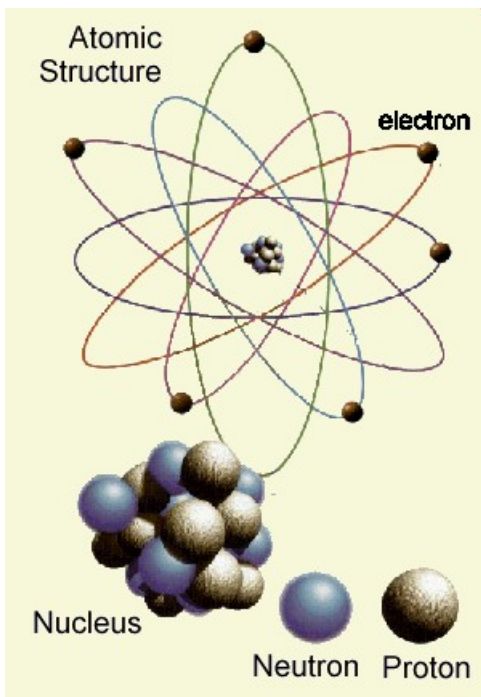


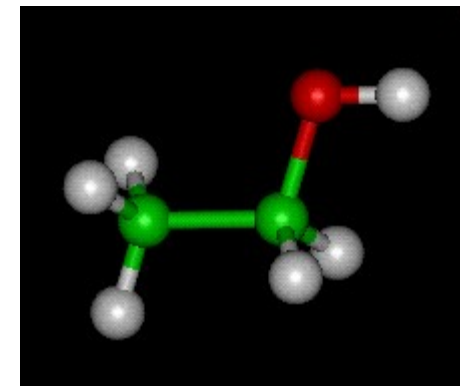


HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG B1 GENERAL CHEMISTRY B1



Periodic Table of the Elements

H ¹																	He ²														
Li ³	Be ⁴											B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰														
Na ¹¹	Mg ¹²											Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸														
K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶														
Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴														
Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	La ⁵⁷	Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶														
Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	Ac ⁸⁹	Unq ¹⁰⁴	Unp ¹⁰⁵	Unh ¹⁰⁶	Uns ¹⁰⁷	Uno ¹⁰⁸	Une ¹⁰⁹	Uun ¹¹⁰																						
																		Ce ⁵⁸	Pr ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹
																		Th ⁹⁰	Pa ⁹¹	U ⁹²	Np ⁹³	Pu ⁹⁴	Am ⁹⁵	Cm ⁹⁶	Bk ⁹⁷	Cf ⁹⁸	Es ⁹⁹	Fm ¹⁰⁰	Md ¹⁰¹	No ¹⁰²	Lr ¹⁰³



Giảng viên: TS. Lê Thành Dũng
ltdung@hcmuns.edu.vn

Bố cục chương trình

Chương I: Cấu tạo nguyên tử và bảng hệ thống tuần hoàn

Chương II: Liên kết hóa học

Chương III: Nhiệt hóa học và động hóa học

Chương IV: Dung dịch

Hóa học là khoa học nghiên cứu sự chuyển biến một số chất này thành một số chất khác do sự phân bố lại liên kết hóa học của các nguyên tử và sự xây dựng lại lớp vỏ electron của chúng.

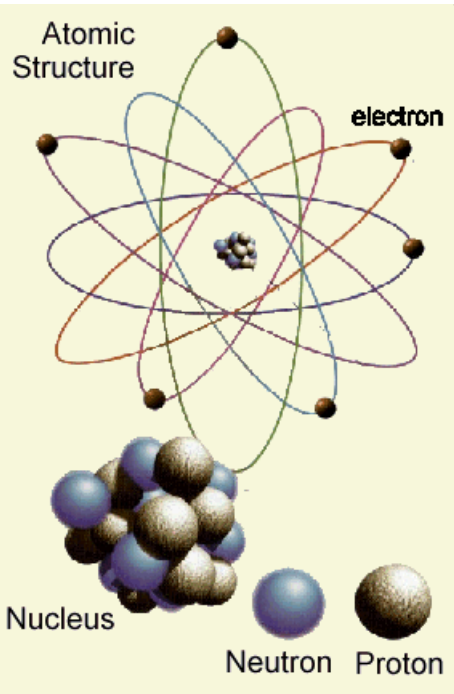
Tài liệu tham khảo chính

1. Raymond Chang, *Chemistry*, McGraw-Hill, Inc, the United States of America, **1991**.
2. Nguyễn Đức Chung, *Hóa Đại Cương*, Nhà xuất bản trẻ, Tp. Hồ Chí Minh, **1996**.
3. J. Clayden, S.Warren, N. Greeves, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, the United Kingdom, **2001**.

CHƯƠNG I:

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ BẢNG HỆ THỐNG TUẦN HOÀN

Cấu tạo nguyên tử - Thành phần nguyên tử



- Nguyên tử được cấu tạo bởi:
 - hạt nhân (proton, notron)
 - các electron

- Tính chất của nguyên tử:

Hạt	Kí hiệu	Điện tích (C)	Điện tích đơn vị	Khối lượng (g)
Electron	e	$-1,602 \times 10^{-19}$	-1	$9,109 \times 10^{-28}$
Proton	p	$+1,602 \times 10^{-19}$	+1	$1,672 \times 10^{-24}$
Notron	n	0	0	$1,675 \times 10^{-24}$



- nguyên tử trung hòa về điện
- khối lượng nguyên tử tập trung ở nhân
- kích thước nguyên tử $\approx 10^{-8}$ cm (1 Å)
- đường kính hạt nhân $\approx 10^{-13}$ cm

- Các thông số của của một nguyên tử:

- Số nguyên tử $Z = \text{Số proton} = \text{Số electron}$ (trong nguyên tử trung hòa điện)
- Số khối $A = \text{Số proton} + \text{số notron} = Z + \text{số notron}$



Cách viết kí hiệu: $\begin{matrix} A \\ Z \\ X \end{matrix}$

Cấu tạo nguyên tử - Đồng vị

- Các nguyên tử có cùng số nguyên tử Z nhưng khác nhau số khối A (tức khác nhau số neutron).

Nguyên tố	Đồng vị	Z	A	Số proton	Số neutron	Hàm lượng (%)
Hidro	Proti (H)	1	1	1	0	99,985
	Đơteri (D)	1	2	1	1	0,015
	Triti (T)	1	3	1	2	nhân tạo
Urani	Urani-234	92	234	92	142	0,005
	Urani-235	92	235	92	143	0,72
	Urani-238	92	238	92	146	99,275

- Các tính chất hóa học của một nguyên tố được xác định chủ yếu bởi các electron và các proton trong nguyên tử, các neutron không tham gia vào các biến đổi hóa học ở các điều kiện thông thường.

⇒ Các chất đồng vị có tính chất hóa học tương tự nhau.

- **Khối lượng nguyên tử trung bình:**

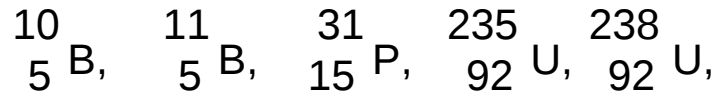
	$\begin{matrix} A1 \\ Z X \end{matrix}$	$\begin{matrix} A2 \\ Z X \end{matrix}$
Hàm lượng (%)	a	100-a



$$\bar{m}_x = a \times A1 + (100-a) \times A2$$

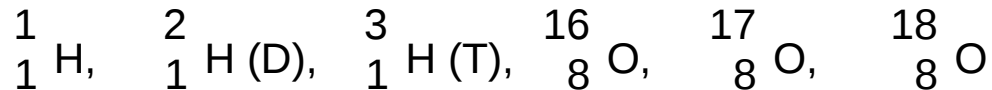
BÀI TẬP

I.1. Xác định điện tích hạt nhân, số proton, số notron, số electron và số khối của các nguyên tố sau:



I.2. Ở trạng thái tự nhiên, đồng có chứa hai đồng vị bền: ${}^{63}_{29}\text{Cu}$, ${}^{65}_{29}\text{Cu}$, với khối lượng nguyên tử lần lượt là 62,93 (69,09%) và 64,9278 (30,91%). Tính khối lượng nguyên tử trung bình của đồng.

I.3. Viết công thức các loại phân tử nước, biết rằng hidro và oxi có các đồng vị sau:



Cấu tạo nguyên tử - Thuyết cơ học lượng tử (Quantum mechanics theory)

Trong các quá trình biến đổi hóa học thông thường: hạt nhân các nguyên tử không bị biến đổi mà **lớp vỏ electron** của chúng biến đổi.

➔ Để nghiên cứu các quá trình biến đổi hóa học ở cấp độ nguyên tử cần biết được các thông tin về các electron trong nguyên tử. Các thông tin đó là:

1. Có bao nhiêu electron hiện diện trong mỗi nguyên tử?
2. Các electron đó có năng lượng như thế nào?
3. Vị trí hiện diện của các electron đó trong nguyên tử?

Thuyết cơ học lượng tử là tập hợp các nguyên lý làm cơ sở cho việc nghiên cứu tất cả các hệ thống vật lý ở cấp độ vi mô (cấp độ nguyên tử).

Sự phát triển của thuyết cơ học lượng tử cho giúp các nhà khoa học giải quyết các câu hỏi trên về các electron trong nguyên tử và hiểu được vai trò của chúng trong các biến đổi hóa học.

Cấu tạo nguyên tử - Thuyết cơ học lượng tử (Quantum mechanics theory)

Giả thuyết De Broglie:

Ở cấp độ vi mô, cũng giống như ánh sáng, các electron thể hiện **tính chất hạt và sóng** (tính chất nhị nguyên). Tính chất sóng của các electron được nhà vật lý người Pháp, Louis de Broglie đưa ra năm 1924:

Sự chuyển động của mọi hạt vật chất có khối lượng m và vận tốc v đều gắn với một sóng có bước sóng λ được xác định theo hệ thức:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

h : hằng số Planck = $6,625 \times 10^{-34}$ J.s

Nguyên lý bất định Heisenberg:

Không thể xác định đồng thời chính xác cả động lượng p và vị trí x của hạt vi mô:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi}$$

h : hằng số Planck = $6,625 \times 10^{-34}$ J.s)

Δp_x : độ bất định (sai số) về động lượng trên phương x

Δx : độ bất định (sai số) về vị trí trên phương x

$$\Delta p_x = m \cdot \Delta v_x \Rightarrow \Delta x \cdot \Delta v_x \geq \frac{h}{2\pi m}$$

Cấu tạo nguyên tử - Thuyết cơ học lượng tử - Phương trình sóng Schrödinger

Nguyên lý bất định Heisenberg cho electron: electron có kích thước nhỏ và chuyển động nhanh nên không thể xác định đúng đồng thời vị trí và năng lượng của electron.

➔ Với electron có năng lượng xác định, chỉ tính được **xác suất hiện diện** của electron ở một **vị trí xác định** quanh nhân nguyên tử.

➔ Xét về mặt toán học: mỗi electron có một **hàm số xác suất $\psi(x, y, z)$** – **hàm số sóng**.

Ý nghĩa của hàm số sóng (hàm sóng):

$\psi^2(x, y, z) dV$: tỉ lệ với xác suất hiện diện của electron trong không gian nhỏ dV

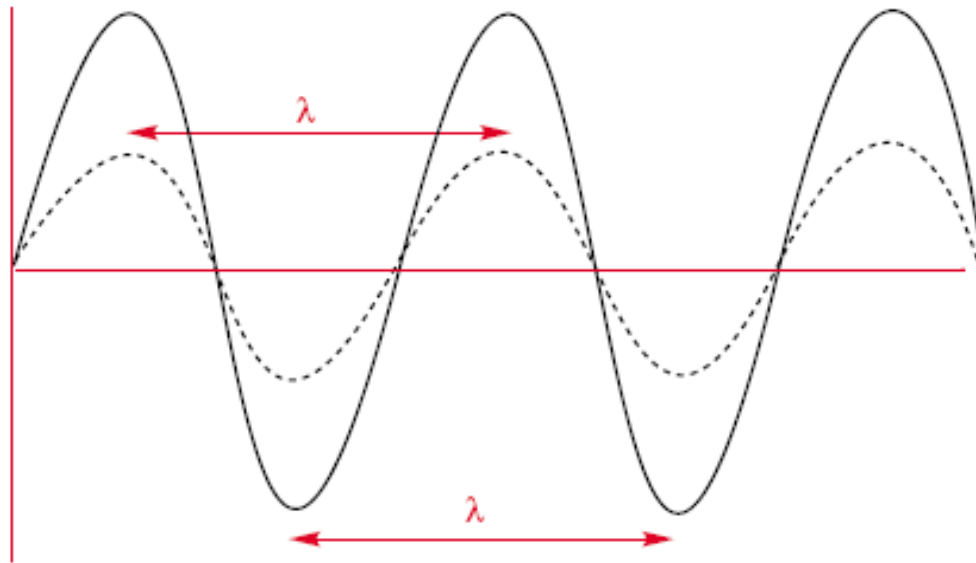
Phương trình Schrödinger: là phương trình của hàm sóng ψ ứng với năng lượng E

$$H\psi = E \times \psi$$

H là toán tử Hamilton: $H = -(\hbar^2/8\pi^2m) \nabla^2 + V$ V: thế năng
 $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$

➔ Giải pt trên sẽ xác định được hàm sóng ψ ứng với năng lượng E . Nghiệm của pt, ψ , còn tùy thuộc vào **ba số lượng tử n, l và m**.

➔ Mỗi electron trong nguyên tử ứng với một bộ ba số lượng tử n, l và m xác định (có năng lượng E xác định) sẽ có một hàm sóng ψ tương ứng.



These two waves both have the same wavelength, λ , but the dashed wave is less intense than the other wave. The intensity is proportional to the amplitude squared.

Độ dài bước sóng λ cho biết năng lượng của sóng

Biên độ dao động của sóng cho biết cường độ của sóng, tức mật độ của hạt vi mô

Cấu tạo nguyên tử - Các số lượng tử của electron

- Mỗi hàm sóng ψ được xác định bởi ba số lượng tử (n, l, m) được gọi là **vân đạo nguyên tử** hay **orbital nguyên tử**.
- Mỗi electron trong nguyên tử được đặc trưng bởi 4 số lượng tử (n, l, m, m_s) như sau:

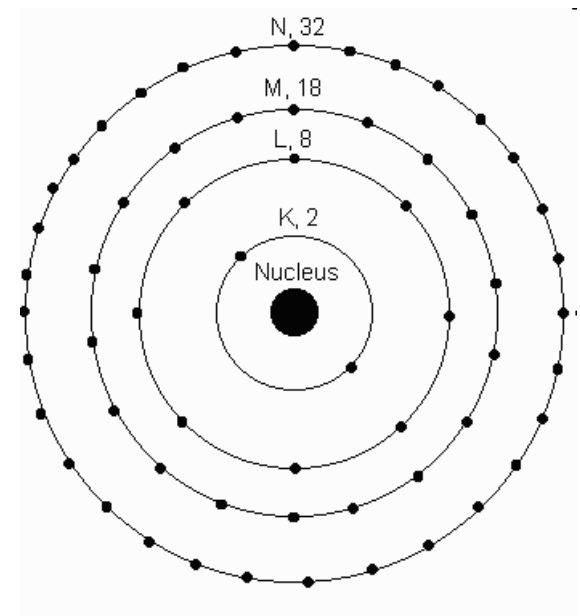
Số lượng tử chính n :

- Cho biết năng lượng và khoảng cách trung bình của một electron tới hạt nhân nguyên tử trong một orbital nào đó, tức cho biết kích thước của orbital.

→ n cho biết electron ở lớp nào

- Các giá trị của n :

n	1	2	3	4	5	6	7
Ký hiệu lớp e	K	L	M	N	O	P	Q



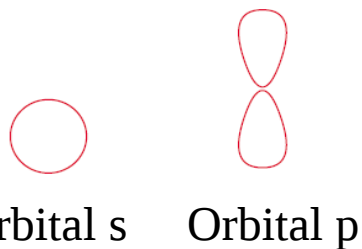
Cấu tạo nguyên tử - Các số lượng tử của electron

Số lượng tử động lượng góc orbital (số lượng tử orbital) l :

- Cho biết hình dạng của orbital.
- Các giá trị của l có thể có phụ thuộc vào n : l có các giá trị từ 0 đến $(n-1)$.

l	0	1	2	3	4	5
Tên orbital	s	p	d	f	g	h

n	1	2	3	4
l	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3
Tên orbital	1s	2s, 2p	3s, 3p, 3d	4s, 4p, 4d, 4f

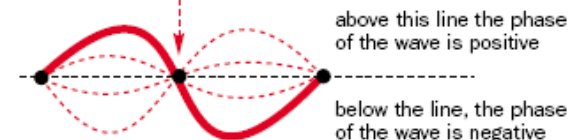


here the different phases of the p orbital are labelled positive and negative - this can be confusing and so is best avoided



here the different phases of the p orbital are shown by shading one half and not the other

after the node, the phase of the wave changes **1 node**

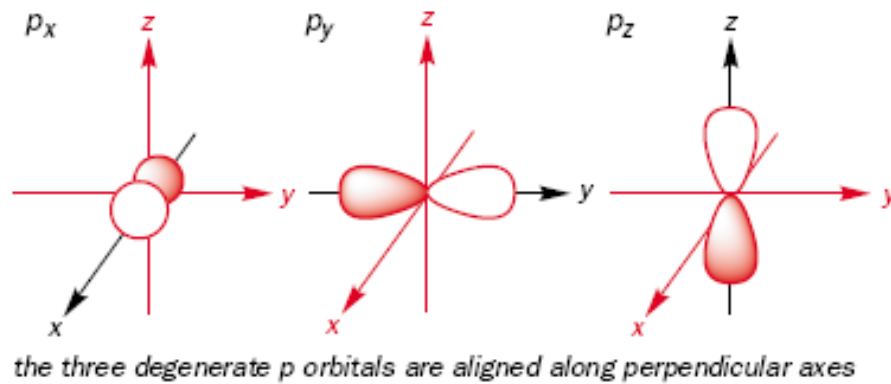


Cấu tạo nguyên tử - Các số lượng tử của electron

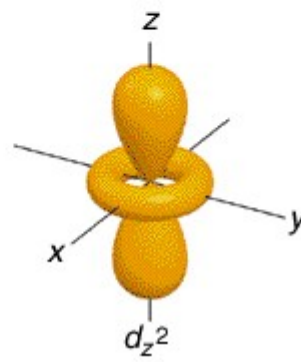
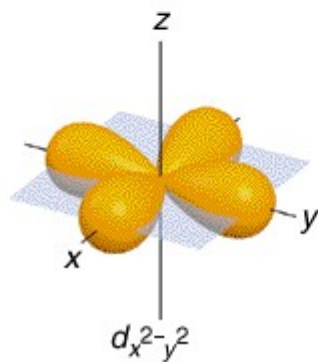
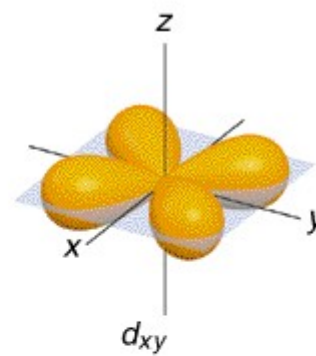
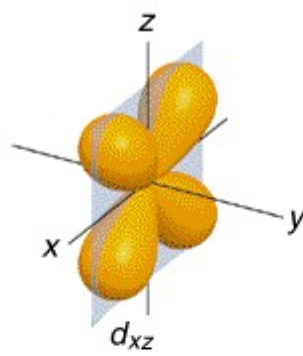
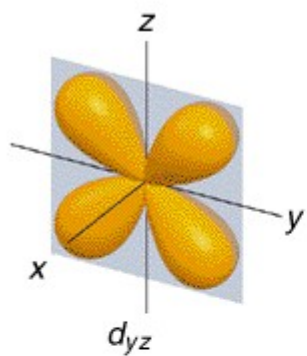
Số lượng tử từ m :

- Cho biết định hướng không gian của orbital.
- Các giá trị của m_l : m_l có các giá trị từ -1 đến +1.

l	0	1			2				
m_l	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2
Ký hiệu orbital	s	p_x	p_y	p_z	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$



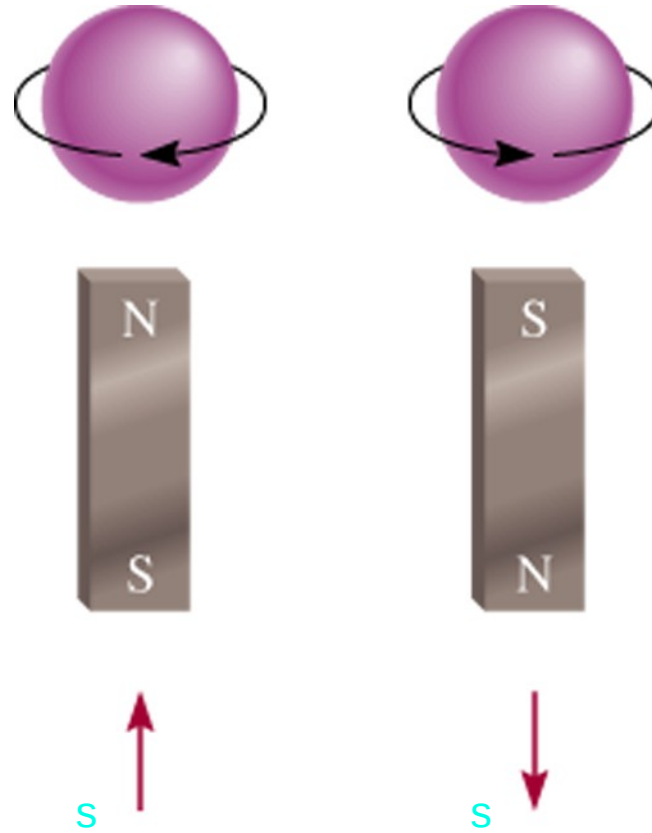
l	0	1			2				
m_l	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2
Ký hiệu orbital	s	p_x	p_y	p_z	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$



Cấu tạo nguyên tử - Các số lượng tử của electron

Số lượng tử spin electron (số lượng tử spin) m :

- Đặc trưng cho hai hướng chuyển động quay (spin) của electron
- m_s chỉ có hai giá trị là $-1/2$ và $+1/2$



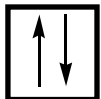
Cấu tạo nguyên tử - Cấu hình electron

- Cấu hình electron mô tả sự phân bố các electron của một nguyên tử trong các orbital nguyên tử. Sự phân bố đó tuân theo ba nguyên lý:

Nguyên lý ngoại trừ Pauli:

Trong một nguyên tử, không thể có hai (hay nhiều) electron có 4 số lượng tử như nhau.

- ⇒ Trong một orbital nguyên tử chỉ có thể có tối đa 2 electron có spin ngược chiều nhau:

 2 electron có cùng n , l , m (cùng orbital) thì m_s phải khác dấu nhau (+1/2 và -1/2)

- ⇒ Số điện tử tối đa trong một phân lớp l là $2(2l+1)$ electron. Chứng minh?

1	0	1	2	3
Phân lớp	s	p	d	f
Số electron	2	6	10	14

- Số điện tử tối đa trong một lớp:

Mỗi lớp n chứa tối đa $2n^2$ ($n \leq 4$) electron. Chứng minh?

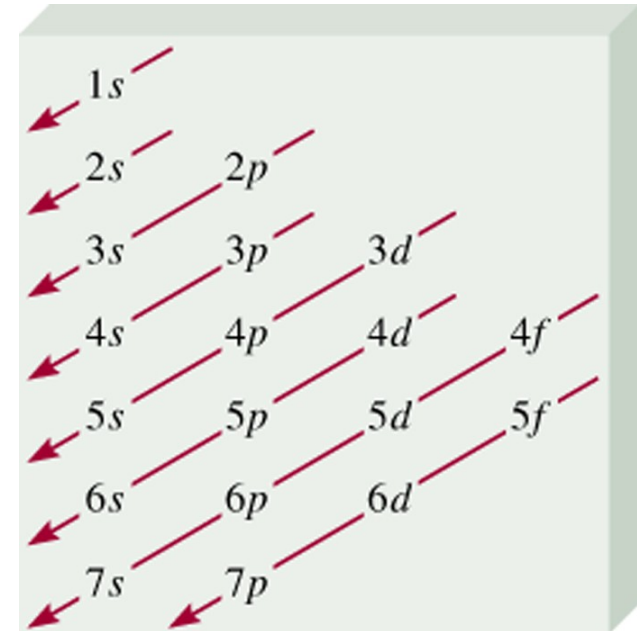
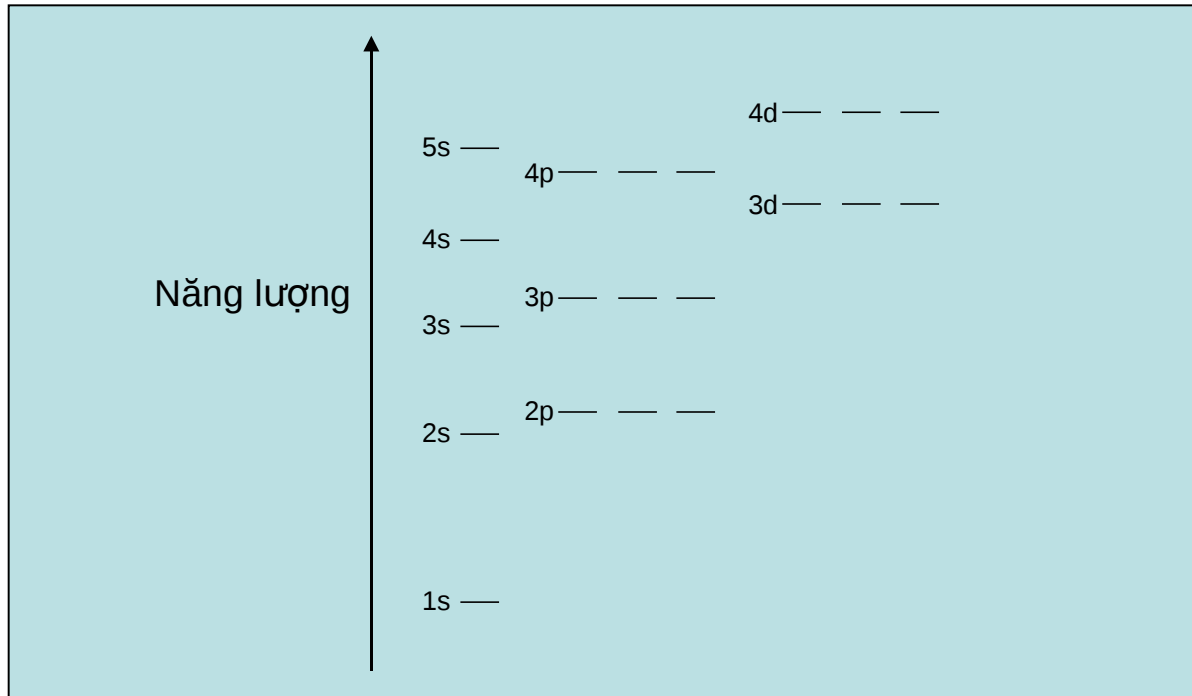
Cấu tạo nguyên tử - Cấu hình electron

Bán kính nguyên tử:

Ở trạng thái cơ bản, trong nguyên tử, các electron sẽ chiếm những mức năng lượng thấp trước (tức là trạng thái vững bền trước) rồi mới đến những trạng thái năng lượng cao hơn tiếp theo.

