hóa cao thì tính chất của các nguyên tố chuyển tiếp gần giống với nguyên tố phân nhóm chính cùng nhóm, ngược lại ứng với trạng thái oxy hóa thấp thì tính chất của chúng khác nhau nhiều.

VD: $Cl^{+7} (VII_A) : 1s^2 2s^2 2p^6$
 $Mn^{+7} (VII_B) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

→ Cl_2O_7, Mn_2O_7 : trạng thái lỏng ở điều kiện thường, kém bền, là anhydric của axit mạnh $HClO_4, HMnO_4$.

$Cl^{+1} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
 $Mn^{+2} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$

Mn^{2+} còn orbital (n-1)d → tính chất của Cl^{+1} khác tính chất của Mn^{2+}

$Cl_2O (k) : HClO(axit)$
 $MnO (tinh thể) : Mn(OH)_2(baz).$

4. Tính mang màu:

Kim loại chuyển tiếp và hợp chất của chúng thường mang màu, điều này cũng do sự hiện diện của các ed

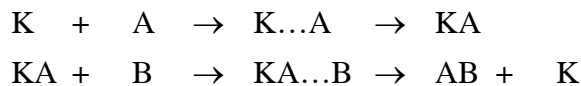
Ta biết ánh sáng trắng mang tất cả các màu, mỗi màu ứng với một năng lượng xác định. Khi ánh sáng trắng tác dụng lên một nguyên tử, năng lượng của ánh sáng chỉ truyền được vào nguyên tử nếu năng lượng này bằng đúng năng lượng cần để ed nhảy lên một mức năng lượng cao hơn. Ở các nguyên tố chuyển tiếp, năng lượng cần để các ed nhảy lên mức cao hơn bằng đúng năng lượng của một số màu trong ánh sáng khả kiến. Do đó khi ánh sáng trắng được chiếu lên một hợp chất nguyên tố chuyển tiếp, một vài màu đã bị hấp thụ do sự kích thích của các ed đó. Ánh sáng còn lại bây giờ bị thiếu đi một số màu nên không còn trắng nữa mà có màu phụ của màu bị hấp thụ. Đó là màu của kim loại chuyển tiếp hoặc hợp chất của chúng.

VD: Một vài hợp chất của Ni hấp thụ ánh sáng đỏ nên màu còn lại là màu xanh lá cây.

5. Tính xúc tác:

Theo thuyết hợp chất trung gian : "Khi chất xúc tác tương tác với phức chất tạo hợp chất trung gian, hợp chất này không bền nhanh chóng tương tác với phức chất kia tạo thành phức chất sản phẩm phản ứng còn chất xúc tác giữ nguyên thành phần".

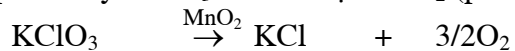
Sơ đồ:



Không bền

Các nguyên tố chuyển tiếp có khả năng hình thành nhiều hợp chất ứng với các trạng thái oxy hóa khác nhau nên chúng có hoạt tính xúc tác.

VD: Sự phân hủy $KClO_3$ khi có mặt MnO_2 (phản ứng điều chế oxy).



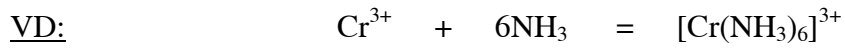
Phản ứng này tiến hành được do tạo thành hợp chất trung gian Mn_2O_3 (không bền) $\rightarrow MnO_2 + O_2$

6. Tính thuận từ:

Nguyên tử của các nguyên tố chuyển tiếp, cũng như hợp chất của chúng với phân lớp e (n-1)d chưa đầy đủ có một số e chưa ghép đôi nên thường là những chất thuận từ. Ngoài ra một số nguyên tố chuyển tiếp có thể thể hiện tính sắt từ (tính thuận từ ở mức độ cao).

7. Khả năng tạo phức:

Ở nguyên tố chuyển tiếp có các phân mức (n-1)d ns có orbital trống nên nó dễ tham gia tạo liên kết phối trí với các chất khác hình thành phức chất.



6 phân tử NH₃ đã cho 6 đôi e dư của nó vào các orbital trống của Cr³⁺ có cơ cấu e.