Thứ tự tăng dần các mức năng lượng trong nguyên tử:

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

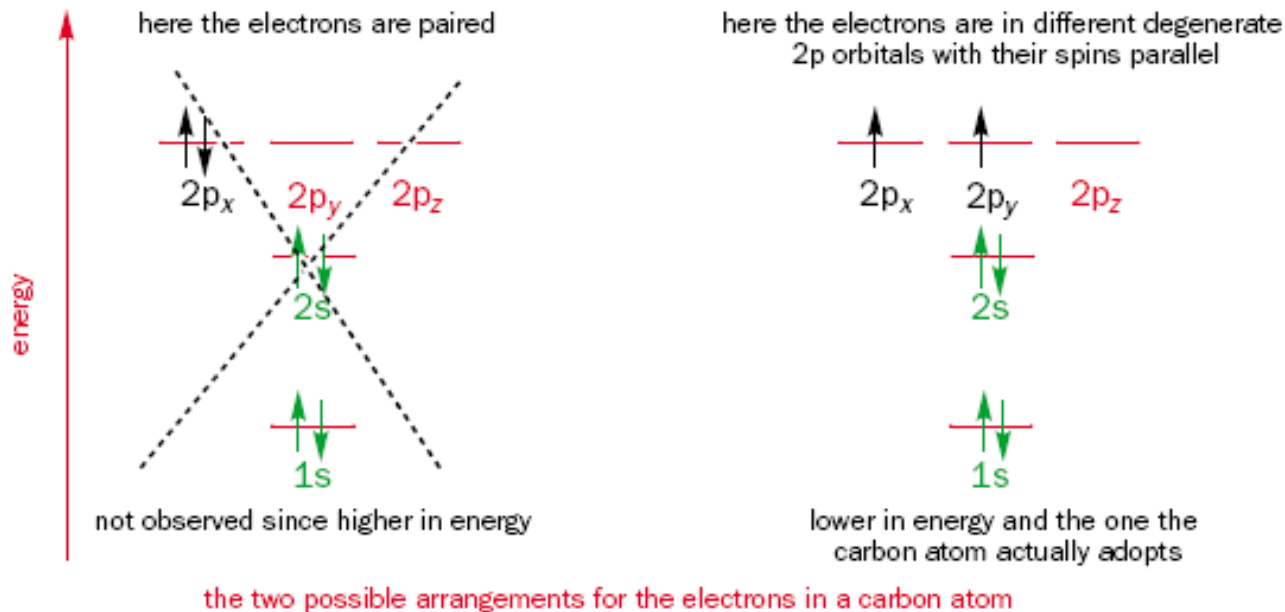


Qui tắc Kleshkowski

Cấu tạo nguyên tử - Cấu hình electron

Quy tắc Hund:

Trong một phân lớp, các electron được sắp xếp sao cho tổng số spin là cực đại, tức là có một số tối đa electron độc thân spin cùng dấu.



Cấu tạo nguyên tử - Cấu hình electron

Các ví dụ:

Ne (Z = 10):

Na (Z = 11):

$1s^2 2s^2 2p^6$

Mg (Z = 12):

$1s^2 2s^2 2p^6$

$3s^2$

Al (Z = 13):

$1s^2 2s^2 2p^6$

$3s^2$

Si (Z = 14):

$1s^2 2s^2 2p^6$

$3s^2 3p^2$

P (Z = 15):

$1s^2 2s^2 2p^6$

$3s^2 3p^3$

S (Z = 16):

$1s^2 2s^2 2p^6$

$3s^2 3p^4$

Cl (Z = 17):

$1s^2 2s^2 2p^6$

$3s^2 3p^5$

Ar (Z = 18):

$1s^2 2s^2 2p^6$

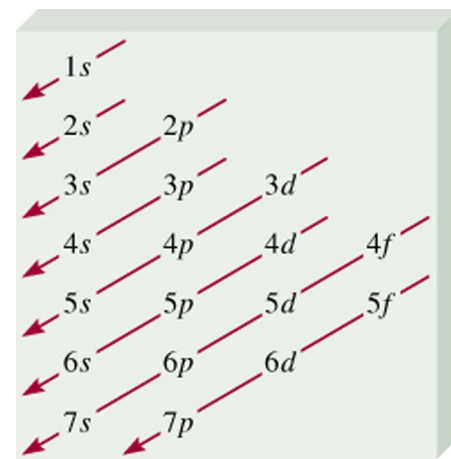
$3s^2 3p^6$

Fe (Z = 26):

$1s^2 2s^2 2p^6$

$3s^2 3p^6$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$



Điện tử lớp ngoài cùng ns , np là điện tử hóa trị, gọi là các nguyên tố s, p

Điện tử lớp ngoài cùng ns và phân lớp $(n-1)d$ là điện tử hóa trị, gọi là các nguyên tố d

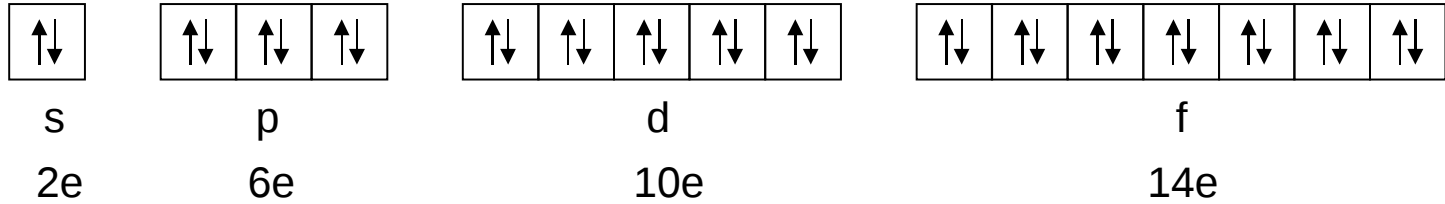
Điện tử hóa trị là điện tử của những lớp ngoài và tham gia tạo liên kết mới trong các phản ứng hóa học

Cấu tạo nguyên tử - Cấu hình electron

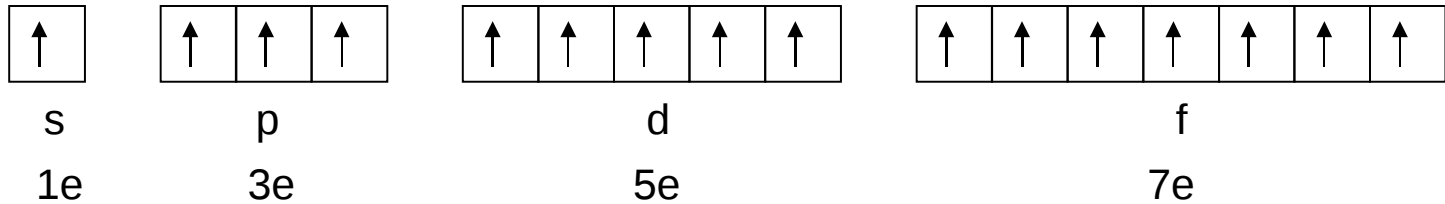
Lưu ý:

- Những cấu hình có số điện tử bão hòa hay bán bão hòa là những cấu hình bền về phương diện năng lượng nên có một số trường hợp cấu hình electron được viết lại để có cấu hình bền hơn.

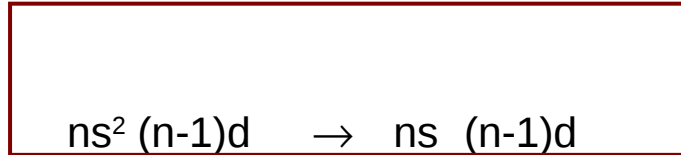
Bão hòa:



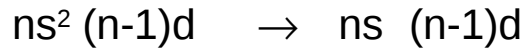
Bán bão hòa:



Ví dụ:



Cu (Z = 29):



Cr (Z = 24):



- Sau khi sắp xếp hết các điện tử vào các phân lớp theo nguyên lý vững bền, cấu hình điện tử được viết lại theo thứ tự từ lớp trong đến lớp ngoài.

Ví dụ: **Cr (Z = 24):**



BÀI TẬP

I.4. Xác định 4 số lượng tử của điện tử cuối cùng của S ($Z = 16$).

I.5. Xác định 4 số lượng tử của điện tử áp chót của Zn ($Z = 30$).

I.6. Xác định nguyên tố có điện tử cuối cùng có 4 số lượng tử sau đây: $n = 3, l = 1, m = -1,$
 $m_s = -1/2$

I.7. Xác định nguyên tố có điện tử cuối cùng có 4 số lượng tử sau đây: $n = 3, l = 2, m = 2,$
 $m_s = -1/2$

I.8. Xác định nguyên tố có điện tử áp chót có 4 số lượng tử sau đây: $n = 3, l = 2, m = -1,$
 $m_s = -1/2$

Bảng hệ thống tuần hoàn – Bảng Mendeleiev

○ Vào thế kỷ 19, các nhà hóa học chưa biết đến sự tồn tại của electron và proton.

➔ Bảng hệ thống tuần hoàn được xây dựng dựa trên khối lượng nguyên tử.

○ Mendeleiev đã đưa ra định luật tuần hoàn:

Tính chất các đơn chất, thành phần và tính chất các hợp chất biến thiên tuần hoàn theo chiều tăng của khối lượng nguyên tử.

TABELLE II

REIHEN	GRUPPE I. — R ² O	GRUPPE II. — RO	GRUPPE III. — R ² O ³	GRUPPE IV. RH ⁴ RO ²	GRUPPE V. RH ³ R ² O ⁵	GRUPPE VI. RH ² RO ³	GRUPPE VII. RH R ² O ⁷	GRUPPE VIII. — RO ⁴
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Cd=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108.
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	—
9	(—)	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199.
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	—
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	—

Figure 2.5 Dmitri Mendeleev's 1872 periodic table. The spaces marked with blank lines represent elements that Mendeleev deduced existed but were unknown at the time, so he left places for them in the table. The symbols at the top of the columns (e.g., R²O and RH⁴) are molecular formulas written in the style of the 19th century.

Bảng hệ thống tuần hoàn – Bảng hiện nay

Periodic Table of the Elements

- hydrogen
- alkali metals
- alkali earth metals
- transition metals
- poor metals
- nonmetals
- noble gases
- rare earth metals

1 H																	2 He																												
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																												
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																												
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																												
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																												
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																												
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une	110 Unn																																				
<table border="1" style="border-collapse: collapse; text-align: center; width: 100%; margin-top: 10px;"> <tbody> <tr> <td>58 Ce</td><td>59 Pr</td><td>60 Nd</td><td>61 Pm</td><td>62 Sm</td><td>63 Eu</td><td>64 Gd</td><td>65 Tb</td><td>66 Dy</td><td>67 Ho</td><td>68 Er</td><td>69 Tm</td><td>70 Yb</td><td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>90 Th</td><td>91 Pa</td><td>92 U</td><td>93 Np</td><td>94 Pu</td><td>95 Am</td><td>96 Cm</td><td>97 Bk</td><td>98 Cf</td><td>99 Es</td><td>100 Fm</td><td>101 Md</td><td>102 No</td><td>103 Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																																
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																																

Bảng hệ thống tuần hoàn – Bảng hiện nay

Periodic Table of the Elements

■ hydrogen
■ alkali metals
■ alkali earth metals
■ transition metals
■ poor metals
 nonmetals
■ noble gases
■ rare earth metals

1																	2	
3	4																	10
11	12																	18
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110									
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71					
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103					

TABELLE II

REIHE	GRUPPE I. — R ² O	GRUPPE II. — RO	GRUPPE III. — R ² O ³	GRUPPE IV. RH ⁴ RO ²	GRUPPE V. RH ³ R ² O ⁵	GRUPPE VI. RH ² RO ³	GRUPPE VII. RH R ² O ⁷	GRUPPE VIII. — RO ⁴
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108.
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199.
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	

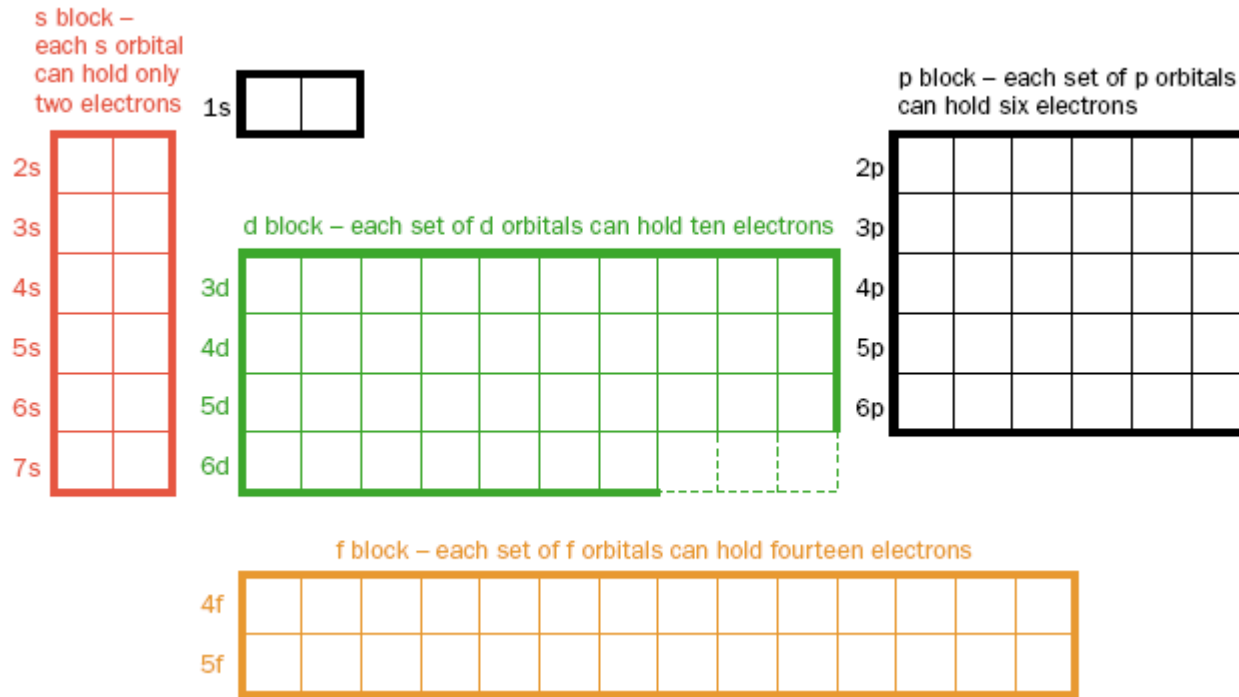
Figure 2.5 Dmitri Mendeleev's 1872 periodic table. The spaces marked with blank lines represent elements that Mendeleev deduced existed but were unknown at the time, so he left places for them in the table. The symbols at the top of the columns (e.g., R²O and RH⁴) are molecular formulas written in the style of the 19th century.

Với kiến thức về cấu trúc của nguyên tử, định luật tuần hoàn có thể phát biểu chính xác hơn:

Tính chất các đơn chất, thành phần và tính chất các hợp chất biến thiên tuần hoàn theo chiều tăng của **điện tích hạt nhân Z của nguyên tử**.

➔ Bảng hệ thống tuần hoàn ngày nay bao gồm khoảng 110 nguyên tố được sắp xếp vào các ô theo chiều tăng dần của điện tích hạt nhân Z tạo thành những hàng ngang (chu kỳ) và những cột (nhóm).

Bảng hệ thống tuần hoàn – Chu kỳ



Chu kỳ gồm những nguyên tố có số lớp điện tử giống nhau được xếp thành một hàng ngang

⇒ Số thứ tự của chu kỳ bằng số lớp điện tử n của nguyên tố.

Bảng hệ thống tuần hoàn – Chu kỳ

Số chu kỳ	Số nguyên tố	Cấu hình điện tử	Đặc điểm
Chu kỳ 1	2	1s	Chu kỳ nhỏ
Chu kỳ 2	8	2s 2p	
Chu kỳ 3	8	3s 3p	
Chu kỳ 4	18	3d 4s 4p	Chu kỳ lớn
Chu kỳ 5	18	4d 5s 5p	
Chu kỳ 6	32	4f 5p 5d 6s	
Chu kỳ 7	24	?	

Chu kỳ 1

Chu kỳ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H																		He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Unn									
Chu kỳ 6			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Nhóm Lantanoid		
Chu kỳ 7			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Nhóm Actinoid		

■ hydrogen ■ poor metals
■ alkali metals nonmetals
■ alkali earth metals ■ noble gases
■ transition metals ■ rare earth metals

Bảng hệ thống tuần hoàn – Nhóm và phân nhóm

- Nhóm là một cột gồm những nguyên tố có **số điện tử hóa trị** bằng nhau.
- Phân nhóm là một cột gồm những nguyên tố có cùng **số điện tử hóa trị** và có **cấu trúc lớp điện tử hóa trị** giống nhau.

Điện tử hóa trị là điện tử của những lớp ngoài và tham gia tạo liên kết mới trong các phản ứng hóa học.

Đối với các nguyên tố s và p, điện tử hóa trị là điện tử các lớp ngoài cùng ns, np.

Đối với các nguyên tố d và f, điện tử hóa trị là điện tử lớp ngoài cùng ns và phân lớp (n-1)d hay (n-2)f tương ứng.

Chu kỳ	Nhóm II		Nhóm V		Nhóm VI	
	PN IIA	PN IIB	PN VA	PN VB	PN VIA	PN VIB
2	Be 2s ²		N 2s ² 2p ³		O 2s ² 2p ⁴	
3	Mg 3s ²		P 3s ² 3p ³		S 3s ² 3p ⁴	
4	Ca 4s ²	Zn 4s ² 3d ¹⁰	As 4s ² 4p ³	V 4s ² 3d ³	Se 4s ² 4p ⁴	Cr 4s ¹ 3d ⁵
5	Sr 5s ²	Cd 5s ² 4d ¹⁰	Sb 5s ² 5p ³	Nb 5s ¹ 4d ⁴	Te 5s ² 5p ⁴	Mo 5s ¹ 4d ⁵
6	Ba 6s ²	Hg 6s ² 5d ¹⁰	Bi 6s ² 6p ³	Ta 6s ² 5d ³	Po 6s ² 6p ⁴	W 6s ² 5d ⁴
7	Ra 7s ²			Unp 7s ² 6d ³		Unh 7s ² 6d ⁴

Bảng hệ thống tuần hoàn – Nhóm và phân nhóm

Số e hóa trị ≤ 8	Số e hóa trị = 9, 10	Số e hóa trị = 11, 12
Số nhóm = Số e hóa trị	Nhóm VIIIB	Số nhóm = Số e phân lớp ns

Chu kỳ	Nhóm VIII				PN IB	PN IIB
	PN VIIIA	PN VIIIB				
1	He $1s^2$					
2	Ne $2s^2 2p^6$					
3	Ar $3s^2 3p^6$					
4	Kr $4s^2 4p^6$	Fe $4s^2 3d^6$	Co $4s^2 3d^7$	Ni $4s^2 3d^8$		
5	Xe $5s^2 5p^6$	Ru $5s^1 4d^7$	Rh $5s^1 4d^8$	Pd $4d^{10}$	Cu $4s^1 3d^{10}$	Zn $4s^2 3d^{10}$
6	Rn $6s^2 6p^6$	Os $6s^2 5d^6$	Ir $6s^2 5d^7$	Pt $6s^1 5d^9$	Ag $5s^1 4d^{10}$	Cd $5s^2 4d^{10}$
7		Uno $7s^2 6d^6$	Une $7s^2 6d^7$		Au $6s^1 5d^{10}$	Hg $6s^2 5d^{10}$

Đối với các nguyên tố có số e hóa trị = 9, 10: sự thêm 1 hay 2 e không ảnh hưởng nhiều đến tính chất các nguyên tử so với nhóm VIIIB nên chúng được xếp vào nhóm VIIIB.

Đối với các nguyên tố có số e hóa trị = 11, 12: vân đạo d đã đủ 10 e nên khá bền vững, trong nhiều trường hợp chỉ có các điện tử phân lớp ns tham gia phản ứng hóa học nên chúng được xếp vào nhóm IB, IIB.

Bảng hệ thống tuần hoàn – Nhóm và phân nhóm

Phân nhóm chính gồm các nguyên tố s, p. Ký hiệu: phân nhóm A.

→ Có 8 phân nhóm A.

Phân nhóm phụ gồm các nguyên tố d, f, gồm các nguyên tố chuyển tiếp. Ký hiệu: phân nhóm B.

→ Có 8 phân nhóm phụ d và 14 phân nhóm phụ f.

Sự liên hệ giữa cấu hình điện tử với vị trí của nguyên tố trong bảng HTTH

Chu kỳ: Cấu hình e có n lớp e \Rightarrow nguyên tố thuộc chu kỳ n

Nhóm và phân nhóm:

Số e hóa trị ≤ 8	Số e hóa trị = 9, 10	Số e hóa trị = 11, 12
Số nhóm = Số e hóa trị	Nhóm VIIIB	Số nhóm = Số e phân lớp ns

Các nguyên tố s, p thuộc phân nhóm chính

Các nguyên tố d, f thuộc phân nhóm phụ

Bảng hệ thống tuần hoàn – Sự biến đổi tuần hoàn của một số đại lượng vật lý

Bán kính nguyên tử:

Xác định bán kính nguyên tử như thế nào?

- Bán kính nguyên tử được xác định bằng thực nghiệm hoặc tính toán.
- Bán kính là 1/2 khoảng cách giữa hai hạt nhân nguyên tử.

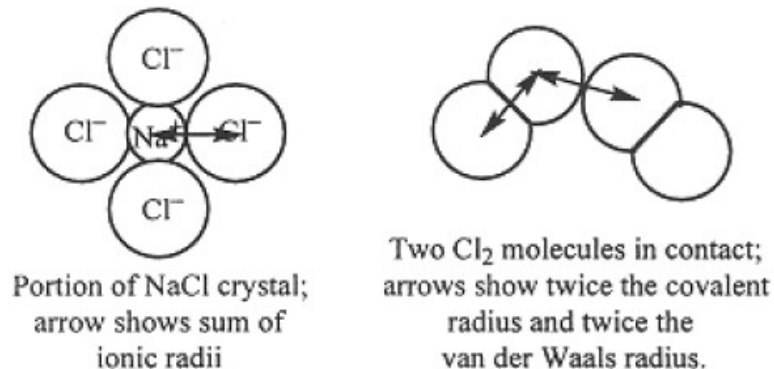
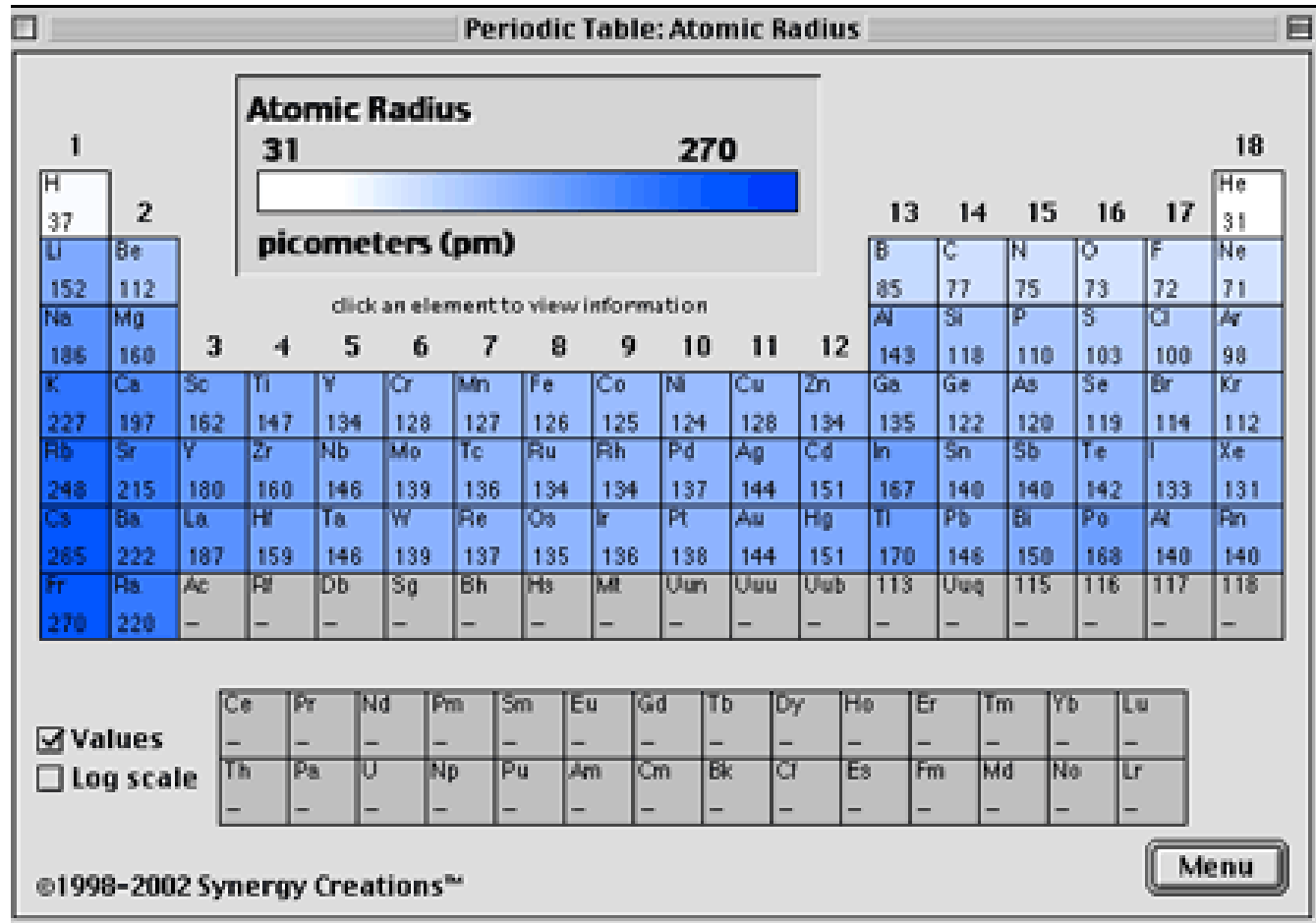


Figure 7-2.

Illustrations of ionic, covalent, and van der Waals radii.

Bảng hệ thống tuần hoàn – Sự biến đổi tuần hoàn của một số đại lượng vật lý

Bán kính nguyên tử:



Bảng hệ thống tuần hoàn – Sự biến đổi tuần hoàn của một số đại lượng vật lý

Bán kính nguyên tử:

Sự biến đổi bán kính nguyên tử (r) trong một chu kỳ:

- Trong một chu kỳ, r giảm dần từ trái sang phải.

Do: số lớp e như nhau

Z tăng \Rightarrow e bị nhân hút mạnh hơn $\Rightarrow r$ giảm

- Sự thay đổi r đối với các nguyên tố d và f chậm hơn đối với các nguyên tố s và p

Do: các phân lớp e $(n-1)d$ và $(n-2)f$ nằm bên trong chắn tương tác của hạt nhân nguyên tử với lớp vỏ ngoài cùng. Hiện tượng này gọi là sự co d hay co f.

Sự biến đổi bán kính nguyên tử (r) trong một nhóm:

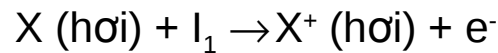
- Trong một nhóm, r tăng dần từ trên xuống.

Do: số lớp e tăng

Bảng hệ thống tuần hoàn – Sự biến đổi tuần hoàn của một số đại lượng vật lý

Năng lượng ion hóa (I):

- Năng lượng ion hóa là năng lượng tối thiểu cần để tách một electron ra khỏi nguyên tử tự do ở trạng thái cơ bản (năng lượng thấp nhất) và ở thể hơi ($I > 0$).
- Năng lượng ion hóa cho biết nguyên tử khả năng tạo thành cation của nguyên tử.



I_1 : năng lượng ion hóa thứ nhất, $I_1 < I_2 < I_3 < \dots$

Sự biến đổi năng lượng ion hóa (I) trong một chu kỳ:

- Trong một chu kỳ, I tăng dần từ trái sang phải.

Do: số lớp e như nhau

Z tăng \Rightarrow e bị nhân hút mạnh hơn \Rightarrow I tăng

Sự biến đổi năng lượng ion hóa (I) trong một nhóm:

- Trong một nhóm, I giảm dần từ trên xuống.

Do: số lớp e tăng

- Trong phân nhóm B, I giảm chậm từ trên xuống, có khi tăng, do sự tăng nhanh của điện tích hạt nhân trong khi bán kính thay đổi rất ít.

Bảng hệ thống tuần hoàn – Sự biến đổi tuần hoàn của một số đại lượng vật lý

Năng lượng ion hóa (I):

1	H 1310																He 2370															
2	Li 520		Be 900																		B 800		C 1090		N 1400		O 1310		F 1680		Ne 2080	
3	Na 500		Mg 740																		Al 580		Si 790		P 1010		S 1000		Cl 1250		Ar 1520	
4	K 420	Ca 590	Sc 630	Ti 660	V 650	Cr 650	Mn 720	Fe 760	Co 760	Ni 740	Cu 750	Zn 910	Ga 580	Ge 760	As 950	Se 940	Br 1140	Kr 1350														
5	Rb 400	Sr 550	Y 620	Zr 660	Nb 660	Mo 680	Tc 700	Ru 710	Rh 720	Pd 800	Ag 730	Cd 870	In 560	Sn 710	Sb 830	Te 870	I 1010	Xe 1170														
6	Cs 380	Ba 500	La 540	Hf 680	Ta 760	W 770	Re 760	Os 840	Ir 880	Pt 870	Au 890	Hg 1010	Tl 590	Pb 720	Bi 700	Po 810	At	Rn														

Elements whose ionization energies are the greatest in their Period
 He Helium
 Ne Neon
 Ar Argon
 Kr Krypton
 Xe Xenon
 Rn Radon

06.14
THE STRUCTURE OF MATTER

PHYSICAL SCIENCES ON FILE™

06.14

©DIAGRAM

Bảng hệ thống tuần hoàn – Sự biến đổi tuần hoàn của một số đại lượng vật lý

Năng lượng ion hóa (I):

- Đối với những nguyên tử có cấu hình e bền thì năng lượng ion hóa cao.

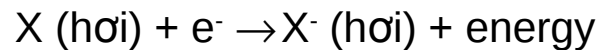
Vd: năng lượng ion hóa của khí hiếm rất cao.

Vd: giải thích vì sao năng lượng ion hóa của Be lớn hơn của B trong cùng chu kỳ

giải thích vì sao $I_1(\text{Mg}) > I_1(\text{Al})$, $I_1(\text{P}) > I_1(\text{S})$

Ái lực điện tử (năng lượng anion hóa):

- Ái lực điện tử là năng lượng tỏa ra (-) hay cần cung cấp (+) để nguyên tử tự do ở thể hơi nhận thêm một electron để trở thành anion.
- Năng lượng anion hóa cho biết khả năng tạo thành anion của nguyên tử.



Năng lượng anion hóa thứ nhất có thể âm hay dương, năng lượng anion hóa thứ hai trở đi luôn dương.

- Ái lực điện tử không biến đổi tuần hoàn.

Bảng hệ thống tuần hoàn – Sự biến đổi tuần hoàn của một số đại lượng vật lý

Ái lực điện tử (năng lượng anion hóa):

Group 1	Group 2											Group 13	Group 14	Group 15	Group 16	Group 17	Group 18
1 H -75.4																	2 He (0)
3 Li -61.8	4 Be (0)											5 B -27.7	6 C -126.3	7 N (0)	8 O -146.1	9 F -339.9	10 Ne (0)
11 Na -54.8	12 Mg (0)	Group 3	Group 4	Group 5	Group 6	Group 7	Group 8	Group 9	Group 10	Group 11	Group 12	13 Al -44.1	14 Si -138.5	15 P -74.6	16 S -207.7	17 Cl -361.7	18 Ar (0)
19 K -50.1	20 Ca (0)	21 Sc -18.8	22 Ti -7.9	23 V -52.5	24 Cr -66.6	25 Mn (0)	26 Fe -16.3	27 Co -66.1	28 Ni -115.6	29 Cu -122.8	30 Zn (0)	31 Ga -30	32 Ge -135	33 As -81	34 Se -202.1	35 Br -336.5	36 Kr (0)
37 Rb -48.6	38 Sr (0)	39 Y -30.7	40 Zr -42.6	41 Nb -89.3	42 Mo -74.6	43 Tc -55	44 Ru -105	45 Rh -113.7	46 Pd -55.7	47 Ag -130.2	48 Cd (0)	49 In -30	50 Sn -120	51 Sb -107	52 Te -197.1	53 I -305.9	54 Xe (0)
55 Cs -47.2	56 Ba (0)	57 La -50	72 Hf (0)	73 Ta -32.2	74 W -81.5	75 Re -15	76 Os -110	77 Ir -156.5	78 Pt -212.8	79 Au -230.9	80 Hg (0)	81 Tl -20	82 Pb -36	83 Bi -94.6	84 Po -190	85 At -280	86 Rn (0)
87 Fr -47.0	88 Ra (0)	89 Ac -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -									

Diagram illustrating the electron affinity of Carbon (C):

- Atomic number: 6
- Symbol: C
- Electron affinity: -126.3

Lưu ý: không thể chỉ căn cứ vào ái lực điện tử để kết luận đơn chất này có tính phi kim mạnh hơn đơn chất kia. Vì đại lượng này chỉ đặc trưng cho nguyên tử tự do.

Bảng hệ thống tuần hoàn – Sự biến đổi tuần hoàn của một số đại lượng hóa học

Độ âm điện (χ), tính kim loại và tính phi kim:

- Độ âm điện là đại lượng đặc trưng cho khả năng hút electron của nguyên tử khi tạo thành liên kết hóa học.
- Độ âm điện cho biết tính phi kim và kim loại của đơn chất.

Sự biến đổi độ âm điện trong một chu kỳ:

- Trong một chu kỳ, độ âm điện tăng dần từ trái sang phải, tính phi kim tăng dần

Sự biến đổi độ âm điện trong một nhóm:

- Trong một phân nhóm chính, độ âm điện giảm dần từ trên xuống, tính kim loại tăng dần

Bảng hệ thống tuần hoàn – Sự biến đổi tuần hoàn của một số đại lượng hóa học

Độ âm điện (χ):

CHEMIX - PERIODIC TABLE

Graphics Close

Atomic number First ionization potential V Electron configuration
 Name Specific heat capacity $Jg^{-1}K^{-1}$ Oxidation states
 Relative atomic mass u Electrical conductivity $\cdot 10^6 Ohm^{-1}cm^{-1}$ Phase 20 °C
 Melting point °C Thermal conductivity $Wcm^{-1}K^{-1}$ Crystal structure 18/VIII/4
 Boiling point °C Electronegativity Pauling
 Density g/cm^3 Heat of fusion kJ/mol
 Covalent radius $\cdot 10^{-10}m$ Heat of vaporization kJ/mol
 Atomic radius $\cdot 10^{-10}m$ Acid-base properties
 Atomic volume cm^3/mol Number of stable isotopes

Group 1/IA 2.200	H																	He	
2/IIA 0.980	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3/IIIA 0.930	Na	Mg	3/IIIA	4/IVA	5/VA	6/VI	7/VII	8/VIII	9/VIII	10/VIII	11/IB	12/IIB	13/IIIA	14/IVA	15/VA	16/VI	17/VIIA	18/VIII/4	
0.820	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
0.820	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
0.790	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
0.700	Fr	Ra	Ac																
Lanthanides ->				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actinides ->				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Bảng độ âm điện theo Pauling

CHƯƠNG II:
LIÊN KẾT HÓA HỌC

Liên kết hóa học

- Các khí hiếm tồn tại dưới dạng đơn nguyên tử: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.

Cấu hình electron khí hiếm: $(n-2)f^{14} (n-1)d^{10} ns^2 np^6$

- Các nguyên tử của các các nguyên tố khác có khuynh hướng kết hợp với nhau để tạo thành phân tử hay tinh thể.

Tại sao?



Vì khi kết hợp với nhau, các nguyên tử đạt cấu hình electron tương tự khí hiếm bền hơn cấu hình electron của từng nguyên tử riêng lẻ.



Gilbert Newton Lewis
American chemist, Nobel Prize
(1875-1946)



Walther Kossel
German chemist
(1888-1956)

- Giữa các phân tử cũng có tương tác với nhau.



Liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử hay tinh thể, hay liên kết giữa các phân tử với nhau gọi là liên kết hóa học.

Liên kết hóa học

Các loại liên kết hóa học:

Nguyên tử	Kim loại (s, p)	Kim loại (d)	Phi kim (s, p)
Kim loại (s, p)	Kim loại	Kim loại	Ion / cộng hóa trị
Kim loại (d)	Kim loại	Kim loại	Cộng hóa trị
Phi kim (s, p)	Ion / cộng hóa trị	Cộng hóa trị	Cộng hóa trị

- Liên kết cho nhận là một trường hợp đặc biệt của liên kết cộng hóa trị.
- Các loại liên kết giữa các phân tử: liên kết hydrogen, liên kết Van der Waals.



Bản chất của các loại liên kết trên khác nhau như thế nào?

Liên kết hóa học – Ký hiệu nguyên tử theo Lewis

Để xét liên kết hóa học có thể hình thành, nguyên tử các **nguyên tố s, p** được ký hiệu kèm với các electron hóa trị biểu diễn bằng dấu chấm:

Nhóm	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Cấu hình electron	$2s^1$	$2s^2$	$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^6$
Ký hiệu Lewis	Li •	•Be•	•B•	•C•	•N•	•O•	•F•	•Ne•

Liên kết hóa học – Liên kết ion

Liên kết ion là liên kết do lực hút tĩnh điện giữa các ion trái dấu.

Sự hình thành ion:

● Ion dương (cation) được hình thành do sự mất đi một hay nhiều electron lớp ngoài cùng.

⇒ Năng lượng ion hóa càng nhỏ thì nguyên tử càng dễ trở thành cation.

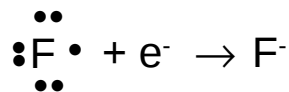
⇒ Các nguyên tử kim loại nhóm IA và IIA dễ nhường electron để trở thành cation:



● Ion âm (anion) được hình thành do sự thu nhận thêm một hay nhiều electron vào lớp ngoài cùng.

⇒ Ái lực điện tử càng âm nhiều thì nguyên tử càng dễ trở thành anion.

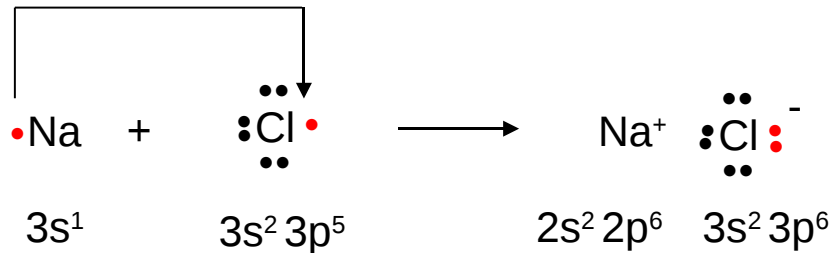
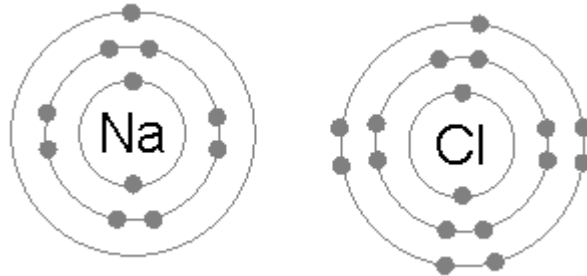
⇒ Các nguyên tử phi kim nhóm VIIA (halogen) dễ nhận 1 electron để trở thành anion:



Liên kết hóa học – Liên kết ion

Sự hình thành liên kết ion:

Xét sự hình thành hợp chất ion natri clorua (NaCl) từ các nguyên tử Na và Cl:

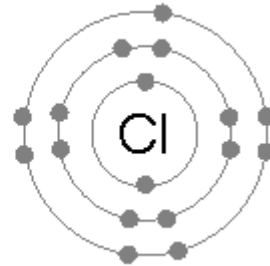
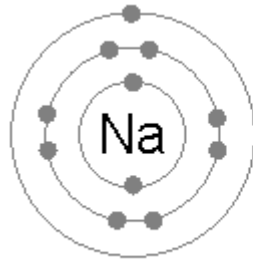


→ Các ion Na^+ và Cl^- có điện tích trái dấu nên hút nhau bằng lực hút tĩnh điện, tạo thành liên kết ion.

Liên kết hóa học – Liên kết ion

Sự hình thành liên kết ion:

Theo định luật Coulomb, năng lượng tương tác E giữa hai ion được cho bởi:



$$E \sim \frac{Q(\text{Na}^+) \times Q(\text{Cl}^-)}{r}$$

$$E = k \frac{Q(\text{Na}^+) \times Q(\text{Cl}^-)}{r}$$

Q : điện tích của ion

r : khoảng cách giữa tâm hai ion sau khi tạo liên kết

k : hằng số tỉ lệ

⇒ $E < 0$, sự hình thành liên kết ion từ hai ion trái dấu là quá trình tỏa nhiệt, làm giảm năng lượng tổng cộng của hệ thống.

⇒ Phân tử ion NaCl bền hơn so với các ion Na^+ và Cl^- tồn tại riêng lẻ.

Liên kết hóa học – Liên kết ion

Tinh thể ion:



Tinh thể NaCl

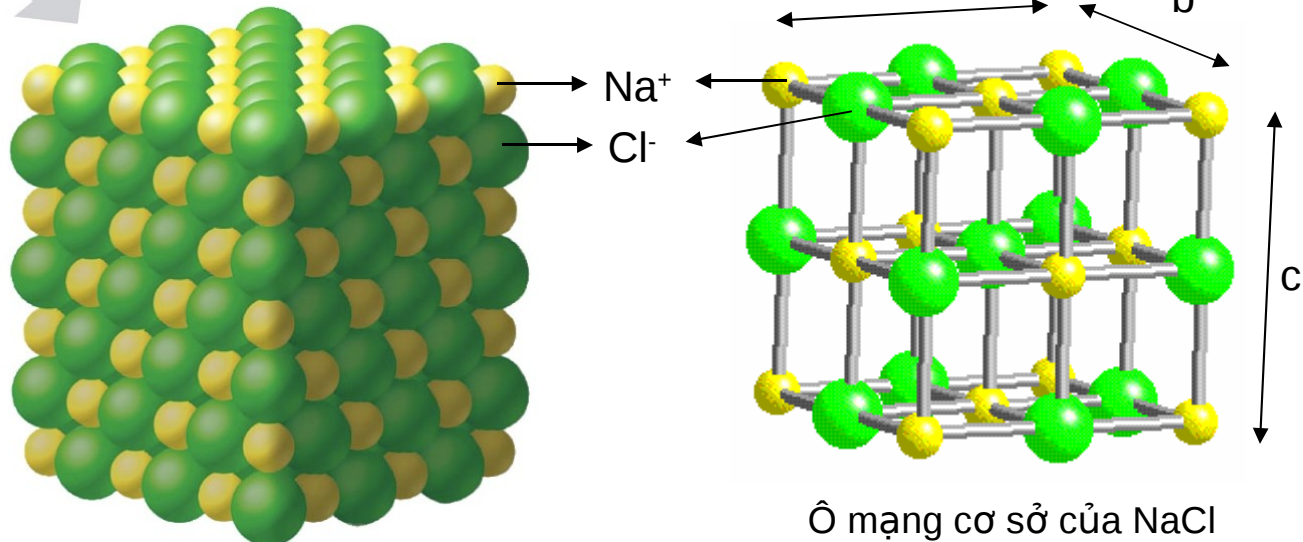
- Tinh thể NaCl thuộc hệ lập phương sơ cấp với các thông số mạng:

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

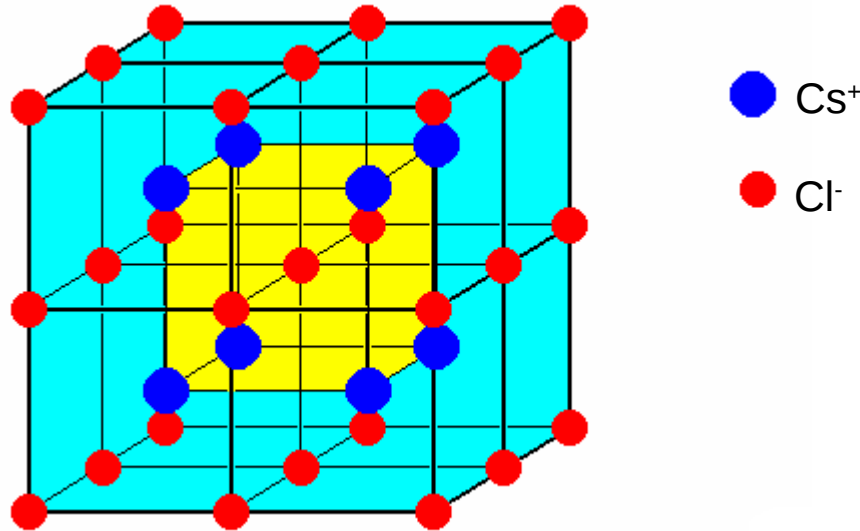
- Cứ 1 ion Na^+ có 6 ion Cl^- bao quanh và ngược lại

⇒ Tinh thể này có chỉ số phối trí bằng 6.



Liên kết hóa học – Liên kết ion

Tinh thể ion:



- Tinh thể CsCl thuộc hệ lập phương tâm thể với các thông số mạng:

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

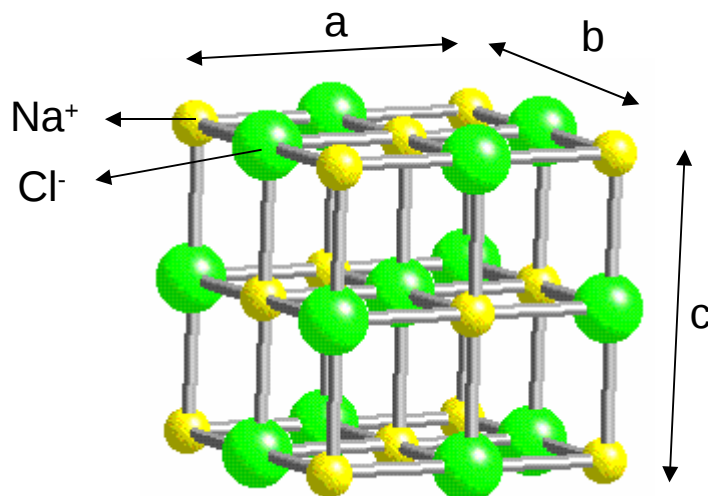
- Cứ 1 ion Cs⁺ có 8 ion Cl⁻ bao quanh và ngược lại

⇒ Tinh thể này có chỉ số phối trí bằng 8.

BÀI TẬP

II.1. Xác định số ion Na^+ và số ion Cl^- có trong một ô mạng cơ sở của tinh thể ion NaCl ?

II.2. Xác định số ion Na^+ nguyên vẹn và số ion Cl^- nguyên vẹn có trong một ô mạng cơ sở của tinh thể ion NaCl ? Suy ra số phân tử NaCl nguyên vẹn có trong một ô mạng cơ sở.



Ô mạng cơ sở của NaCl

II.3. Biết NaCl có khối lượng phân tử là $58,44 \text{ g/mol}$ và khối lượng riêng là $2,165 \text{ g/cm}^3$. Xác định thông số mạng a (qui về đơn vị pm). Suy ra khoảng cách d giữa hai tâm ion trong tinh thể (qui về đơn vị pm).

Liên kết hóa học – Liên kết ion

Bán kính ion:

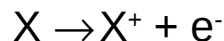
- Bán kính ion là bán kính của cation hay của anion tự do.

Ý nghĩa của bán kính ion:

- Bán kính ion (kích thước của ion tự do) sẽ ảnh hưởng đến cách sắp xếp các ion trong mạng tinh thể khi tạo thành hợp chất ion, tức ảnh hưởng đến cấu trúc của tinh thể ion.

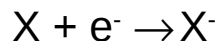
⇒ Bán kính ion ảnh hưởng đến tính chất vật lý và tính chất hóa học của hợp chất ion

So sánh giữa bán kính ion với bán kính nguyên tử:



- Bán kính cation nhỏ hơn bán kính nguyên tử. Giải thích?

Do: cùng điện tích hạt nhân, giảm electron làm giảm tương tác đẩy của các electron lớp ngoài cùng \Rightarrow giảm kích thước đám mây electron.



- Bán kính anion lớn hơn bán kính nguyên tử. Giải thích?

Do: cùng điện tích hạt nhân, tăng electron làm tăng tương tác đẩy của các electron lớp ngoài cùng \Rightarrow giảm kích thước đám mây electron.

Liên kết hóa học – Liên kết ion

Bán kính ion:

Ion	r (pm)	Ion	r (pm)	Ion	r (pm)	Ion	r
Li^+	68	Be^{2+}	30	O^{2-}	145	F^-	133
Na^+	98	Mg^{2+}	65	S^{2-}	190	Cl^-	181
K^+	133	Ca^{2+}	94	Se^{2-}	202	Br^-	196
Rb^+	148	Sr^{2+}	110	Te^{2-}	222	I^-	219
Cs^+	167	Ba^{2+}	131				

Trong một nhóm, bán kính ion tăng dần từ trên xuống.

Do: số lớp e tăng.

Việc so sánh bán kính ion trong cùng một chu kỳ chỉ có ý nghĩa khi các ion là **đẳng điện**

Khi đó: $r_{\text{cation}} < r_{\text{anion}}$. Vd: $r(\text{Na}^+) < r(\text{F}^-)$

Cation có điện tích dương càng lớn thì bán kính càng nhỏ. Vd: $r(\text{Al}^{3+}) < r(\text{Mg}^{2+}) < r(\text{Na}^+)$

Anion có điện tích âm càng lớn thì bán kính càng lớn. Vd: $r(\text{O}^{2-}) > r(\text{F}^-)$

Giải thích?

$r(\text{Al}^{3+}) = 50 \text{ pm}$

Liên kết hóa học – Liên kết ion

Năng lượng mạng tinh thể (lattice energy) U :

- Là năng lượng cần thiết để tách hoàn toàn một mol hợp chất ion ở thể rắn thành các ion tự do ở thể hơi.

Ý nghĩa của năng lượng mạng tinh thể:

- Cho biết độ bền, độ hòa tan và nhiều tính chất khác của hợp chất ion.

Phân biệt với năng lượng tương tác E giữa hai ion:

- Năng lượng mạng tinh thể U cho biết độ bền của hợp chất ion còn năng lượng tương tác E giữa hai ion chỉ cho biết độ bền của một phân tử gồm hai ion.

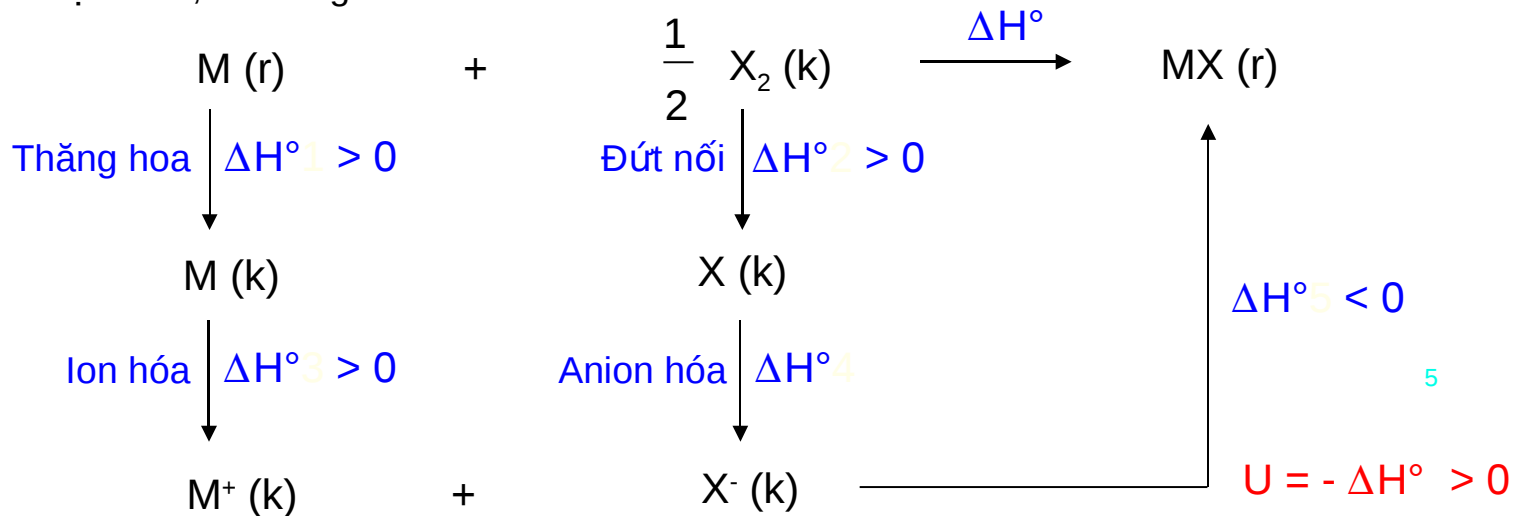
Phương pháp xác định năng lượng mạng tinh thể U :

- Nếu biết cấu trúc và thành phần của một hợp chất ion, có thể xác định U theo định luật Coulomb.
- Xác định gián tiếp U bằng chu trình Born-Haber (Max Born + Fritz Haber).

Liên kết hóa học – Liên kết ion

Năng lượng mạng tinh thể U tính theo chu trình Born-Haber:

M: kim loại kiềm, X: halogen



ΔH°_1 : năng lượng cần thiết để chuyển 1 mol M dạng rắn sang dạng hơi, năng lượng thăng hoa

ΔH°_2 : năng lượng cần thiết để cắt đứt liên kết 1/2 mol X_2 thể khí tạo thành 1 mol nguyên tử X dạng hơi, tỉ lệ với năng lượng đứt nối

ΔH°_3 : năng lượng cần thiết để ion hóa 1 mol M dạng hơi, năng lượng ion hóa

ΔH°_4 : năng lượng thu vào hay tỏa ra khi anion hóa 1 mol X dạng hơi, ái lực điện tử

ΔH°_5 : năng lượng phóng thích khi trong quá trình hình thành 1 mol tinh thể từ những ion riêng rẽ.

ΔH° : năng lượng thay đổi tổng cộng của cả phản ứng

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 + \Delta H^\circ_5$$

Liên kết hóa học – Liên kết ion

Năng lượng mạng tinh thể U :

Hợp chất	U (kJ/mol)
LiF	1012
LiCl	828
LiBr	787
LiI	732
NaCl	788
NaBr	736
NaI	686
KCl	699
KBr	689
KI	632
MgCl ₂	2527
Na ₂ O	2570
MgO	3890

Nhận xét?



BÀI TẬP

II.4. Tính năng lượng mạng tinh thể LiF biết:

Nhiệt thăng hoa của Li là 155,2 kJ/mol

Năng lượng liên kết của Flo là 150,6 kJ/mol

Năng lượng ion hóa thứ nhất của Li là 520 kJ/mol

Ái lực điện tử của Flo là -333 kJ/mol

Nhiệt tạo thành của LIF là -594,1 kJ/mol

Liên kết hóa học – Liên kết ion

Tính chất của các hợp chất ion:

Tính dẫn điện: các hợp chất ion dẫn điện kém ở thể rắn, dẫn điện tốt ở trạng thái nóng chảy hay dung dịch. Giải thích?

Độ rắn, độ nóng chảy và độ sôi:

- Đối với các hợp chất ion có cùng cơ cấu và điện tích: độ rắn, độ nóng chảy và độ sôi tăng khi khoảng cách liên nhân giảm. Giải thích?
- Đối với các hợp chất ion có cùng cơ cấu và cùng khoảng cách liên nhân: độ rắn, độ nóng chảy và độ sôi tăng khi điện tích ion tăng. Giải thích?

Hợp chất	d (Å)	Độ rắn
MgO	2,05	6,5
CaO	2,40	4,5
SrO	2,57	3,5
BaO	2,73	3,3

Liên kết hóa học – Liên kết ion

Tính chất của các hợp chất ion:

Độ rắn, độ nóng chảy và độ sôi:

Hợp chất	U (kJ/mol)	Độ nóng chảy (°C)
LiF	1012	845
LiCl	828	610
LiBr	787	550
LiI	732	450
NaCl	788	801
NaBr	736	750
NaI	686	662
KCl	699	772
KBr	689	735
KI	632	680
MgCl ₂	2527	714
Na ₂ O	2570	1275 (thăng hoa)
MgO	3890	2800

Liên kết hóa học – Liên kết ion

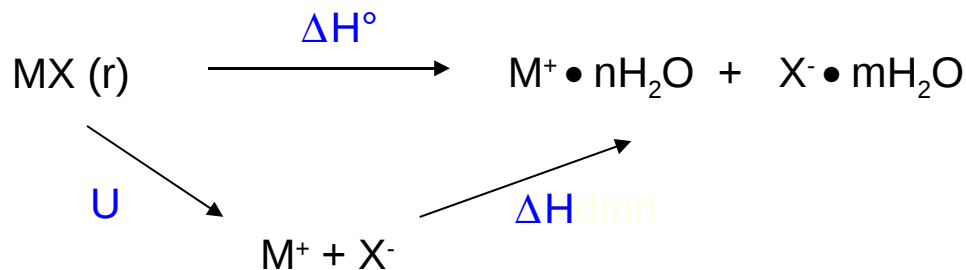
Tính chất của các hợp chất ion:

Độ hòa tan:

- Khi hòa tan một hợp chất ion vào dung môi, xảy ra 2 quá trình:

Phá hủy tinh thể (năng lượng $U > 0$)

Dung môi hóa các ion bởi các phân tử dung môi ($\Delta H_{\text{dmh}} < 0$)



- ΔH_{dmh} càng âm thì độ hòa tan càng lớn

ΔH_{dmh} phụ thuộc hằng số điện môi ϵ của dung môi, ϵ càng lớn thì ΔH_{dmh} càng âm.

- Cùng dung môi, độ tan càng lớn khi liên kết giữa các ion trong tinh thể càng yếu.

Độ tan: $\text{KCl} < \text{KBr} < \text{KI}$

Liên kết hóa học – Liên kết ion

Tính cộng hóa trị của các hợp chất ion:

- Một hợp chất ion có phần nào tính cộng hóa trị khi có sự xen phủ một phần đám mây điện tử của cation và anion.
- Tính cộng hóa trị của hợp chất ion càng lớn khi khả năng phân cực của cation trên anion càng lớn:

Cation: bán kính r nhỏ, điện tích Q lớn $\Rightarrow Q/r$ lớn \Rightarrow dễ phân cực anion
Anion: bán kính r lớn, điện tích Q lớn \Rightarrow dễ bị phân cực bởi cation } \Rightarrow Hợp chất ion có tính cộng hóa trị

Ví dụ: FeCl_3 ($r_{\text{Fe}^{3+}} = 60 \text{ pm}$, $r_{\text{Cl}^-} = 181 \text{ pm}$)

- Cùng một anion, hợp chất ion của cation không có cấu hình khí trơ có tính cộng hóa trị nhiều hơn hợp chất ion của cation có cấu hình khí trơ.

Ví dụ:

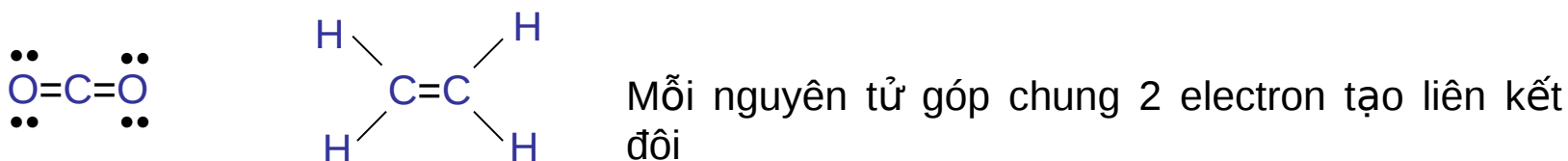
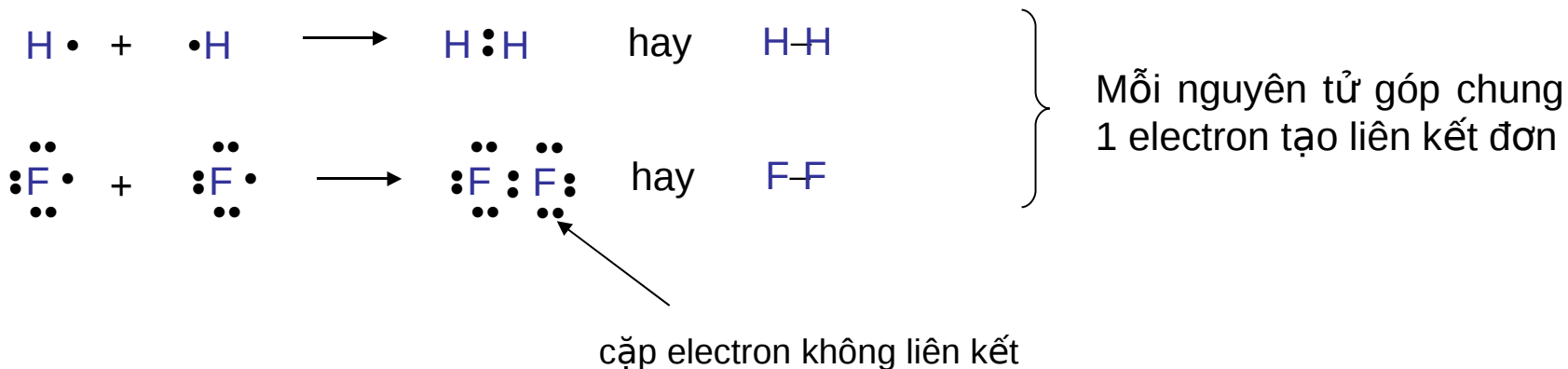
Hợp chất ion	Bán kính cation (pm)	t° nóng chảy
NaCl	95	800
CuCl	96	422
KCl	133	776
AgCl	126	455
CaCl_2	99	772
CdCl_2	97	568

Giải thích?

Liên kết hóa học – Liên kết cộng hóa trị

Liên kết cộng hóa trị theo thuyết Lewis:

Liên kết cộng hóa trị là liên kết giữa hai nguyên tử, được tạo thành bằng cách gộp chung một hay nhiều electron.

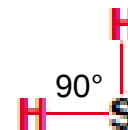
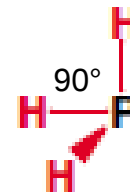


⇒ Khuyết điểm của công thức Lewis: không giải thích được bản chất của liên kết (vì sao liên kết tồn tại, các tính chất của liên kết, định hướng trong không gian của liên kết...)

Liên kết hóa học – Liên kết cộng hóa trị

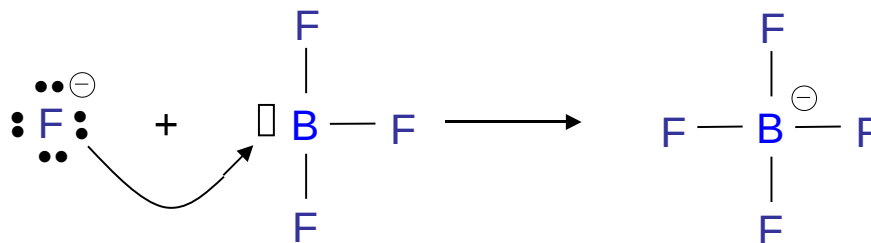
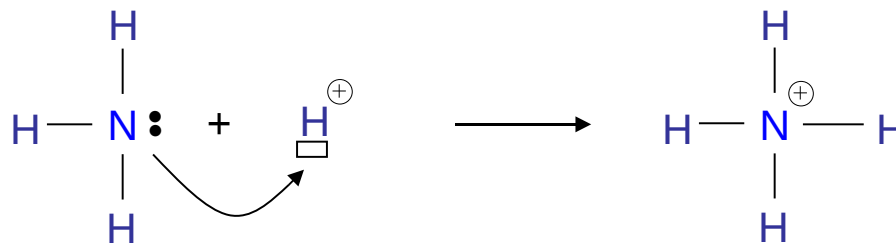
Ví dụ:

Liên kết	Độ dài nối (pm)	Năng lượng nối (kJ/mol)
H-H	74	436,4
F-F	142	150,6



Liên kết phối trí:

Là một dạng liên kết cộng hóa trị trong đó cặp electron dùng chung do một nguyên tử đóng góp.



Thuyết liên kết hóa trị VB (valence bond theory):

● Hai thuyết cơ học lượng tử giải thích rõ bản chất của liên kết cộng hóa trị hơn thuyết Lewis là:

Thuyết VB: giả thuyết rằng các electron trong phân tử nằm trong các orbital nguyên tử của các nguyên tử tạo thành phân tử.

Thuyết vân đạo phân tử (MO, molecular orbital): giả thuyết rằng các vân đạo phân tử được hình thành từ các vân đạo nguyên tử.

● Nội dung của thuyết VB:

1. Liên kết cộng hóa trị được hình thành do sự xen phủ các orbital hóa trị của các nguyên tử.

2. Về mặt năng lượng: Thế năng của hệ giảm và đạt giá trị cực tiểu khi sự xen phủ là tối ưu. Độ giảm thế năng đi kèm với sự tỏa năng lượng khi hình thành liên kết (năng lượng liên kết).

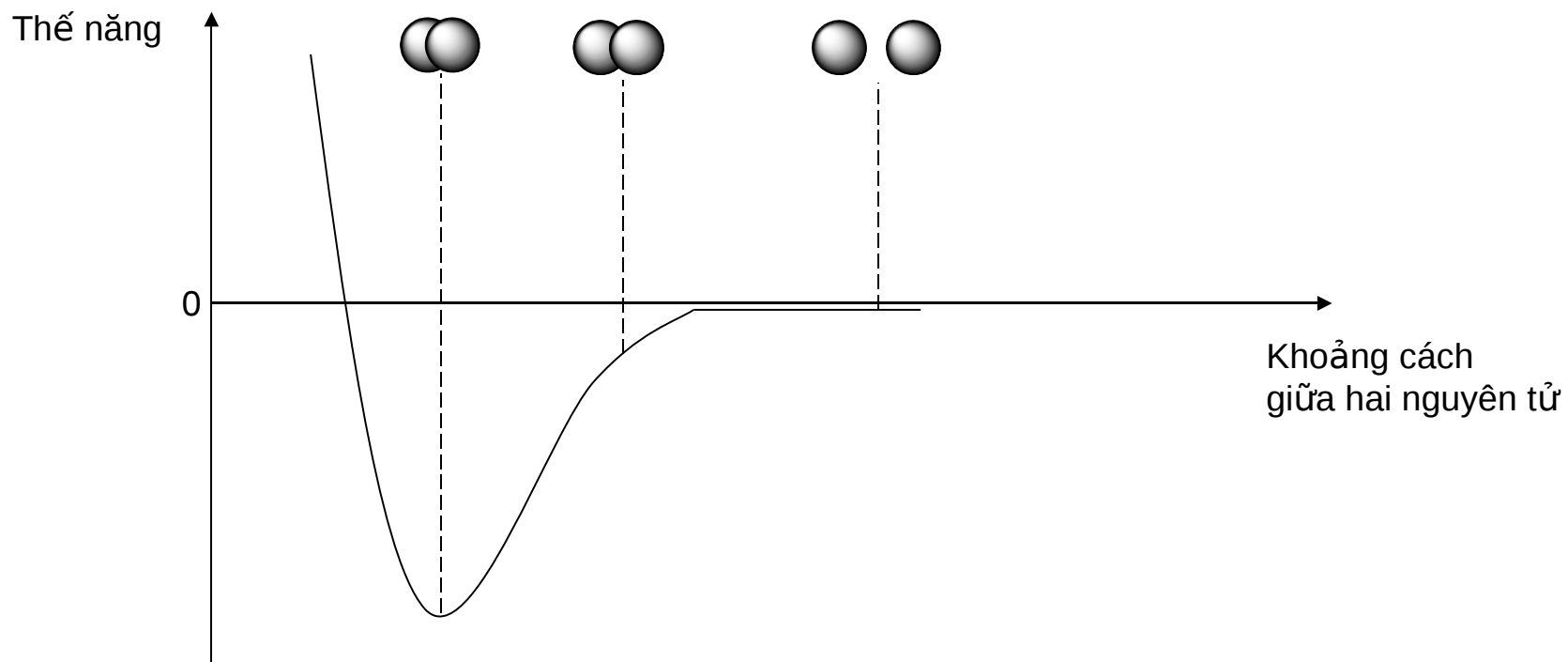
⇒ Giải thích được các tính chất của liên kết (độ dài nối, năng lượng nối, định hướng không gian)

Câu hỏi: So sánh thuyết Lewis và thuyết VB?

Liên kết hóa học – Liên kết cộng hóa trị

Thuyết liên kết hóa trị VB (valence bond theory):

Ví dụ: Sự hình thành liên kết cộng hóa trị trong phân tử H_2



Liên kết hóa học – Liên kết cộng hóa trị

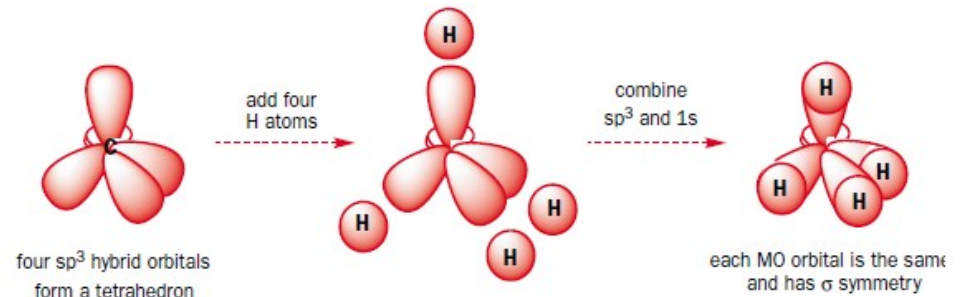
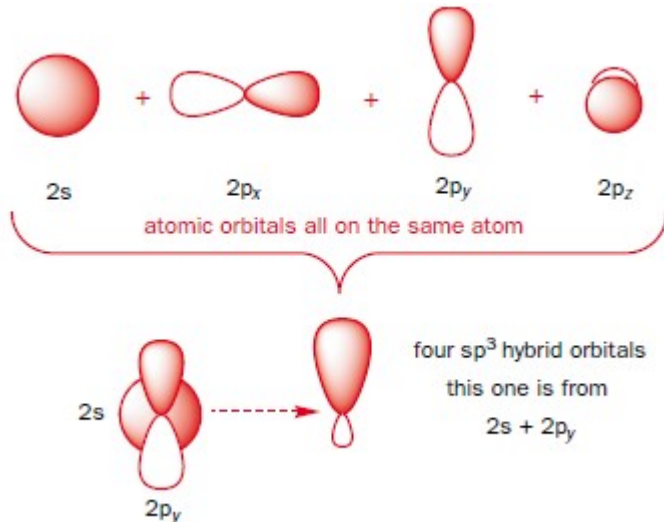
Thuyết liên kết hóa trị VB (valence bond theory):

3. Để giải thích liên kết trong các phân tử phức tạp hơn, dùng giả thuyết lai hóa các vôn đạo nguyên tử:

Sự lai hóa là sự trộn lẫn các vôn đạo nguyên tử trong một nguyên tử (thường là nguyên tử trung tâm) để tạo thành các vôn đạo nguyên tử mới giống nhau, gọi là các **vôn đạo lai hóa**. Các vôn đạo lai hóa này xen phủ với các vôn đạo của các nguyên tử khác để tạo thành liên kết hóa học.

Lai hóa sp^3 :

Ví dụ: Liên kết trong phân tử CH_4

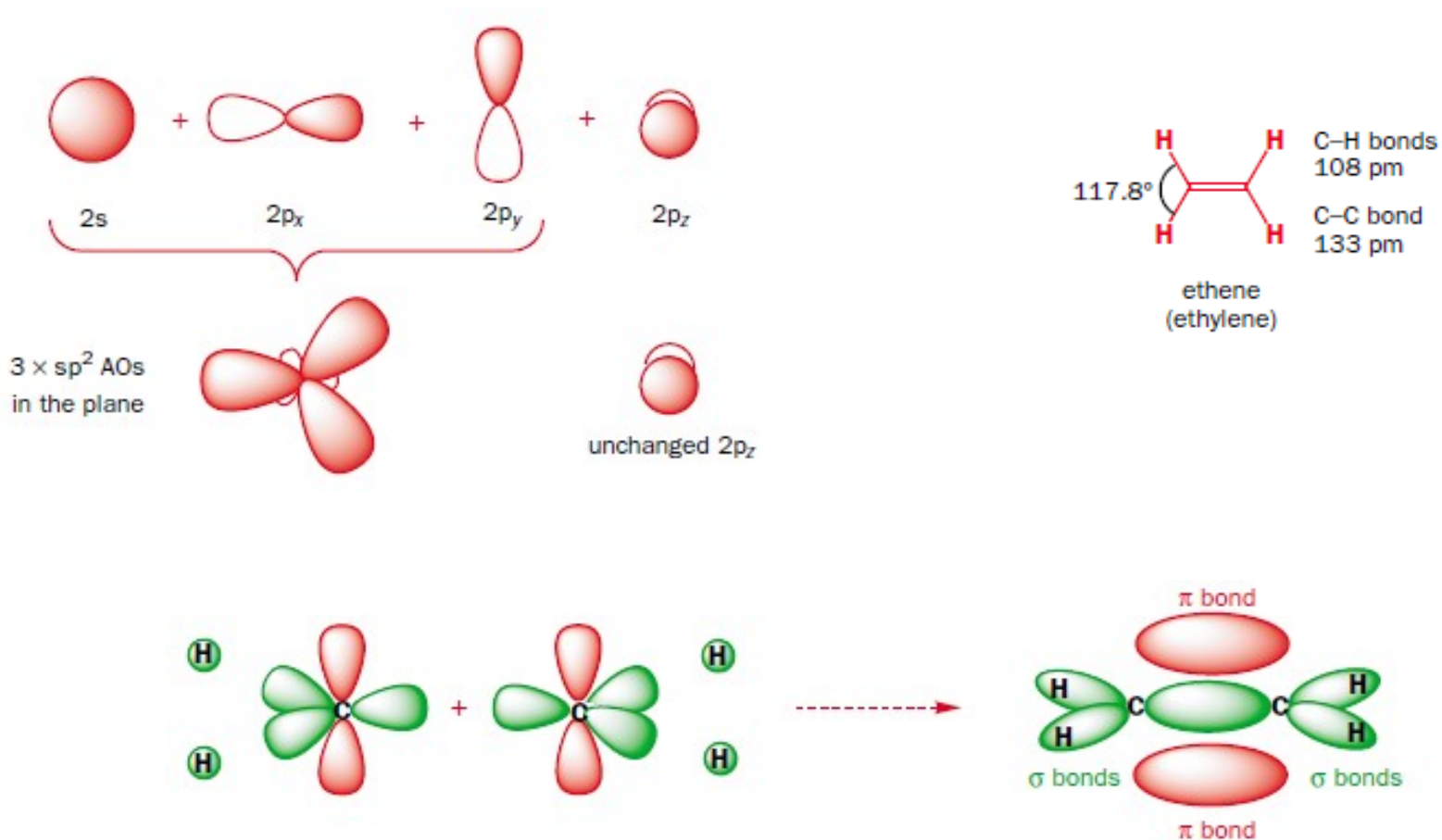


Liên kết hóa học – Liên kết cộng hóa trị

Thuyết liên kết hóa trị VB (valence bond theory):

Lai hóa sp :

Ví dụ: Liên kết trong phân tử C_2H_4

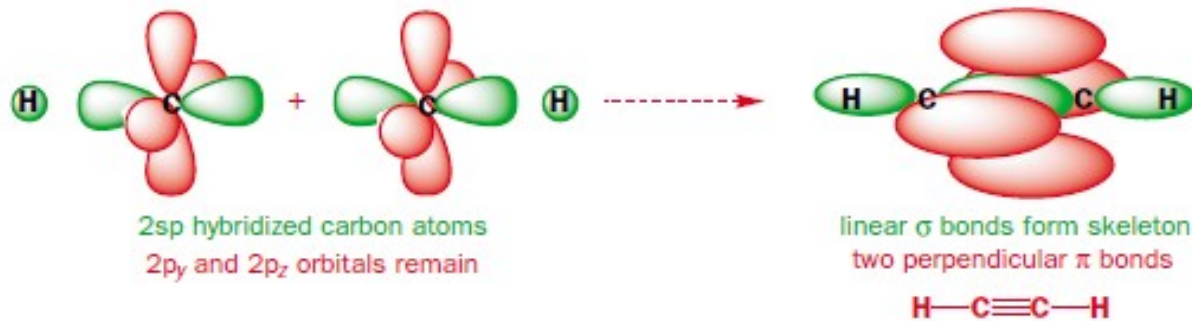
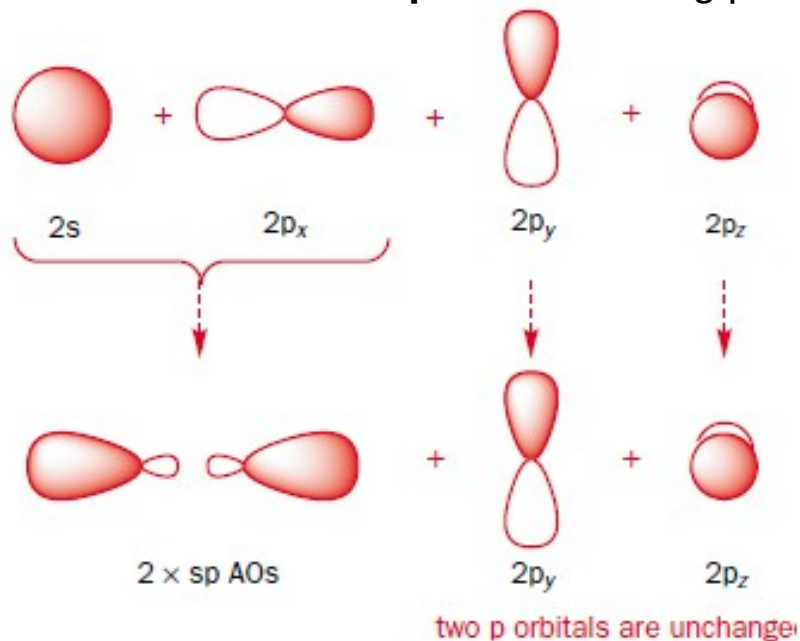


Liên kết hóa học – Liên kết cộng hóa trị

Thuyết liên kết hóa trị VB (valence bond theory):

Lai hóa sp:

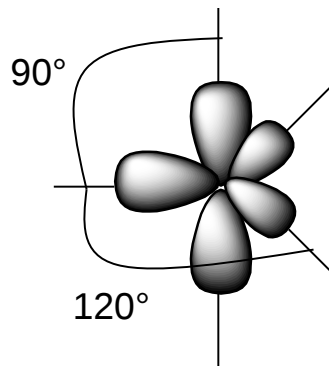
Ví dụ: Liên kết trong phân tử C₂H₂



Liên kết hóa học – Liên kết cộng hóa trị

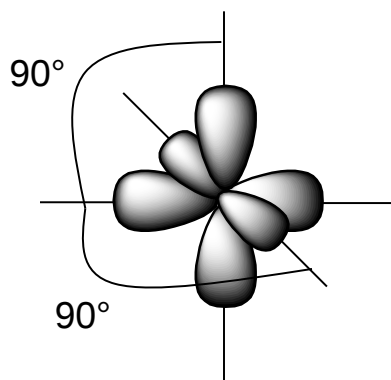
Thuyết liên kết hóa trị VB (valence bond theory):

Lai hóa sp^d : Ví dụ: Liên kết trong phân tử PCl₅



Trigonal bipyramidal

Lai hóa sp^d : Ví dụ: Liên kết trong phân tử SF₆



Octahedron

Thuyết đẩy các đôi điện tử của tầng hóa trị (VSEPR):

Các đôi điện tử hóa trị của nguyên tử trung tâm trong phân tử có tương tác đẩy lẫn nhau, do đó các nguyên tử trong phân tử sắp xếp sao cho tương tác đẩy này là nhỏ nhất (tương ứng với các đôi điện tử ở xa nhau nhất).

⇒ Để dự đoán cấu trúc lập thể của phân tử.



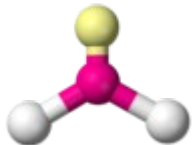
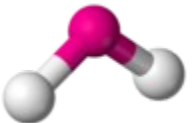
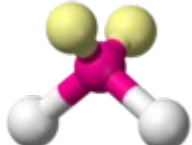
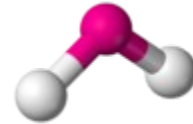
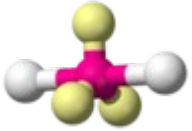

Khi dự đoán cấu trúc, không phân biệt liên kết đơn, đôi hay ba.

Xét phân tử AX_nE_m với A là nguyên tử trung tâm, n là số nguyên tử X tạo liên kết với A, m là số đôi điện tử E không liên kết.

n: gọi là chỉ số lập thể, tương ứng với số orbital lai hóa theo thuyết VB.

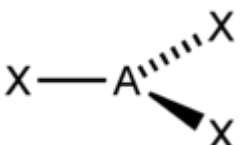
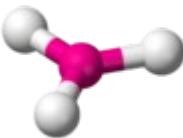
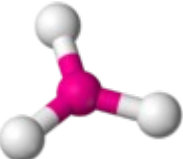

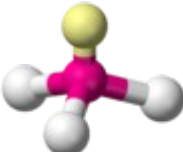
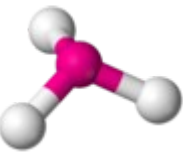

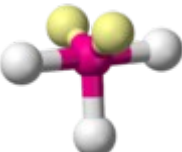
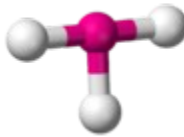
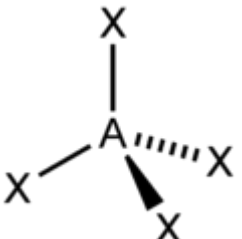
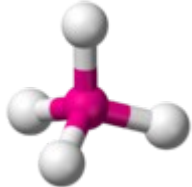
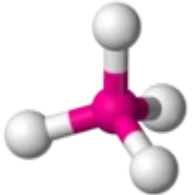
Liên kết hóa học – Liên kết cộng hóa trị

Thuyết đẩy các đôi điện tử của tầng hóa trị (VSEPR):

Phân tử, dạng cấu trúc	Định hướng các đôi điện tử	Cấu trúc phân tử	Ví dụ	
AX_2 : thẳng hàng	$X - A - X$			$BeCl_2, HgCl_2, CO_2$
AX_2E : gấp khúc	$\begin{array}{c} E \\ \\ X - A - X \end{array}$			NO_2^-, SO_2, O_3
AX_2E_2 : gấp khúc	$\begin{array}{c} E \quad E \\ \diagdown \quad / \\ X - A - X \end{array}$			H_2O, OF_2
AX_2E_3 : thẳng hàng	$\begin{array}{c} E \\ \\ X - A - X \\ \diagup \quad \diagdown \\ E \quad E \end{array}$			XeF_2, I_3^-


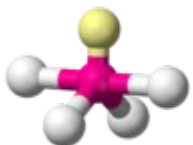
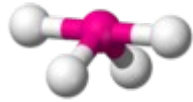

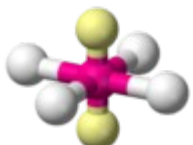
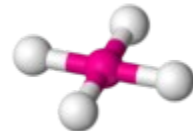
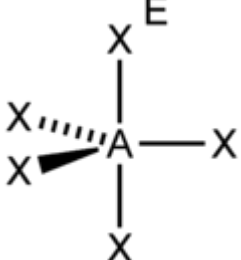
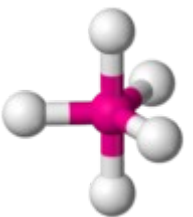
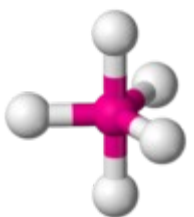

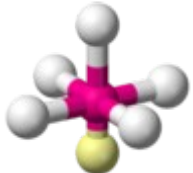
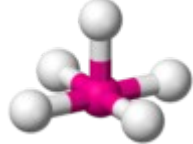
Liên kết hóa học – Liên kết cộng hóa trị

Thuyết đẩy các đôi điện tử của tầng hóa trị (VSEPR):

Phân tử, dạng cấu trúc	Định hướng các đôi điện tử	Cấu trúc phân tử		Ví dụ
AX_3 : tam giác phẳng				BF_3 , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_3
AX_3E : kim tự tháp 3 góc (chóp)				NH_3 , PCl_3
AX_3E_2 : chữ T				ClF_3 , BrF_3
AX_4 : tứ diện				CH_4 , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^-


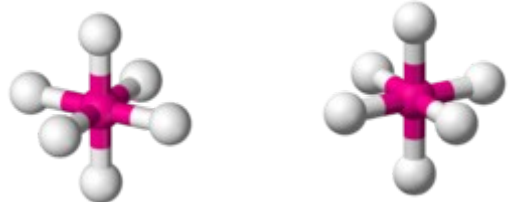
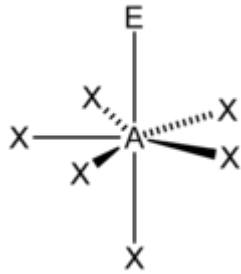

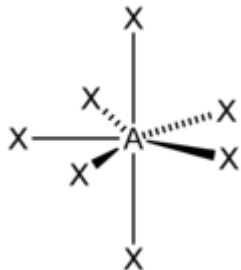
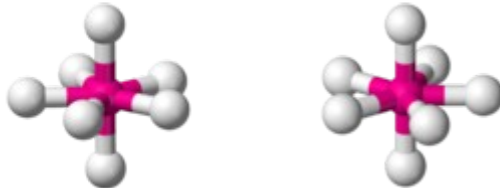
Liên kết hóa học – Liên kết cộng hóa trị

Thuyết đẩy các đôi điện tử của tầng hóa trị (VSEPR):

Phân tử, dạng cấu trúc	Định hướng các đôi điện tử		Cấu trúc phân tử	Ví dụ
AX_4E_1 : bập bênh, tứ diện biến dạng				SF_4 , IF_4^+ , XeO_2F_2
AX_4E_2 : vuông phẳng				XeF_4 , ICl_4^-
AX_5 : kim tự tháp đôi 3 góc				PCl_5
AX_5E_1 : kim tự tháp vuông				ClF_5 , BrF_5 , $XeOF_4$

Liên kết hóa học – Liên kết cộng hóa trị

Thuyết đẩy các đôi điện tử của tầng hóa trị (VSEPR):

Phân tử, dạng cấu trúc	Định hướng các đôi điện tử	Cấu trúc phân tử	Ví dụ
AX_6 : bát diện			SF_6
AX_6E_1 : kim tự tháp 5 góc			XeF_6
AX_7 : kim tự tháp đôi 5 góc			IF_7

Liên kết hóa học – Liên kết cộng hóa trị

Một số đặc tính của liên kết cộng hóa trị:

Năng lượng đứt nối, năng lượng liên kết:

- Trong các hợp chất cộng hóa trị, có hai loại tương tác:
 - ✓ Tương tác giữ các nguyên tử giữ chúng liên kết với nhau trong một phân tử, tương tác này được đo bằng **năng lượng liên kết** (hay **năng lượng nối**).
 - ✓ Tương tác giữ các phân tử với nhau, tương tác này được đo bằng **năng lượng liên kết giữa các phân tử**.
- Năng lượng liên kết giữa các phân tử < năng lượng nối cộng hóa trị.
- **Năng lượng đứt nối** là sự thay đổi enthalpy cần thiết để làm đứt các liên kết cộng hóa trị của 1 mol phân tử hai nguyên tử ở trạng thái khí.



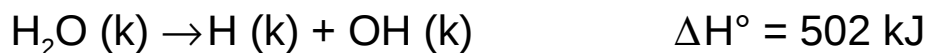
Nhận xét?

Liên kết hóa học – Liên kết cộng hóa trị

Một số đặc tính của liên kết cộng hóa trị:

Năng lượng đứt nối, năng lượng liên kết:

- Năng lượng đứt nối trong phân tử nhiều nguyên tử khác nhau một chút tùy thuộc vào môi trường hóa học (môi trường điện tử) xung quanh nối đó \Rightarrow người ta thường sử dụng năng lượng đứt nối trung bình.



Nối	ΔH° (KJ/mol)	Nối	ΔH° (KJ/mol)	Nối	ΔH° (KJ/mol)	Nối	ΔH° (kJ/mol)	Nối	ΔH° (kJ/mol)
H-H	436,4	H-Br	366,1	C=N	615	N-N	193	O-P	502
H-N	393	H-I	298,3	C \equiv N	891	N=N	418	O=S	469
H-O	460	C-H	414	C-O	351	N \equiv N	941,4	P-P	197
H-S	368	C-C	347	C=O	745	N-O	176	P=P	489
H-P	326	C=C	620	C-P	263	N-P	209	S-S	268
H-F	568,2	C \equiv C	812	C-S	255	O-O	142	S=S	352
HCl	431,9	C-N	276	C=S	477	O=O	498,7	F-F	150,6

Liên kết hóa học – Liên kết cộng hóa trị

Một số đặc tính của liên kết cộng hóa trị:

Độ nóng chảy, độ sôi, độ hòa tan, độ dẫn điện:

Hợp chất ion

Rắn, t° nóng chảy cao (vài trăm độ C)

Hầu hết tan trong các dm phân cực (H₂O),
không tan trong các dm không phân cực (hexan)

Hợp chất ion nóng chảy dẫn điện tốt,
dd nước của hợp chất ion dẫn điện tốt.

Hợp chất cộng hóa trị

Khí, lỏng, rắn, t° nóng chảy thấp (<300°C)

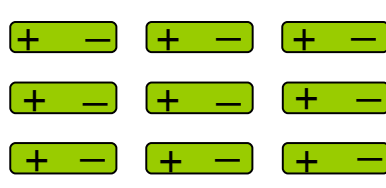
Hầu hết không tan trong các dm phân cực,
tan trong các dm không phân cực.

Hợp chất cộng hóa trị lỏng và nóng chảy
không dẫn điện.
Dd nước của hợp chất cộng hóa trị
thường dẫn điện kém.

Liên kết hóa học – Các loại liên kết khác

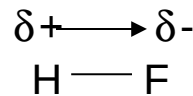
Liên kết van der Waals:

- Là loại liên kết liên phân tử bản chất do các tương tác tĩnh điện giữa các phân tử ion, phân tử phân cực thường trực và phân tử phân cực tạm thời.
- Liên kết van der Waals bao gồm các loại liên kết sau:
 - ✓ Liên kết lưỡng cực-lưỡng cực: liên kết giữa các phân tử phân cực (có momen lưỡng cực).



Maximum attractive interaction in solid state

Momen lưỡng cực: $\mu = Q \times r$



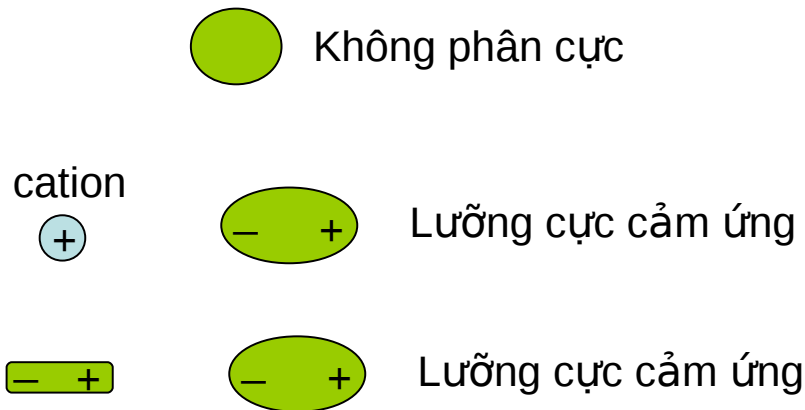
- ✓ Liên kết ion-lưỡng cực: liên kết giữa ion và phân tử lưỡng cực.



Liên kết hóa học – Các loại liên kết khác

Liên kết van der Waals:

✓ Liên kết ion-lưỡng cực cảm ứng, lưỡng cực-lưỡng cực cảm ứng:



✓ Liên kết do lực phân tán London: là tương tác giữa các phân tử không phân cực do sự hình thành lưỡng cực tạm thời.

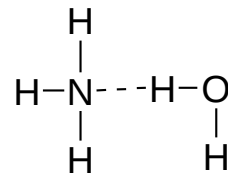
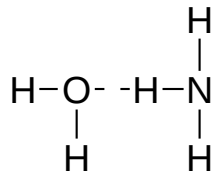
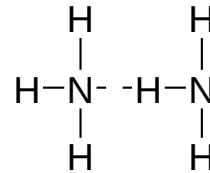
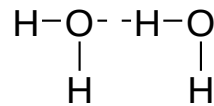
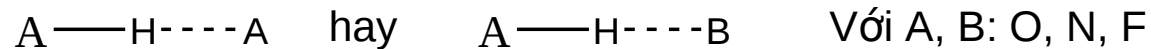
⇒ Liên kết van der Waals dùng để giải thích t° nóng chảy, t° sôi.

▪ Bán kính van der Waals là 1/2 khoảng cách giữa hai nguyên tử không liên kết với nhau ở trạng thái sắp xếp bền nhất.

Liên kết hóa học – Các loại liên kết khác

Liên kết Hidrogen:

- Là loại liên kết liên phân tử, trường hợp đặc biệt của liên kết lưỡng cực-lưỡng cực giữa nguyên tử hydro trong một nối phân cực với nguyên tử có độ âm điện lớn như O, N, F với điều kiện các nguyên tử này có một hoặc nhiều cặp electron không liên kết.



- Năng lượng liên kết hydrogen khá lớn so với năng lượng tương tác lưỡng cực-lưỡng cực, khoảng 40 KJ/mol \Rightarrow dùng để giải thích cấu trúc và các tính chất như t° nóng chảy, t° sôi, độ tan, ...

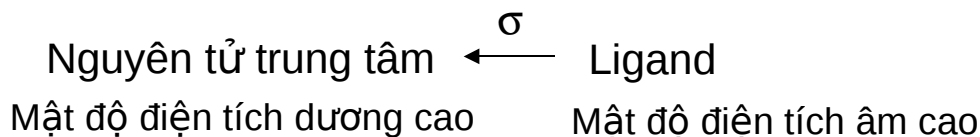
Liên kết kim loại:

▪ Trong tinh thể kim loại, các ion dương chiếm những nút của mạng tinh thể. Vì nguyên tử kim loại có năng lượng ion hóa thấp, các electron ngoài cùng liên kết yếu với hạt nhân nên dễ tách ra khỏi nguyên tử, chuyển động tương đối tự do trong toàn mạng lưới tinh thể tạo thành « biển electron ». Các electron hút các ion mang điện tích dương và liên kết các hạt nhân với nhau. Đó là liên kết kim loại.

⇒ Tính dẫn điện, dẫn nhiệt, dễ dát mỏng, dễ kéo dài, khó nóng chảy, khó bay hơi.

Liên kết trong phức chất:

▪ Là liên kết phối trí có tính ion.



▪ Theo thuyết VB, 3 yếu tố chủ yếu ảnh hưởng độ bền của liên kết trong phức:

- ✓ Năng lượng của vân đạo xen phủ phải tương đương
- ✓ Vùng xen phủ lớn
- ✓ Mật độ điện tử lớn

CHƯƠNG III:

NHIỆT HÓA HỌC VÀ ĐỘNG HÓA HỌC

Nhiệt hóa học (Thermochemistry)

Một phản ứng hóa học luôn luôn tuân theo hai định luật cơ bản:

- Định luật bảo toàn khối lượng
- Định luật bảo toàn năng lượng. Năng lượng đó được thể hiện dưới nhiều dạng khác nhau:

- ✓ Nhiệt năng (tỏa và thu nhiệt)

- ✓ Quang năng (sự phát sáng)

- ✓ Cơ năng (các phản ứng nổ)

- ✓ Điện năng (pin, acqui)

Một số khái niệm:

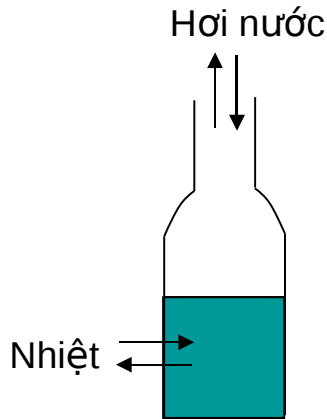
- Hệ thống (system): là bất cứ phần đặc biệt nào của vũ trụ mà chúng ta quan tâm khảo sát.
- Môi trường ngoài (surroundings): phần còn lại của vũ trụ bên ngoài hệ thống gọi là môi trường ngoài.

Nhiệt hóa học (Thermochemistry)

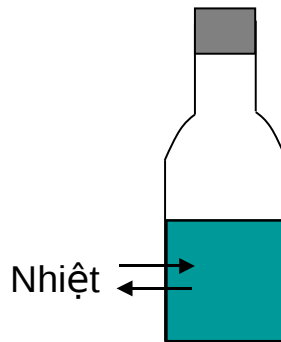
Một số khái niệm:

- Các loại hệ thống: phân loại tùy theo hệ thống có trao đổi vật chất và năng lượng với môi trường ngoài hay không

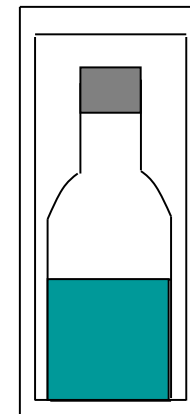
Hệ thống	Trao đổi vật chất	Trao đổi năng lượng	Ví dụ
Hở	Có	Có	(a)
Kín	Không	Có	(b)
Cô lập	Không	Không	(c)



(a)



(b)



(c)

Nhiệt hóa học (Thermochemistry)

Một số khái niệm:

Các loại năng lượng mà các nhà hóa học quan tâm:

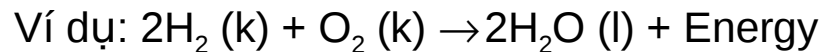
- Năng lượng mặt trời
- Năng lượng nhiệt: năng lượng gắn với chuyển động ngẫu nhiên của các nguyên tử và phân tử.
- Năng lượng hóa học: năng lượng tiềm ẩn trong cấu trúc các chất hóa học, liên quan đến vị trí tương đối và cách sắp xếp các nguyên tử trong chất hóa học.
- Thế năng: năng lượng tiềm ẩn do vị trí của một vật thể, năng lượng hóa học là một dạng thế năng.
- Động năng: năng lượng do chuyển động của một vật thể, phụ thuộc vào khối lượng và vận tốc.

Các dạng năng lượng trên có thể chuyển hóa qua lại lẫn nhau. Tổng năng lượng trong vũ trụ không thay đổi (định luật bảo toàn năng lượng).

Nhiệt hóa học (Thermochemistry)

Sự thay đổi năng lượng trong các phản ứng:

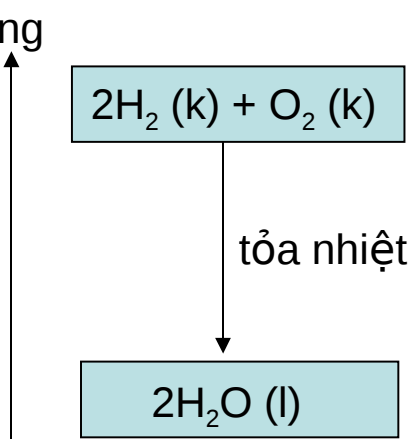
- Nhiệt là dạng năng lượng thường được hấp thu vào hay tỏa ra trong các phản ứng hóa học.
- Sự nghiên cứu những thay đổi về nhiệt trong các phản ứng hóa học gọi là **nhiệt hóa học**.
- Quá trình chuyển nhiệt từ một hệ thống sang môi trường ngoài gọi là **quá trình tỏa nhiệt**



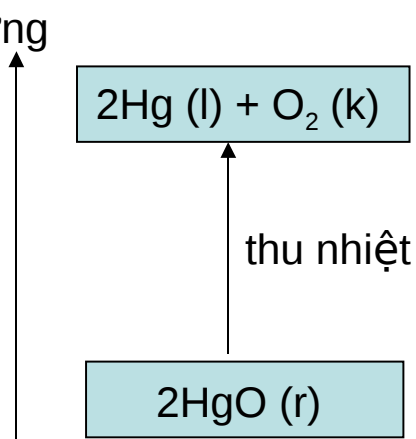
- Quá trình nhiệt được cung cấp vào hệ thống là **quá trình thu nhiệt**



Năng lượng



Năng lượng



Nhiệt hóa học (Thermochemistry)

Enthalpy:

- Enthalpy là khái niệm dùng để chỉ nhiệt được tỏa ra hay thu vào trong điều kiện áp suất không thay đổi.
- Enthalpy được ký hiệu bằng chữ H .
- Sự thay đổi enthalpy của một hệ thống trong một quá trình mà áp suất không đổi được ký hiệu là ΔH , bằng với lượng nhiệt tỏa ra hay thu vào bởi hệ thống trong quá trình đó.
- Enthalpy của một phản ứng hóa học là độ chênh lệch giữa tổng enthalpy của các sản phẩm với tổng enthalpy của các tác chất:

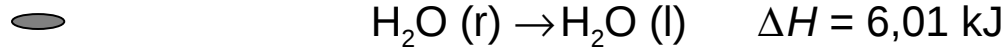
$$\Delta H = \Sigma H (\text{sản phẩm}) - \Sigma H (\text{tác chất})$$

$\Delta H > 0$: quá trình thu nhiệt

$\Delta H < 0$: quá trình tỏa nhiệt

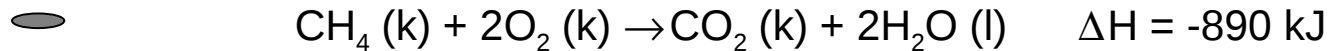
Nhiệt hóa học (Thermochemistry)

Enthalpy – các ví dụ:



$$\Delta H = H (\text{nước lỏng}) - H (\text{nước đá}) = 6,01 \text{ kJ}$$

Ở 0°C và áp suất 1 atm (không đổi), để biến đổi mỗi mol nước đá thành nước lỏng thì hệ thống cần hấp thu năng lượng là 6,01 kJ.



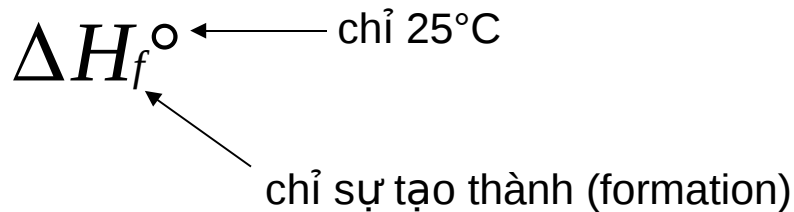
$$\Delta H = [H (\text{CO}_2, \text{k}) + 2H (\text{H}_2\text{O}, \text{l})] - [H (\text{CH}_4, \text{k}) + 2H (\text{O}_2, \text{k})] = - 890,4 \text{ kJ}$$

Nhiệt hóa học (Thermochemistry)

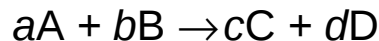
Enthalpy chuẩn tạo thành và enthalpy chuẩn của phản ứng:

- **Enthalpy chuẩn tạo thành** của một hợp chất tương ứng với nhiệt thay đổi khi một mol chất đó được tạo thành từ các cấu tử ở các điều kiện chuẩn (1 atm).

Ký hiệu:



- **Enthalpy chuẩn của phản ứng** là enthalpy của phản ứng xảy ra ở các điều kiện chuẩn, ký hiệu là ΔH° . Enthalpy chuẩn của phản ứng được tính từ các enthalpy chuẩn tạo thành của các chất trong phản ứng.



$$\Delta H^\circ = [c \Delta H_f^\circ (C) + d \Delta H_f^\circ (D)] - [a \Delta H_f^\circ (A) + b \Delta H_f^\circ (B)]$$

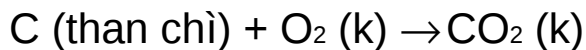
$$\Delta H^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{sản phẩm}) - \sum m \Delta H_f^\circ (\text{tác chất})$$

m, n: các hệ số tỉ lượng của tác chất và sản phẩm

Các cách tính enthalpy

Phương pháp trực tiếp:

- Áp dụng cho các hợp chất có thể tổng hợp được từ các đơn chất thành phần:

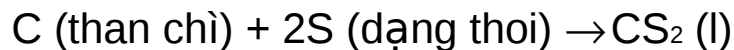
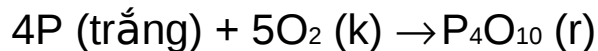
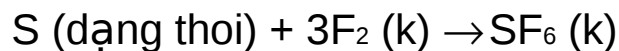


$$\Delta H^\circ = 1 \times \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, \text{k}) - [1 \times \Delta H_f^\circ (\text{C}, \text{r}) + 1 \Delta H_f^\circ (\text{O}_2, \text{k})]$$

$$= -393,5 - (0 + 0)$$

$$= -393,5 \text{ kJ/mol}$$

Qui ước: Các đơn chất với dạng thù hình bền nhất ở 1atm và 25°C có $\Delta H_f^\circ = 0$.



Các cách tính enthalpy

Phương pháp gián tiếp:

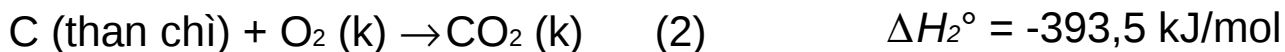
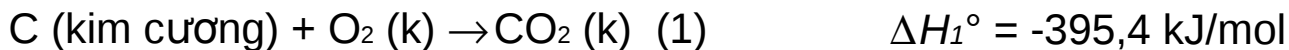
- Áp dụng cho các hợp chất không thể tổng hợp trực tiếp từ các đơn chất thành phần, dựa trên định luật Hess:

Trong điều kiện áp suất không đổi, khi các tác chất phản ứng tạo thành sản phẩm, sự thay đổi enthalpy là như nhau cho dù phản ứng diễn ra trong một giai đoạn hay nhiều giai đoạn.

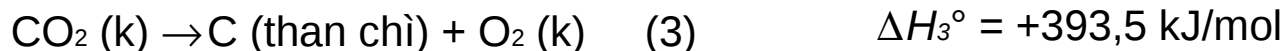
Ví dụ: C (kim cương) \rightarrow C (than chì). Tính ΔH_f° của C kim cương.

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= 1 \times \Delta H_f^\circ (\text{C, than chì}) - [1 \times \Delta H_f^\circ (\text{C, kim cương})] \\ &= -\Delta H_f^\circ (\text{C, kim cương})\end{aligned}$$

Không thể đo ΔH° của phản ứng trên, do đó sử dụng các phản ứng:



Đảo chiều pt (2):



Cộng pt (1) và pt (3) sẽ ra pt : C (kim cương) \rightarrow C (than chì)

Do đó: $-\Delta H_f^\circ (\text{C, kim cương}) = \Delta H_1^\circ + \Delta H_3^\circ = -395,4 + 393,5 = -1,9 \text{ kJ/mol}$

$$\Rightarrow \Delta H_f^\circ (\text{C, kim cương}) = +1,9 \text{ kJ/mol}$$

Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học

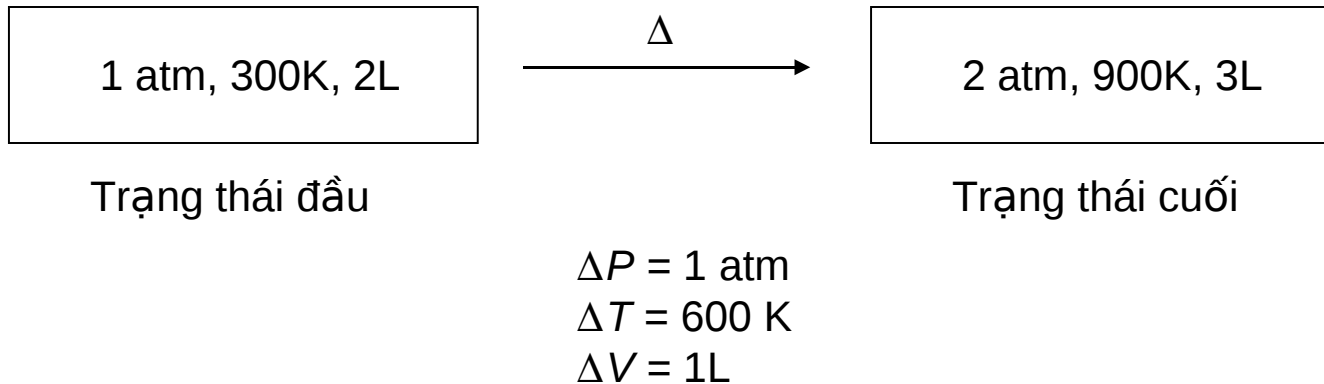
Một số định nghĩa:

- **Trạng thái của một hệ thống:** bao gồm các tính chất vật lý như thành phần, năng lượng, nhiệt độ, áp suất và thể tích...

Ví dụ: trạng thái của một lượng chất khí cho trước được xác định bởi thể tích, áp suất và nhiệt độ của nó.

- **Hàm trạng thái:** là các tính chất được xác định bởi trạng thái của hệ thống. Sự thay đổi các hàm trạng thái chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ thống, không phụ thuộc trạng thái thay đổi như thế nào. Nhiệt độ, áp suất, thể tích và năng lượng là các hàm trạng thái.

Ví dụ: xét một chất khí



Nhiệt và công không phải là các hàm trạng thái.

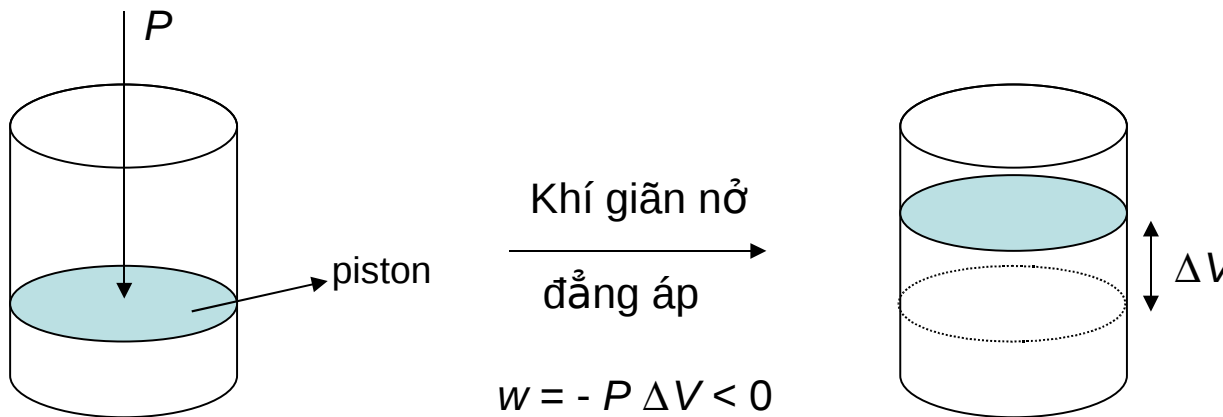
Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học

Một số định nghĩa:

- **Công và nhiệt:** Công bao gồm công cơ học và công điện. Công cơ học: $w = F \times d$.

Quá trình	Dấu
Công thực hiện bởi hệ thống tác động lên môi trường ngoài	—
Công thực hiện bởi môi trường tác động lên hệ thống	+
Nhiệt thu vào hệ thống từ môi trường ngoài	+
Nhiệt từ hệ thống tỏa ra môi trường ngoài	—

Ví dụ:



$$(w = P \times V = F/d^2 \times d^3 = F \times d)$$

Cho $V_1 = 2,0 \text{ L}$, $V_2 = 6,0 \text{ L}$. Tính công (J) trong hai trường hợp: a) chân không và b) $P = 1,2 \text{ atm}$.

Nhận xét? Cho $1 \text{ L} \cdot \text{atm} = 101,3 \text{ J}$

Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học

Một số định nghĩa:

- **Công và nhiệt:** Nhiệt là năng lượng truyền từ vật nóng sang vật lạnh. Nhiệt và công không phải là hàm trạng thái.

$$\Delta E = q + w$$

$$\Delta E = q_1 + w_1 = q_2 + w_2$$

Nguyên lý thứ nhất:

Năng lượng có thể chuyển từ dạng này sang dạng khác nhưng không tự sinh ra hay mất đi hay năng lượng tổng cộng của vũ trụ không thay đổi (bảo toàn năng lượng).

$$\Delta E = q + w$$

E : **nội năng**, là năng lượng chứa trong hệ thống đang khảo sát, gồm động năng và thế năng.

Động năng là năng lượng chuyển động của phân tử, nguyên tử và điện tử.

Thế năng là năng lượng tương tác giữa điện tử - hạt nhân, giữa phân tử - phân tử.

Ta không tính được E_1 , E_2 nhưng tính được ΔE .

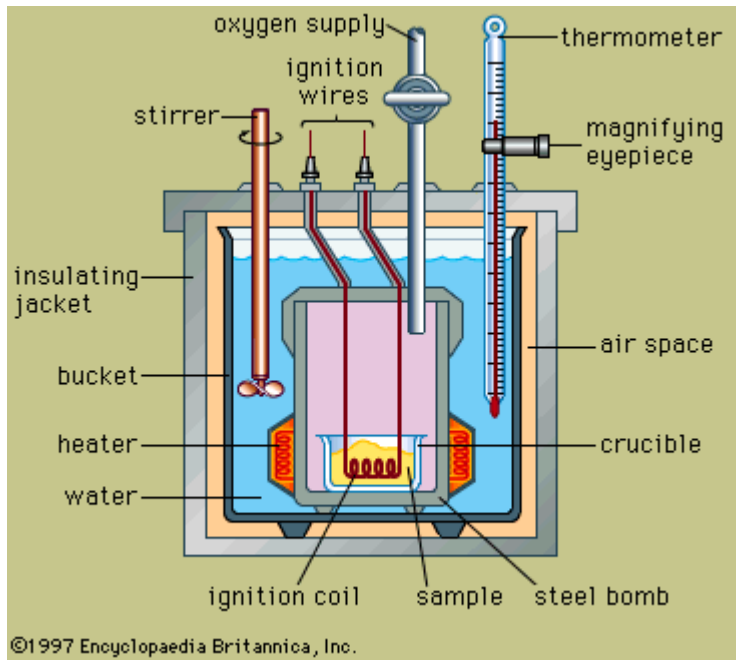
Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học

Áp dụng nguyên lý thứ nhất trong điều kiện biến đổi đẳng tích:

Với $w = -P \Delta V = 0$

$$\Rightarrow \Delta E = q + w$$

Đối với các quá trình biến đổi đẳng tích, sự thay đổi năng lượng bằng với sự thay đổi nhiệt.



Bom nhiệt lượng kế (Bomb calorimeter)

Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học

Áp dụng nguyên lý thứ nhất trong điều kiện biến đổi đẳng áp:

$$p \quad \text{Với } q_p = \Delta H$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta E - \cancel{w} = \Delta E + P \Delta V = \Delta E + \Delta (PV) = \Delta (E + PV)$$

$$\Rightarrow \boxed{H = E + PV}$$

H : enthalpi của hệ thống

E : nội năng của hệ thống

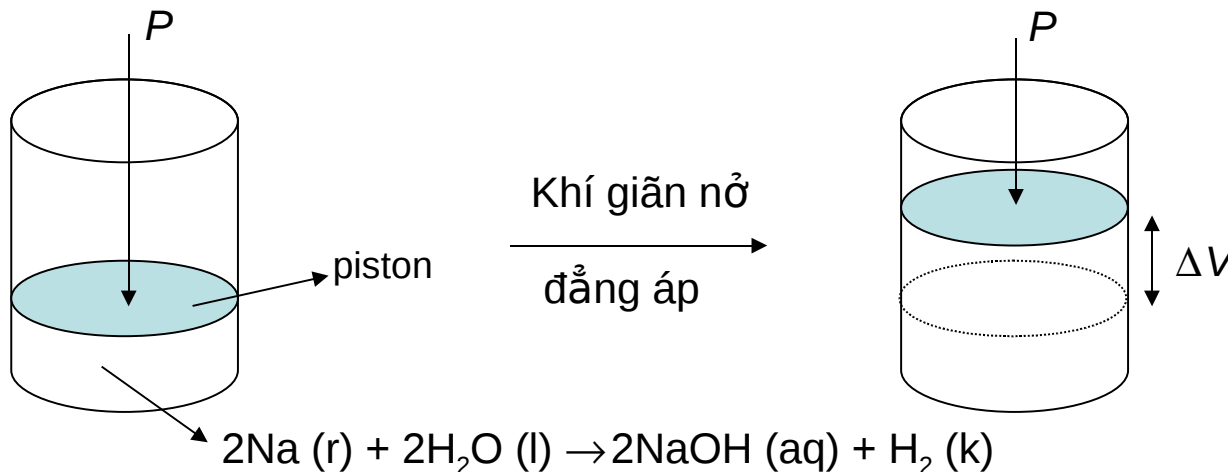
P : áp suất của hệ thống

V : thể tích của hệ thống

Đối với các quá trình biến đổi đẳng áp, sự thay đổi enthalpi là tổng của sự thay đổi năng lượng của hệ thống và công thực hiện (bởi hệ thống hay môi trường).

Vì E , P và V đều là các hàm trạng thái nên H cũng là hàm trạng thái.

Ví dụ:



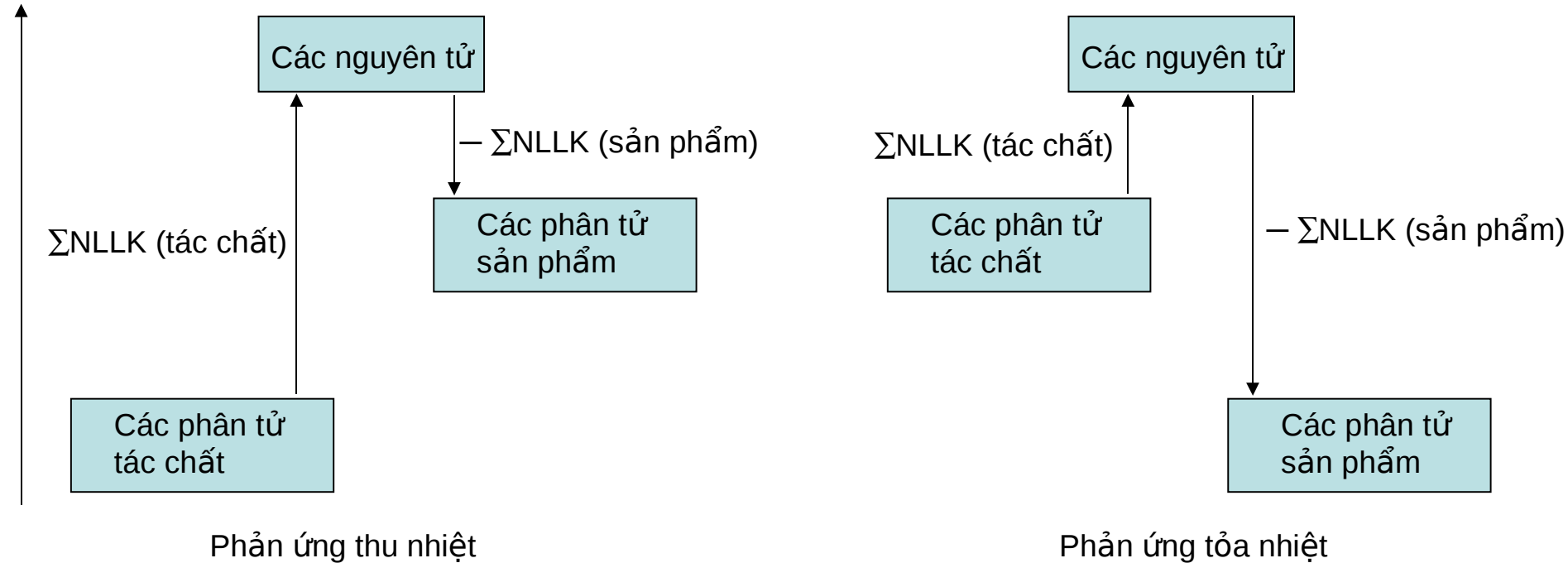
Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học

Năng lượng liên kết (năng lượng nối) và nhiệt hóa học:

$$\Delta H^\circ = \sum \text{NLLK (tác chất)} - \sum \text{NLLK (sản phẩm)}$$
$$= \sum \text{NL cung cấp} - \sum \text{NL giải phóng}$$

NLLK: năng lượng liên kết **trung bình**

Enthalpy



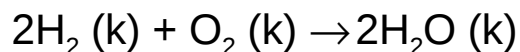
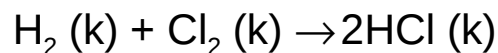
BÀI TẬP

1. So sánh hai phương pháp xác định enthalpy của phản ứng từ hai công thức sau:

$$\Delta H^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{sản phẩm}) - \sum m \Delta H_f^\circ (\text{tác chất}) \quad (\text{a})$$

$$\Delta H^\circ = \sum \text{NLLK} (\text{tác chất}) - \sum \text{NLLK} (\text{sản phẩm}) \quad (\text{b})$$

2. Dùng hai công thức trên tính enthalpi của các phản ứng sau, so sánh hai kết quả của hai cách tính, nhận xét:



Cho biết:

Liên kết	Năng lượng nối (kJ/mol)
H—H	436,4
Cl—Cl	242,7
H—Cl	431,9
O=O	498,7
O—H	460

Hợp chất	ΔH_f° (kJ/mol)
HCl	-92,3
H ₂ O	-241,8

Nguyên lý thứ hai của nhiệt động học

Khái niệm về entropy:

- Entropy là giá trị đo trực tiếp của độ mất trật tự của hệ thống. Entropy có liên quan đến xác suất. Trong hóa học, entropy liên quan đến việc phản ứng xảy ra tự nhiên hay không.
- Hệ thống càng trật tự, xác suất thay đổi hệ thống càng nhỏ, entropy của hệ thống càng nhỏ. Hệ thống càng mất trật tự (hỗn loạn), xác suất thay đổi hệ thống càng lớn, entropy của hệ thống càng lớn.
- Entropy chuẩn (ký hiệu S°) của một chất (đơn chất hay hợp chất) là giá trị entropy tuyệt đối của chất đó ở 1atm và 25°C.

S° luôn mang giá trị dương.

Đơn vị của entropy là J/K hay J/K.mol

$$S_{\text{rắn}} < S_{\text{lỏng}} \ll S_{\text{khí}}$$

- Entropy là hàm trạng thái:



$\Delta S > 0$: biến đổi tự nhiên, sự biến đổi làm hệ thống mất trật tự hơn.

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

Ví dụ các quá trình làm tăng entropy: nóng chảy, bay hơi, hòa tan, gia nhiệt

Chất	Entropy (J/K.mol)
H ₂ O (l)	69,9
H ₂ O (k)	188,7
Br ₂ (l)	152,3
Br ₂ (k)	245,3
I ₂ (r)	116,7
I ₂ (k)	260,6
C (kim cương)	2,44
C (than chì)	5,69
He (k)	126,1
Ne (k)	146,2

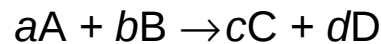
Nguyên lý thứ hai của nhiệt động học

Entropy của vũ trụ tăng đối với quá trình biến đổi tự nhiên và không thay đổi đối với quá trình biến đổi cân bằng.

$$\text{Biến đổi tự nhiên: } \Delta S_{\text{vt}} = \Delta S_{\text{ht}} + \Delta S_{\text{mt}} > 0$$

$$\text{Biến đổi cân bằng: } \Delta S_{\text{vt}} = \Delta S_{\text{ht}} + \Delta S_{\text{mt}} = 0$$

Cách tính biến đổi entropy của hệ thống:



$$\Delta S^\circ = [c S^\circ (C) + d S^\circ (D)] - [a S^\circ (A) + b S^\circ (B)]$$

$$\Delta S^\circ = \sum n \Delta S^\circ (\text{sản phẩm}) - \sum m \Delta S^\circ (\text{tác chất})$$

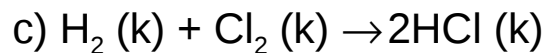
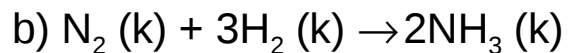
m, n: các hệ số tỉ lượng của tác chất và sản phẩm

Cách tính biến đổi entropy của môi trường ngoài:

$$\Delta S_{\text{mt}} = \frac{-\Delta H_{\text{ht}}}{T}$$

BÀI TẬP

3. Tính biến đổi entropy chuẩn cho các phản ứng sau ở 25°C:



Cho biết:

Chất	Entropy (J/K.mol)
$\text{CaCO}_3 (\text{r})$	92,9
$\text{CaO} (\text{r})$	39,8
$\text{CO}_2 (\text{k})$	213,6
$\text{N}_2 (\text{k})$	192
$\text{H}_2 (\text{r})$	131
$\text{NH}_3 (\text{k})$	193
$\text{Cl}_2 (\text{k})$	223
$\text{HCl} (\text{k})$	187

Nguyên lý thứ ba của nhiệt động học

Entropy của một tinh thể hóa chất **hoàn hảo** bằng 0 ở 0 K.

⇒ áp dụng để tính entropy chuẩn của hóa chất:

$$\text{Tại } 25^\circ\text{C: } \Delta S = S_{298} - S_0 = S_{298}$$

Chất	Entropy (J/K.mol)
H ₂ O (l)	69,9
H ₂ O (k)	188,7
Br ₂ (l)	152,3
Br ₂ (k)	245,3
I ₂ (r)	116,7
I ₂ (k)	260,6
C (kim cương)	2,44
C (than chì)	5,69
He (k)	126,1
Ne (k)	146,2

Năng lượng tự do Gibbs

Biến đổi tự nhiên: $\Delta S_{vt} = \Delta S_{ht} + \Delta S_{mt} > 0$

$$\Rightarrow \Delta S_{vt} = \Delta S_{ht} - \frac{\Delta H_{ht}}{T} > 0$$

$$\Rightarrow T\Delta S_{vt} = -\Delta H_{ht} + T\Delta S_{ht} > 0$$

$$\Rightarrow -T\Delta S_{vt} = \Delta H_{ht} - T\Delta S_{ht} < 0$$

● Năng lượng tự do Gibbs (năng lượng tự do):

$$G = H - TS$$

G là hàm trạng thái và mang đơn vị của năng lượng.

● Trong điều kiện đẳng nhiệt và đẳng áp:

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

$\Delta G < 0$: phản ứng xảy ra tự nhiên

$\Delta G > 0$: phản ứng không xảy ra tự nhiên, chiều phản ứng ngược lại xảy ra tự nhiên

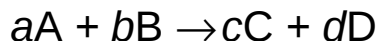
$\Delta G = 0$: phản ứng đạt cân bằng

("tự do" mang ý nghĩa có thể sử dụng)

Năng lượng tự do Gibbs

ΔH	ΔS	ΔG	Ví dụ
+	+	Phản ứng tự nhiên ở nhiệt độ cao	$\text{H}_2 (\text{k}) + \text{I}_2 (\text{k}) \rightarrow 2\text{HI} (\text{k})$
+	-	ΔG luôn dương. Phản ứng tự nhiên theo chiều ngược lại ở mọi nhiệt độ	$3\text{O}_2 (\text{k}) \rightarrow 2\text{O}_3 (\text{k})$
-	+	ΔG luôn âm. Phản ứng tự nhiên ở mọi nhiệt độ	$2\text{H}_2\text{O}_2 (\text{l}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{O}_2 (\text{k})$
-	-	Phản ứng tự nhiên ở nhiệt độ thấp	$\text{NH}_3 (\text{k}) + \text{HCl} (\text{k}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} (\text{r})$

Cách tính ΔG° :



$$\Delta G^\circ = [c \Delta G_f^\circ (\text{C}) + d \Delta G_f^\circ (\text{D})] - [a \Delta G_f^\circ (\text{A}) + b \Delta G_f^\circ (\text{B})]$$

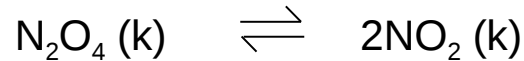
$$\Delta G^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ (\text{sản phẩm}) - \sum m \Delta G_f^\circ (\text{tác chất})$$

m, n : các hệ số tỉ lượng của tác chất và sản phẩm

Qui ước: Các đơn chất với dạng thù hình bền nhất ở 1atm và 25°C có $\Delta G_f^\circ = 0$.

Cân bằng hóa học

Cân bằng hóa học là **cân bằng động** của một phản ứng hóa học, tại đó vận tốc phản ứng theo chiều thuận bằng vận tốc phản ứng theo chiều nghịch và nồng độ của tác chất và sản phẩm không thay đổi.



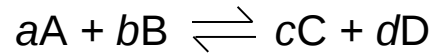
Ở 25°C:

Nồng độ đầu (M)		Nồng độ lúc cân bằng (M)		Tỉ số các nồng độ lúc cân bằng	
[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	[NO ₂]/[N ₂ O ₄]	[NO ₂] ² /[N ₂ O ₄]
0,000	0,670	0,0547	0,643	0,0851	4,65 × 10 ⁻³
0,0500	0,446	0,0457	0,448	0,102	4,66 × 10 ⁻³
0,0300	0,500	0,0475	0,491	0,0967	4,60 × 10 ⁻³
0,0400	0,600	0,0523	0,594	0,0880	4,60 × 10 ⁻³
0,200	0,000	0,0204	0,0898	0,227	4,63 × 10 ⁻³

$$\Rightarrow \text{Hằng số cân bằng: } K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 4,63 \times 10^{-3}$$

Cân bằng hóa học

Định luật tác dụng khối lượng, hằng số cân bằng:



Hằng số cân bằng:

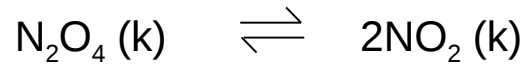
$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- Phương trình trên là biểu thức toán học của **định luật tác dụng khối lượng**, đề nghị bởi Cato Guldberg và Peter Waage năm 1864.
- Giá trị hằng số cân bằng phụ thuộc vào bản chất của phản ứng và nhiệt độ.
- Hằng số cân bằng cho biết hiệu suất của phản ứng đạt được.
- Hằng số cân bằng không có đơn vị

Cân bằng hóa học

Cân bằng đồng thể:

- Tất cả các chất phản ứng ở cùng một thể.



- Biểu thức của hằng số cân bằng:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

Áp suất riêng phần lúc cân bằng

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K = K (RT)$$

$\Delta n =$ tổng số mol sp – tổng số mol tác chất

Cân bằng hóa học

Cân bằng dị thể:

- Các tác chất và sản phẩm ở các pha khác nhau.



$$K'_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

Nồng độ mol của chất rắn và chất lỏng tinh khiết không thay đổi tại một nhiệt độ cho trước

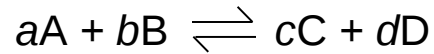
$$\Rightarrow \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} K'_c = K_c = [\text{CO}_2]$$

$$\Rightarrow K_p = P_{\text{CO}_2}$$

} \Rightarrow Không phụ thuộc nồng độ CaCO_3 và CaO

Cân bằng hóa học

Thương số phản ứng và hằng số cân bằng:



Thương số phản ứng:

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Nồng độ ban đầu

$Q_c > K_c$: phản ứng xảy ra theo chiều nghịch

$Q_c = K_c$: phản ứng đạt cân bằng

$Q_c < K_c$: phản ứng xảy ra theo chiều thuận

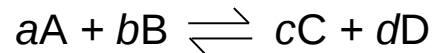
⇒ Để dự đoán chiều xảy ra phản ứng để đạt cân bằng

Cân bằng hóa học

Nguyên lý Le Chatelier:

Khi một phản ứng đã đạt cân bằng, nếu thay đổi một trong các yếu tố nồng độ, áp suất, nhiệt độ, thể tích thì cân bằng phản ứng sẽ dịch chuyển theo chiều giảm sự thay đổi đó.

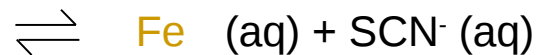
Ảnh hưởng của nồng độ:



Thay đổi nồng độ chỉ làm thay đổi chiều cân bằng, hằng số cân bằng không thay đổi.

Giải thích?

Ví dụ:

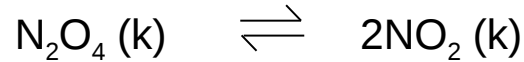


Hiện tượng gì xảy ra nếu thêm vào dd NaSCN?

Cân bằng hóa học

Nguyên lý Le Chatelier:

Ảnh hưởng của thể tích và áp suất:

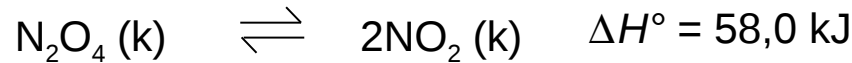


- Chỉ xét phản ứng ở thể khí
- Tăng áp suất (làm giảm thể tích), phản ứng chuyển dịch theo chiều làm giảm tổng số mol khí.
Giảm áp suất (làm tăng thể tích), phản ứng chuyển dịch theo chiều làm tăng tổng số mol khí.
Giải thích?
- Tăng áp suất (không đổi thể tích), cân bằng phản ứng không bị ảnh hưởng.
Giải thích?

Cân bằng hóa học

Nguyên lý Le Chatelier:

Ảnh hưởng của nhiệt độ:



- Tăng nhiệt độ, phản ứng theo chiều thu nhiệt; giảm nhiệt độ, phản ứng theo chiều tỏa nhiệt.
- Thay đổi nhiệt độ làm thay đổi hằng số cân bằng phản ứng.

Ảnh hưởng của xúc tác:

- Chất xúc tác làm tăng vận tốc phản ứng chiều thuận và chiều nghịch như nhau
- ⇒ Giúp cho phản ứng nhanh đạt đến cân bằng, không làm thay đổi hằng số cân bằng hay chuyển dịch cân bằng

Cân bằng hóa học

Mối quan hệ giữa ΔG , ΔG° và hằng số cân bằng K :

Khi một phản ứng bắt đầu:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Khi phản ứng đạt cân bằng:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

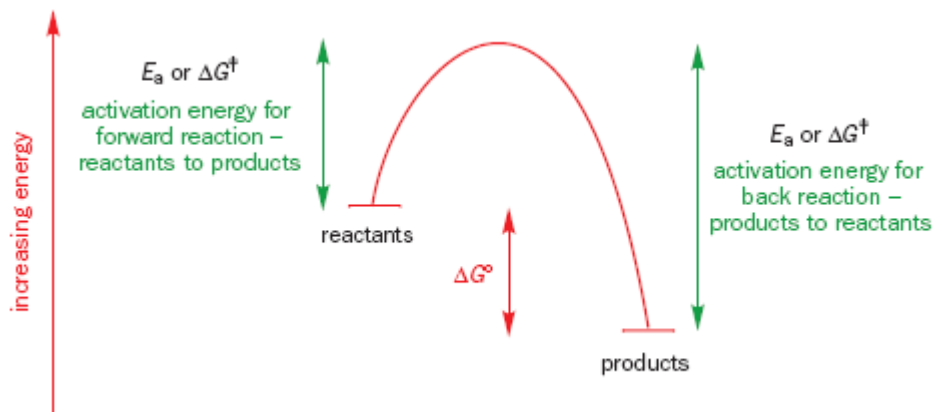
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

K	$\ln K$	ΔG°	Kết luận
> 1	Dương	Âm	Sản phẩm được ưu tiên hơn tác chất tại cân bằng
$= 1$	0	0	Sản phẩm và tác chất được ưu tiên như nhau tại cân bằng
< 1	Âm	Dương	Tác chất được ưu tiên hơn sản phẩm tại cân bằng

Động hóa học

1. Làm thế nào để dự đoán một phản ứng có xảy ra hay không?
2. Khi xảy ra, tốc độ phản ứng như thế nào, cơ chế phản ứng?
3. Phản ứng xảy ra tới đâu?

Vấn đề của động hóa học



Động hóa học

Vận tốc phản ứng:

Vận tốc phản ứng là độ thay đổi nồng độ của tác chất hay sản phẩm trên một đơn vị thời gian.



Vận tốc trung bình:

$$v_{tb} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

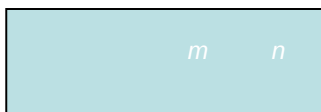
Vận tốc tức thời:

$$v_t = -\frac{d[A]}{dt} = -\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

Động hóa học

Vận tốc phản ứng:

Hằng số vận tốc, bậc phản ứng:



$$V = k [A]^m [B]^n$$

k : hằng số vận tốc

m : bậc phản ứng theo A

n : bậc phản ứng theo B

$m + n$: bậc tổng quát của phản ứng

Giá trị của k , m , n được xác định từ thực nghiệm.

Động hóa học

Vận tốc phản ứng:

Hằng số vận tốc, bậc phản ứng:

Ví dụ:



$-\Delta[A]/\Delta t$

$[A]_0/\text{M}$	$[B]_0/\text{M}$	$\Delta t/\text{min}$	$[A]_f/\text{M}$	Init. Rate
0.1000	1.00	5.0	0.0975	$5.0 \times 10^{-4} \text{ M/min}$
0.1000	2.00	5.0	0.0900	$2.0 \times 10^{-3} \text{ M/min}$
0.0500	1.00	10.0	0.0475	$2.5 \times 10^{-4} \text{ M/min}$

$[A]$: nồng độ đầu của A, $[A]_f$: nồng độ sau của A

$$V = k [A]^m [B]^n$$

Thí nghiệm 1 và 2 $\Rightarrow n = 2$

Thí nghiệm 1 và 3 $\Rightarrow m = 1$

\Rightarrow Bậc tổng quát của phản ứng là 3

Từ thí nghiệm 1:

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k [A] [B]^2 \\ 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\text{min}^{-1} &= k (0.1000 \text{ mol/L})(1.00 \text{ mol/L})^2 \\ k &= 5.0 \times 10^{-3} (\text{mol/L})^{-2}\text{min}^{-1} \end{aligned}$$

Động hóa học

Vận tốc phản ứng:

Phản ứng bậc 1:

- Vận tốc phản ứng phụ thuộc vào nồng độ tác chất mũ 1.

A → sản phẩm

$$V_t = \frac{-d[A]}{dt} = k[A] \rightarrow \text{Nồng độ A tại thời điểm t}$$

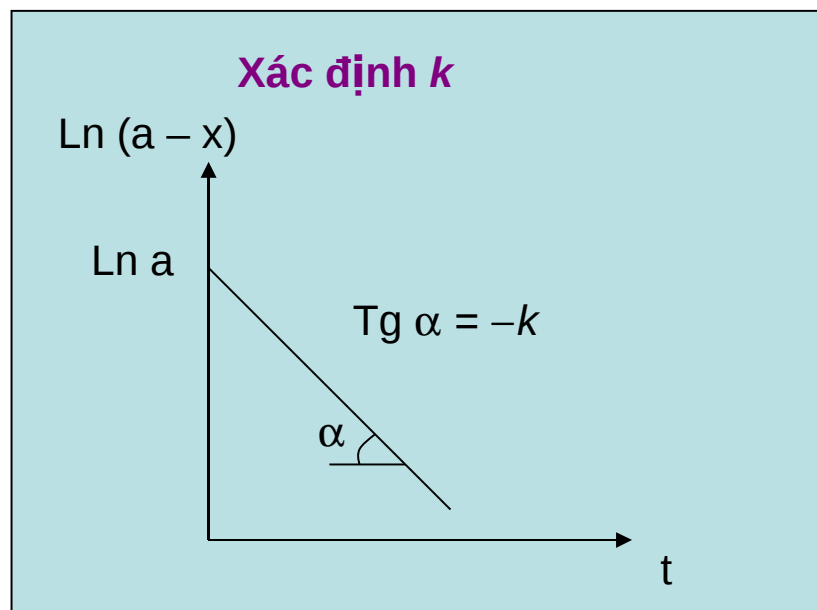
$$\frac{-d(a-x)}{dt} = k(a-x) \rightarrow \text{Nồng độ A đã phản ứng}$$

$$\frac{dx}{(a-x)} = k dt$$

Lấy tích phân hai vế suy ra: $\ln(a-x) = -kt + C$

$$t = 0: kt = 0, x = 0 \Rightarrow C = \ln a$$

$$\ln(a-x) = -kt + \ln a$$



Động hóa học

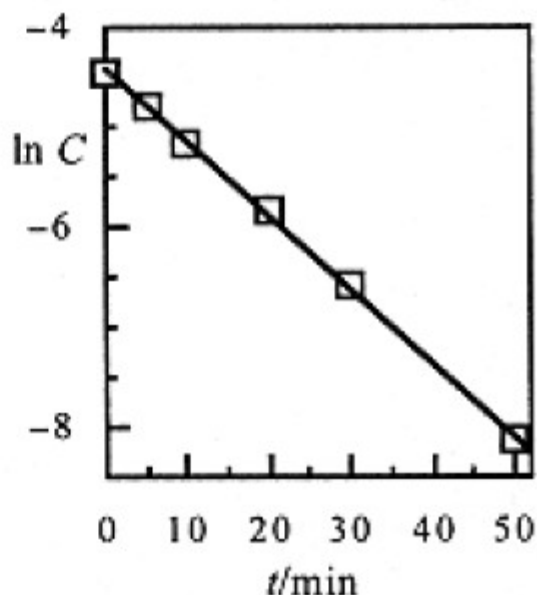
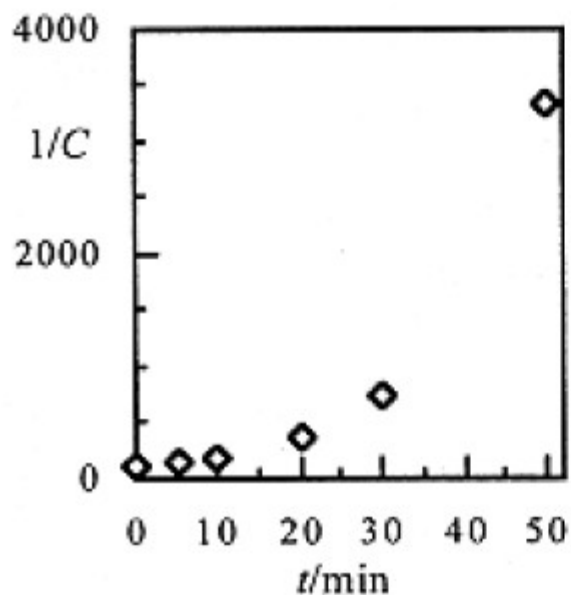
Vận tốc phản ứng:

Phản ứng bậc 1:

Ví dụ:



t/min	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}]$	t/min	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}]$	t/min	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}]$
0	1.19×10^{-2}	10	5.8×10^{-3}	30	1.4×10^{-3}
5	8.3×10^{-3}	20	2.9×10^{-3}	50	0.3×10^{-3}



$$k = 0.073 \text{ min}^{-1}$$

Động hóa học

Vận tốc phản ứng:

Các yếu tố ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng:

1. Bản chất của tác chất
2. Nhiệt độ
3. Chất xúc tác
4. Nồng độ / áp suất của tác chất
5. Kích thước của tác chất rắn

Ảnh hưởng của nhiệt độ:

Biểu thức Arrhenius:

$$k = A e^{-E / RT}$$

Năng lượng hoạt hóa

Hằng số, phụ thuộc cấu trúc hóa chất

Động hóa học

Vận tốc phản ứng:

Ảnh hưởng của nhiệt độ:

$$k = A e^{-E / RT}$$

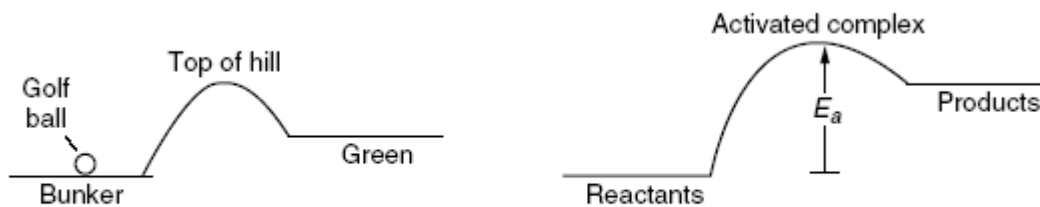
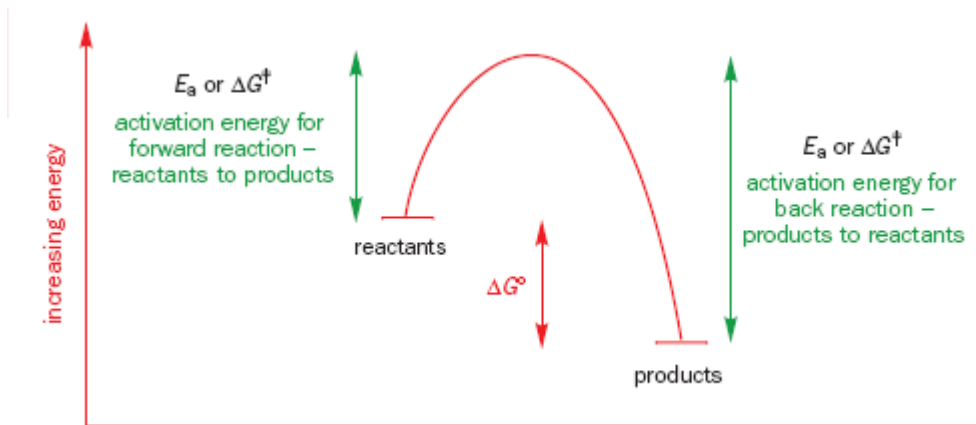


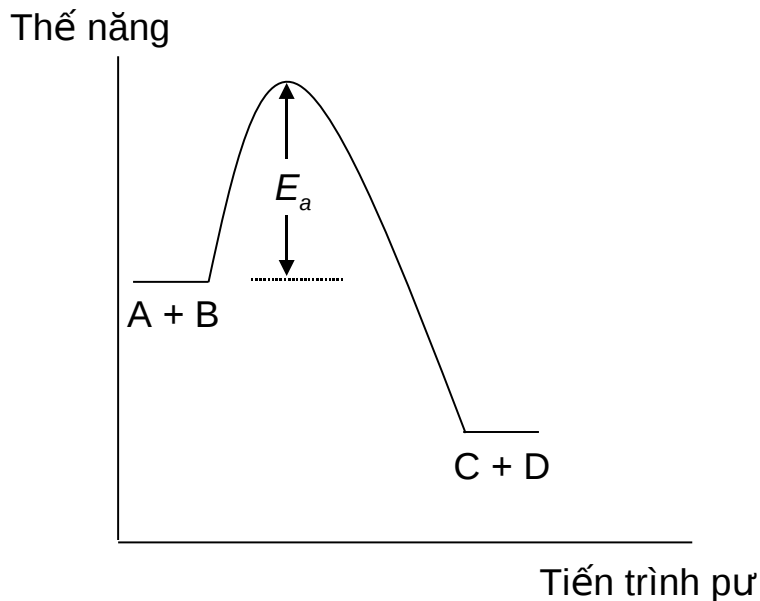
Fig. 16-1. Activation energy

Động hóa học

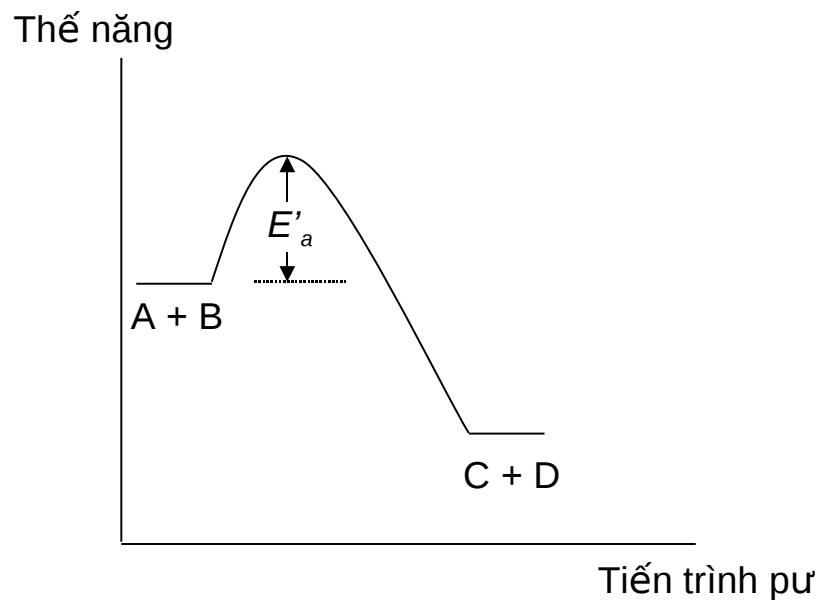
Vận tốc phản ứng:

Ảnh hưởng của chất xúc tác:

- Chất xúc tác là chất làm tăng vận tốc của phản ứng hóa học mà sau phản ứng không bị hao hụt về lượng. Chất xúc tác được sử dụng với lượng nhỏ so với tác chất.
- Chất xúc tác không làm thay đổi cân bằng phản ứng mà làm giảm năng lượng hoạt hóa E_a (như nhau đối với chiều thuận và chiều nghịch). Do đó chất xúc tác chỉ giúp phản ứng nhanh đạt đến cân bằng theo chiều có E_a nhỏ hơn.



Không có xúc tác

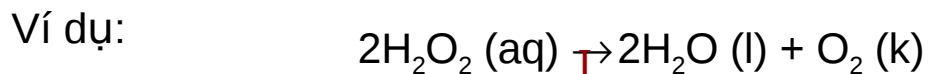


Có xúc tác

Động hóa học

Vận tốc phản ứng:

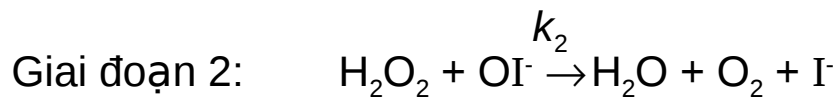
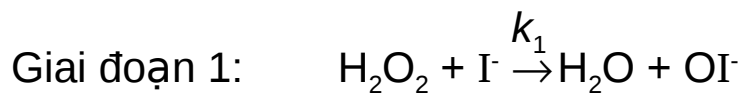
Ảnh hưởng của chất xúc tác:



Bằng thực nghiệm xác định được:

$$V = k [\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$

⇒ Cơ chế đề nghị: PƯ xảy ra qua hai giai đoạn



Chất trung gian

Vì vận tốc pư phụ thuộc vào nồng độ H_2O_2 và I^- nên giai đoạn một là giai đoạn chậm (giai đoạn quyết định vận tốc pư), giai đoạn 2 là giai đoạn nhanh: $k_2 \gg k_1$.

Động hóa học

Vận tốc phản ứng:

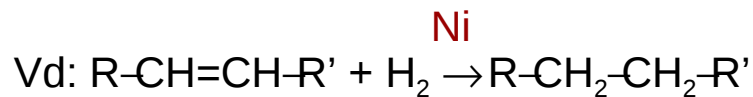
Ảnh hưởng của chất xúc tác:

○ Có 3 loại chất xúc tác:

- Xúc tác đồng thể: chất xúc tác ở cùng thể với tác chất



- Xúc tác dị thể: chất xúc tác ở khác thể với tác chất



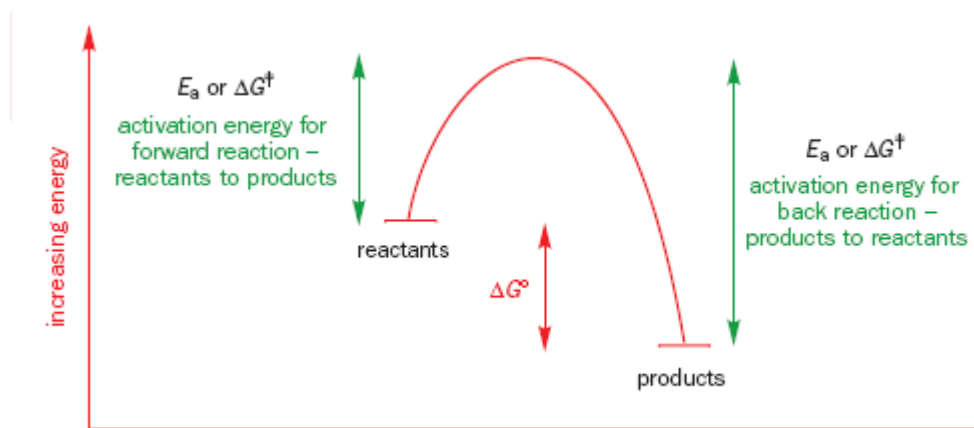
- Xúc tác men (xúc tác enzym, xúc tác sinh học): chất xúc tác là men (các phân tử protein có khối lượng phân tử hàng ngàn đến hàng triệu g), xúc tác cho các phản ứng sinh hóa. Các enzym có tính chọn lọc rất cao.

Vd: enzym amilaza chuyển hóa tinh bột, enzym lipaz trong bột cao su thủy phân dần cao su tạo axit béo.

Động hóa học

Thuyết va chạm:

Các phân tử tác chất phải va chạm nhau với năng lượng đủ lớn (ít nhất là bằng E_a) để phản ứng hóa học có thể xảy ra. Năng lượng đó dùng để cắt đứt các liên kết trong tác chất và tạo phức chất hoạt động (hay hợp chất trung gian). Từ phức chất hoạt động sẽ tạo sản phẩm hay tạo ngược lại tác chất.



CHƯƠNG IV:

DUNG DỊCH

Đại cương về dung dịch

- Các phản ứng hóa học phần lớn xảy ra giữa các ion hay các phân tử hòa tan trong dung môi
⇒ Dung dịch đóng vai trò quan trọng trong hóa học.
- Các loại phản ứng trong dung dịch:
 - ✓ Phản ứng acid-baz
 - ✓ Phản ứng kết tủa
 - ✓ Phản ứng tạo phức
 - ✓ Phản ứng oxy hóa – khử

Một số khái niệm:

- **Dung dịch:** là một hỗn hợp đồng nhất của từ hai chất trở lên, trong đó chất có hàm lượng nhỏ hơn gọi là **chất tan**, chất có hàm lượng lớn hơn gọi là **dung môi**.
- Các loại dung dịch:
 - ✓ Dung dịch khí: khí + khí. Vd: không khí
 - ✓ Dung dịch rắn: rắn + rắn. Vd: hợp kim
 - ✓ Dung dịch lỏng: rắn/lỏng/khí + lỏng. Vd: dd nước biển, dd rượu 10%

Đại cương về dung dịch

Các loại nồng độ:

Nồng độ mol C_M : là số mol chất tan có trong 1 L dung dịch. Đơn vị mol/L (M)

$$C = \frac{n^{\text{A}}}{V^{\text{dd}}} \rightarrow \text{mol} \rightarrow \text{L}$$

Nồng độ phần trăm khối lượng $C\%$: đơn vị %

$$C\% = \frac{m^{\text{A}}}{m^{\text{dd}}} \times 100\% = \frac{m^{\text{A}}}{m^{\text{A}} + m^{\text{dm}}} \times 100\%$$

Khối lượng riêng của dd (g/mL):

$$D = \frac{m^{\text{dd}}}{V}$$

Nồng độ molan C_m : là số mol chất tan hòa tan trong 1 kg (1000g) dung môi. Đơn vị mol/kg (m)

$$C = \frac{n^{\text{A}}}{m^{\text{dm}}} \rightarrow \text{mol} \rightarrow \text{kg}$$

$C_m \neq C_M$ vì 1 kg dung môi \neq 1 L dung dịch

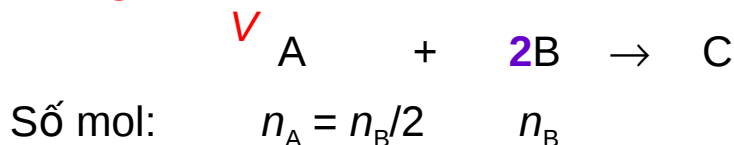
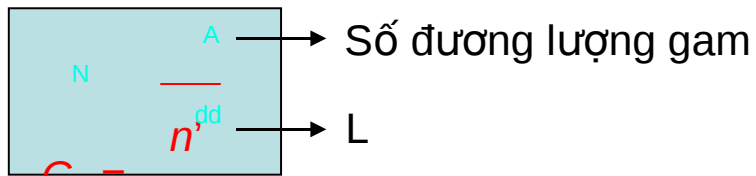
$C_m \approx C_M$ khi dung dịch rất loãng

C_M thay đổi theo nhiệt độ, C_m không thay đổi theo nhiệt độ

Đại cương về dung dịch

Các loại nồng độ:

● **Nồng độ đương lượng gam:** là số đương lượng gam chất tan có trong 1 L dung dịch. Đơn vị N.



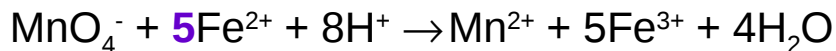
Số đương lượng gam: n'_A $n'_A = n'_B$

$$\Rightarrow n'_A = n_B = 2n_A; n'_B = n_B$$

$$\Rightarrow C_N(A) = 2C_M(A); C_N(B) = C_M(B)$$



Một dung dịch H_3PO_4 0,1M trong phản ứng trên có nồng độ đương lượng là 0,2N.



Một dung dịch $KMnO_4$ 0,1M trong phản ứng trên có nồng độ đương lượng là 0,5N.

Đại cương về dung dịch

Các loại nồng độ:

Nồng độ phân mol X: là tỉ lệ số mol của một chất trong tổng số mol.

Xét dung dịch gồm A và B:

$$X = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \quad X = \frac{n_B}{n_A + n_B}, \quad X + X = 1$$

Nồng độ ppm (part per million): là số mg của một chất trong 1000g dung dịch, thường dùng cho 1 L dung dịch nước. Đơn vị ppm.

$$1 \text{ ppm} = 1/10^6$$

Nồng độ ppb (part per billion): là số μg của một chất trong 1000g dung dịch, thường dùng cho 1 L dung dịch nước. Đơn vị ppb.

$$1 \text{ ppb} = 1/10^9$$

Ứng dụng: nồng độ mol, nồng độ đương lượng và nồng độ phần trăm thường dùng để chỉ hàm lượng chất tan có trong dung dịch pha chế. Nồng độ ppm và ppb thường dùng trong hóa phân tích.

BÀI TẬP

- IV.1. Thiết lập mối quan hệ giữa C_M và $C\%$ theo khối lượng phân tử chất tan M_A và khối lượng riêng d của dung dịch.
- IV.2. Hòa tan 25g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ trong 1L nước. Tính nồng độ molan của CuSO_4 trong dd đó, xem khối lượng riêng của dung dịch tạo thành là 1g/mL.
- IV.3. Hòa tan 9g đường glucoz $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ trong 180g H_2O . Tính nồng độ phân mol của glucoz và H_2O .

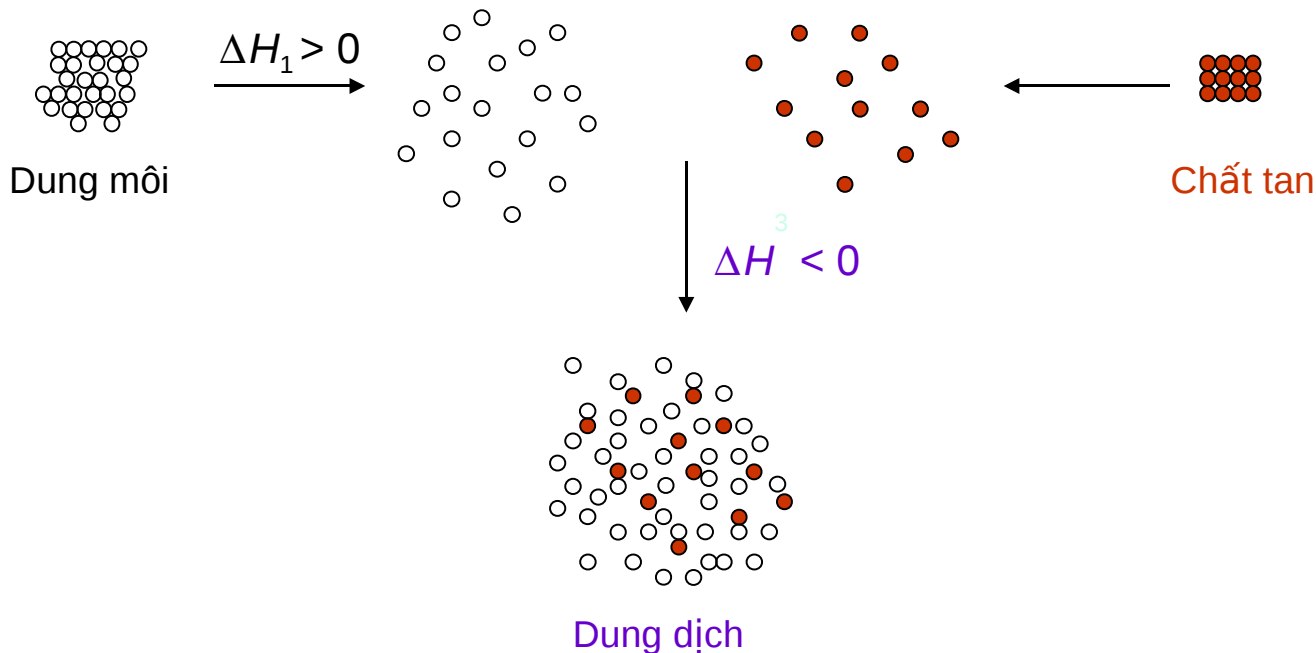
Đại cương về dung dịch

Năng lượng trao đổi trong quá trình hòa tan một chất:

Quá trình hòa tan một chất đi kèm biến đổi năng lượng tự do: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

Ảnh hưởng của ΔS° : Sự hòa tan một chất (rắn, lỏng hay khí) trong một dung môi lỏng là biến đổi làm tăng entropy $\Rightarrow \Delta S^\circ > 0$.

Ảnh hưởng của ΔH° :



Đại cương về dung dịch

Năng lượng trao đổi trong quá trình hòa tan một chất:

Ảnh hưởng của ΔH° :

- Hỗn hợp hai khí: ΔH° rất nhỏ do lực hút giữa các phân tử khí rất nhỏ $\Rightarrow \Delta G^\circ < 0$.
 \Rightarrow Tất cả các khí đều hòa tan lẫn nhau dễ dàng.
- Hỗn hợp hai chất lỏng:

Ví dụ 1: giải thích độ tan của benzen trong nước

Lực liên kết giữa benzen với nhau hay giữa benzen với H_2O rất yếu (van der waals)

Lực liên kết giữa H_2O với H_2O khá mạnh (liên kết hydro $\Rightarrow \Delta H_1 > 0$ khá lớn)

$\Rightarrow \Delta H^\circ$ cùng dấu $\Delta H_1 > 0$ và khá lớn

$\Rightarrow \Delta G^\circ$ cùng dấu $\Delta H^\circ > 0 \Rightarrow$ benzen tan rất ít trong nước

Ví dụ 2: giải thích độ tan của benzen trong toluen

Lực liên kết giữa benzen với nhau hay giữa benzen với toluen rất yếu (van der waals)

$\Rightarrow \Delta H^\circ$ rất nhỏ (âm hay dương)

$\Rightarrow \Delta G^\circ$ cùng dấu $-T\Delta S^\circ < 0 \Rightarrow$ benzen tan tốt trong toluen

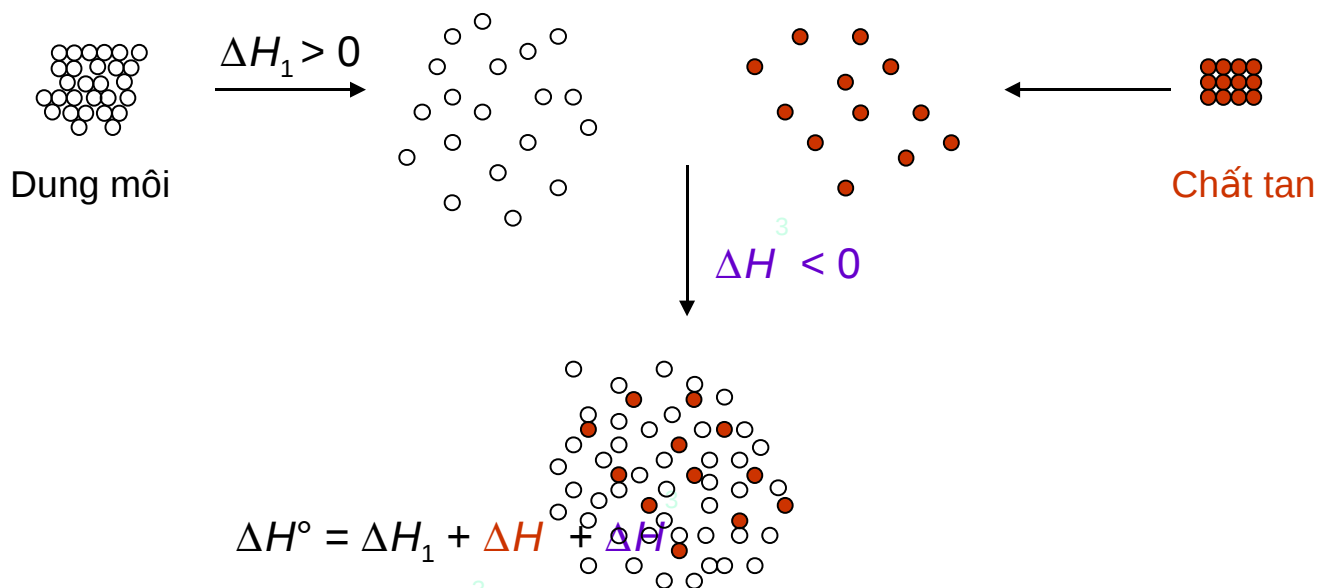
$\Rightarrow \Delta H$ và ΔH rất nhỏ

Đại cương về dung dịch

Năng lượng trao đổi trong quá trình hòa tan một chất:

Ảnh hưởng của ΔH° :

- Hỗn hợp rắn + nước:



$\Delta H_1 > 0$, $\Delta H = U > 0$, $\Delta H_3 < 0$: năng lượng hydrat hóa.

Ví dụ: so sánh độ tan của NaCl và C trong nước.

$\Delta H > 0$

Tính chất dung dịch các chất không điện ly

Biến thiên của áp suất hơi bão hòa:

Định nghĩa áp suất hơi bão hòa:

- Khi cho một chất lỏng vào bình kín thì chất lỏng bốc hơi và đồng thời có hơi ngưng tụ lại, đến một lúc nào đó có sự cân bằng. Áp suất hơi khi đó gọi là áp suất hơi bão hòa.
- Áp suất hơi bão hòa tăng theo nhiệt độ.

Định luật Raoult I:

- Áp suất hơi bão hòa của một **dung dịch loãng** và **không có lực tương tác giữa chất tan và dung môi** thì tỉ lệ với nồng độ phân mol của dung môi:



$$P = P^\circ X$$

P° : áp suất hơi bão hòa của dung môi

P : áp suất hơi bão hòa của dung dịch $< P^\circ$

X_B : nồng độ phân mol của dung môi

- Độ giảm tương đối của áp suất hơi bão hòa ΔP của dung dịch bằng nồng độ phân mol của chất tan trong dung dịch.

$$\Delta P = P^\circ - P = P^\circ - P^\circ X_B = P^\circ (1 - X_B) = P^\circ X_A$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta P}{P^\circ} = X$$

X_A : nồng độ phân mol của chất tan không điện ly

BÀI TẬP

IV.4. Ở 25°C , áp suất hơi bão hòa của nước là $23,76 \text{ mmHg}$ và của dung dịch urê loãng là $22,98 \text{ mmHg}$. Ước tính nồng độ molan của dung dịch.

Tính chất dung dịch các chất không điện ly

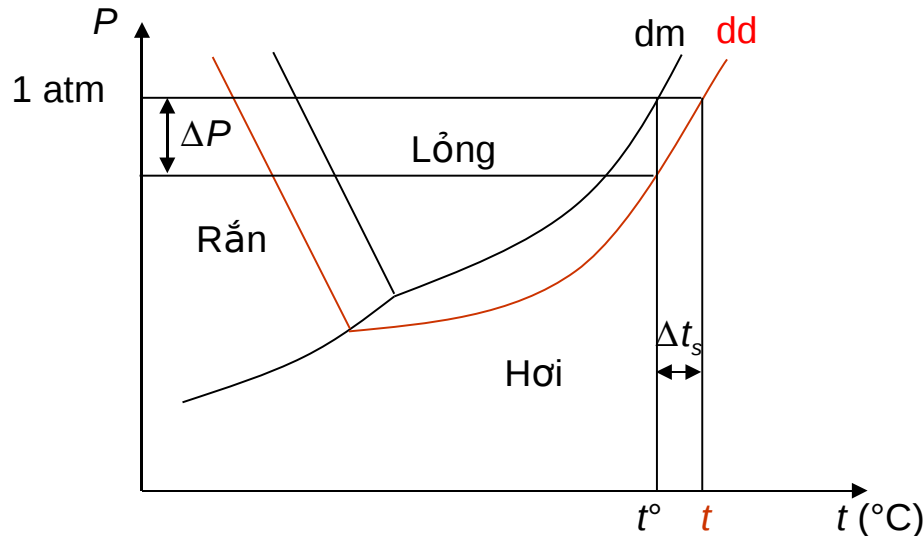
Biến thiên của nhiệt độ sôi:

Định nghĩa nhiệt độ sôi:

- Nhiệt độ sôi của một chất lỏng là nhiệt độ tại đó áp suất hơi bão hòa của nó bằng với áp suất khí quyển ở nhiệt độ đó.

Vd: nước sôi ở 100°C khi $P^\circ\text{H}_2\text{O} = 1 \text{ atm}$

- Nhiệt độ sôi của dung dịch t luôn cao hơn nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất t° .



$$\Delta t_b = \Delta P = K X_A = K \frac{n_A}{n_A + n_B} \approx K \frac{n_A}{n_B} \quad (\text{do dd loãng nên } n_A \ll n_B)$$

$$\Delta t_b = K M_B \frac{n_A}{m_B} \frac{1000}{1000} = \frac{K M_B}{1000} C_m = K_b C_m$$

Tính chất dung dịch các chất không điện ly

Biến thiên của nhiệt độ sôi:

Định luật Raoult II:

- Độ tăng điểm sôi của một **dd loãng** và **không bị điện ly** tỉ lệ với nồng độ molan của chất tan. Hằng số tỉ lệ K_b chỉ phụ thuộc bản chất dung môi, không phụ thuộc bản chất chất tan.

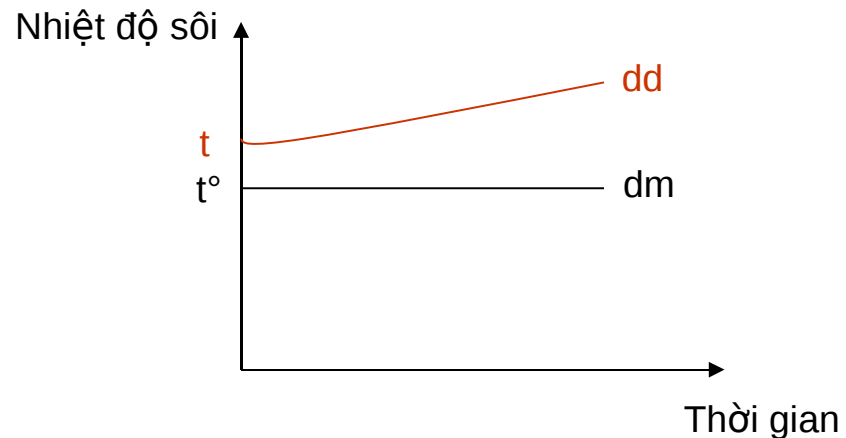
$$\Delta t = K_b \cdot m$$

$$\Delta t = K_b \cdot C$$

- Hằng số K_b gọi là **hằng số nghiệm sôi**, dùng trong các thí nghiệm xác định khối lượng phân tử của một số chất hữu cơ (phương pháp nghiệm sôi).

BT IV.5: Tính KLPT của urê biết hòa tan 1g urê trong 75g nước, đo được nhiệt độ sôi của dd là 100,114°C. Cho hằng số nghiệm sôi của nước là 0,513°C/m.

Dung môi	t° (°C)	K_b (°C/m)
H ₂ O (l)	100	0,513
CH ₃ COOH (l)	118,1	2,93
C ₆ H ₆ (l)	80,2	2,53



Tính chất dung dịch các chất không điện ly

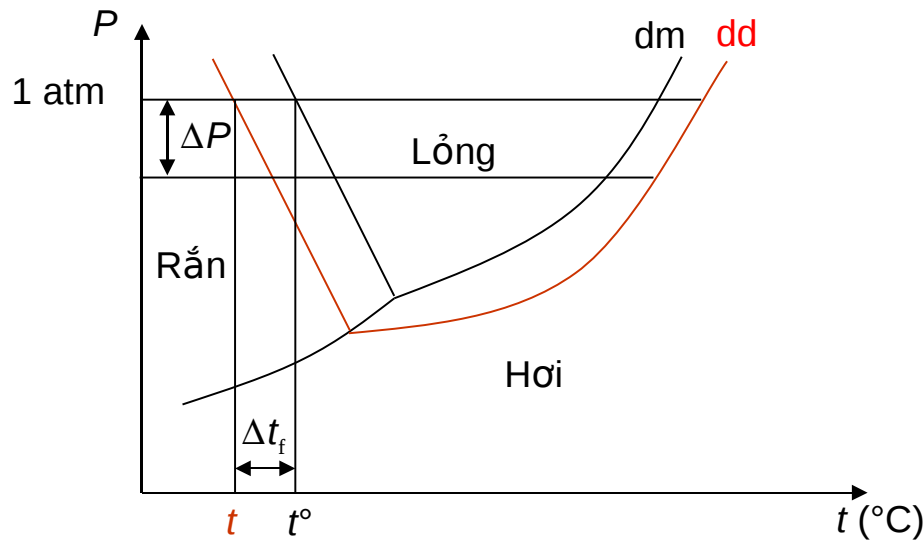
Biến thiên của nhiệt độ đông đặc:

Định nghĩa nhiệt độ đông đặc:

- Nhiệt độ đông đặc của một chất lỏng là nhiệt độ tại đó áp suất hơi của chất rắn bằng áp suất hơi của chất lỏng ở nhiệt độ đó.

Vd: nước đông đặc ở 0°C , khi đó $P_{\text{lỏng}} = P_{\text{rắn}} = 4,6 \text{ mmHg}$

- Nhiệt độ đông đặc của dd t luôn thấp hơn nhiệt độ đông đặc của dung môi nguyên chất t° .



Tính chất dung dịch các chất không điện ly

Biến thiên của nhiệt độ đông đặc:

Định luật Raoult III:

- Độ hạ băng điểm của một **dd loãng** và **không bị điện ly** tỉ lệ với nồng độ molan của chất tan. Hằng số tỉ lệ K_f chỉ phụ thuộc bản chất dung môi, không phụ thuộc bản chất chất tan.

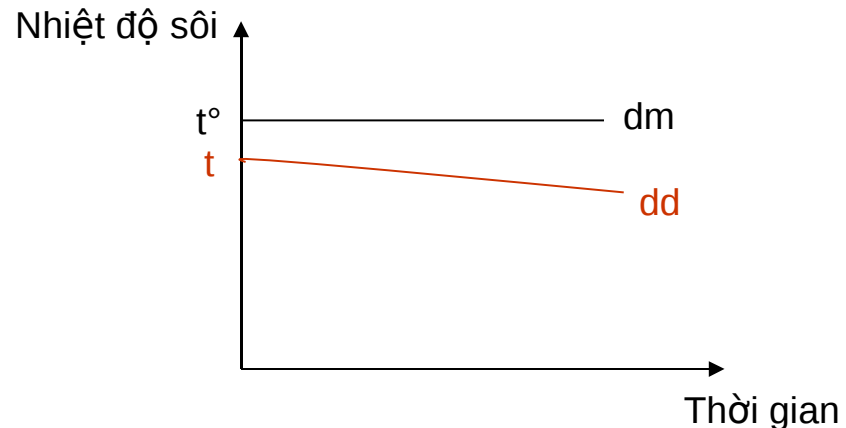
$$\Delta t = K_f \cdot m$$

$$\Delta t = K_f \cdot C$$

- Hằng số K_f gọi là **hằng số nghiệm lạnh**, dùng trong các thí nghiệm xác định khối lượng phân tử của một số chất hữu cơ không bền khi đun nóng (phương pháp nghiệm lạnh). Phương pháp nghiệm lạnh chính xác hơn vì K_f lớn hơn K_b nên dễ đo hơn.

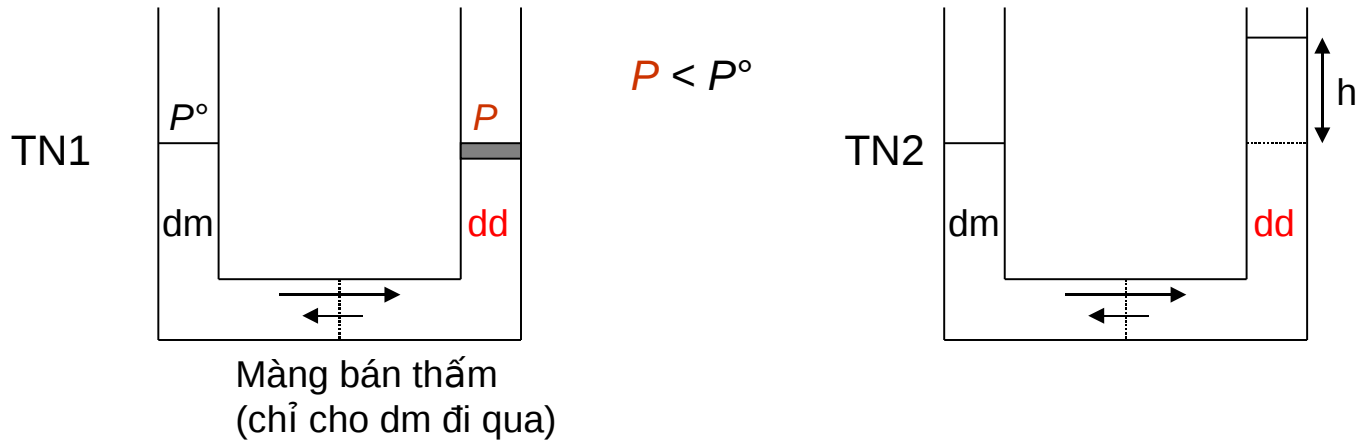
BT IV.6: Tính KLPT của naphthalen biết hòa tan 1,12g naphthalen trong 100g benzen, đo được nhiệt độ đông đặc của dd là 4,95°C. Cho hằng số nghiệm lạnh của benzen là 5,12 °C/m.

Dung môi	t° (°C)	K_f (°C/m)
H ₂ O (l)	0	1,86
CH ₃ COOH (l)	16,6	3,90
C ₆ H ₆ (l)	5,4	5,12



Tính chất dung dịch các chất không điện ly

Áp suất thẩm thấu:



Thí nghiệm 1 cho thấy có dòng dung môi đi từ dm nguyên chất qua dung dịch. Để ngăn hiện tượng này cần tác dụng một lực lên piston. Khi áp suất trên piston đủ lớn thì dm không qua được, áp suất khi đó gọi là **áp suất thẩm thấu**.

Thí nghiệm 2 cho phép đo áp suất thẩm thấu bằng áp suất cột nước chiều cao h.

Giải thích hiện tượng?

Định luật Vant Hoff: đối với dd loãng và không bị điện ly thì áp suất thẩm thấu không phụ thuộc bản chất chất tan và dm mà tỉ lệ với nồng độ mol chất tan và nhiệt độ tuyệt đối của dd, hệ số tỉ lệ là hằng số khí lý tưởng.



$$R = 0,0821 \text{ L.atm/K.mol}$$

$$\Rightarrow P = R \frac{n_A}{V} T \Rightarrow PV = nRT: \text{áp suất thẩm thấu bằng áp suất của khí lý tưởng có cùng nồng độ và nhiệt độ với dd.}$$

BÀI TẬP

IV.7. Một dd có $C_M = 0,1$ M. Tính áp suất thẩm thấu của dd ở $27,3^\circ\text{C}$.

IV.8. Một dd chứa 5g hemoglobin (Hb) trong 1L dd nước thì có áp suất thẩm thấu là $1,8 \cdot 10^{-3}$ atm ở 25°C . Tính khối lượng phân tử của hemoglobin.

⇒ ứng dụng xác định khối lượng phân tử

Tính chất dung dịch điện ly

Thuyết điện ly Arrhenius:

- Khi áp dụng định luật Raoult và Vant Hoff cho các chất vô cơ và một số chất hữu cơ tan trong dd nước có tính axit, baz thì Δt_f và Π đo được đều lớn hơn giá trị lý thuyết, tức nồng độ molan của chất tan tăng lên i lần.
- Arrhenius giải thích hiện tượng trên là do các chất tan phân ly thành ion khi tan trong dung môi và các ion này tồn tại trong dd như những phần tử độc lập.
- Giá trị i có thể đo từ thực nghiệm, từ đó tính được phần trăm chất tan đã bị ion hóa trong dd.

Vd: Hòa tan 0,01 mol một axit yếu HA trong 1L dd nước. Xác định được Δt_f (TN) = 0,0205°C, tính được Δt_f (LT) = 0,0186°C. Tính % HA đã bị ion hóa trong dd.

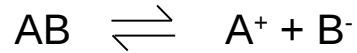
$$\frac{\Delta t_f \text{ (TN)}}{\Delta t_f \text{ (LT)}} = 1,1 \Rightarrow C_m \text{ (thực tế)} = 1,1 C_m \text{ (LT)} \Rightarrow \text{có 10\% HA bị ion hóa}$$

Cơ chế của sự điện ly:

Do hiện tượng dung môi hóa (tùy thuộc hằng số điện môi ϵ của dung môi)

Tính chất dung dịch điện ly

Độ điện ly α :

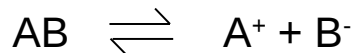


$$\alpha = \frac{n^{AB}}{n \text{ ban đầu}}$$

$\alpha = 1$: chất điện ly mạnh (hoàn toàn)

$\alpha < 1$: chất điện ly yếu

Hằng số điện ly K :



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

Các nồng độ lúc cân bằng

K là hằng số điện ly của hợp chất AB , bản chất là hằng số cân bằng của phản ứng phân ly.

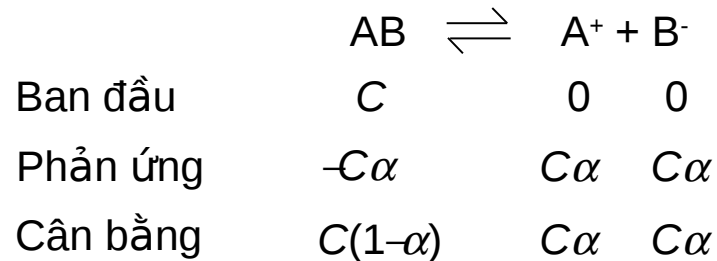
K chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, bản chất của dung môi và của AB , chỉ sử dụng cho chất điện ly yếu.

$$pK = -\lg K$$

Chất điện ly càng yếu, K càng nhỏ, pK càng lớn. Vd: CH_3COOH có $K = 10^{-4,75}$, $pK = 4,75$

Tính chất dung dịch điện ly

Hệ thức giữa K, nồng độ đầu C và α :



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

Khi $\alpha \ll 1$ ($\alpha \leq 0,01$) (chất điện ly yếu) thì $K \approx C\alpha^2$

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

Nhận xét:

Càng pha loãng (C giảm) thì độ điện ly càng tăng, chất tan càng điện ly mạnh.

Khi $C \rightarrow 0$ thì $\alpha \rightarrow 1$: khi pha thật loãng thì chất điện ly yếu phân ly gần như hoàn toàn.

BT IV.9: Một chất điện ly có $K = 10^{-5}$. Tính độ điện ly α khi $C = 0,1$ M và $C = 0,001$ M

Tính chất dung dịch điện ly

Khái niệm về hoạt độ:

Xét chất điện ly mạnh như KCl 0,01m:

- Nếu KCl phân ly hoàn toàn thì C_m (LT) = 0,02m và Δt_f (LT) = 0,0372°C.
- Thực nghiệm cho thấy Δt_f (TN) = 0,0364°C = 0,98 Δt_f (LT)
- Để định luật Raoult vẫn đúng thì thay C_m (LT) bằng C_m (TN) = 0,0196m.

Giá trị C_m (TN) = 0,98 C_m (LT) gọi là nồng độ biểu kiến hay **hoạt độ**.

Giải thích: KCl vẫn phân ly hoàn toàn nhưng trong dung dịch có sự tập hợp của ion dương xung quanh ion âm và ngược lại làm các ion không hoàn toàn chuyển động tự do. Hiện tượng này càng rõ khi nồng độ chất điện ly càng lớn.

Hệ thức giữa hoạt độ a và nồng độ C :

$$a = fC$$

f : hệ số hoạt độ, $f < 1$

Khi $C \rightarrow 0$ thì $f \rightarrow 1$: hoạt độ bằng nồng độ

Đối với dd nước và $\mu < 0,02$ (dd khá loãng), áp dụng CT Debye Huckel giới hạn:

$$i^2$$

z : điện tích ion i

$$\mu: \text{lực ion} = 0,5 \sum C_i Z_i^2$$

BT IV.10: Tính hệ số hoạt độ của dd KCl 0,01m

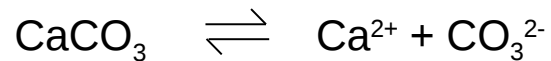
Các loại phản ứng trong dung dịch

- ✓ Phản ứng acid-baz
- ✓ Phản ứng kết tủa
- ✓ Phản ứng tạo phức
- ✓ Phản ứng oxy hóa – khử

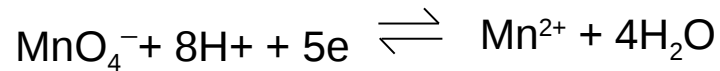
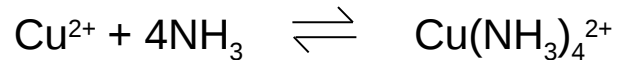
Phản ứng acid baz

Vai trò của phản ứng acid baz:

- Phản ứng acid baz ảnh hưởng nhiều đến đời sống hàng ngày.
- Phản ứng acid baz có ảnh hưởng lên các phản ứng khác như PU kết tủa, tạo phức và oxy hóa khử:



Thêm H^+ , mất CO_3^{2-} , cân bằng chuyển dịch theo chiều phân hủy CaCO_3

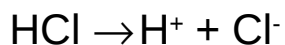


Phản ứng acid baz

Định nghĩa acid baz:

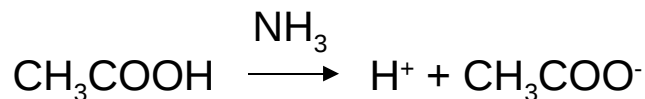
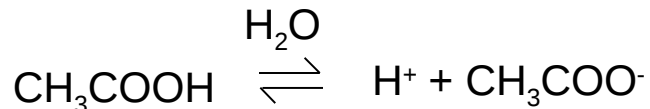
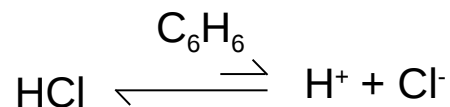
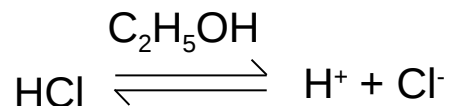
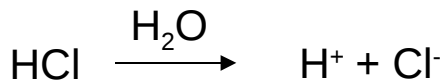
Định nghĩa Arrhenius:

- Acid là những chất khi hòa tan vào nước ion hóa cho ra ion H^+ , baz là những chất khi hòa tan vào nước cho ra ion OH^- :



- Nhược điểm:

- ✓ Chỉ áp dụng cho dung môi nước
- ✓ Không giải thích được tính acid baz của các chất không có H hay OH trong phân tử. Vd?
- ✓ Không thể hiện được ảnh hưởng của dung môi trên cường độ acid baz:

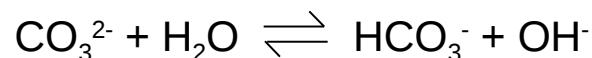
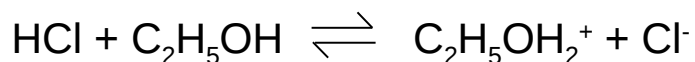
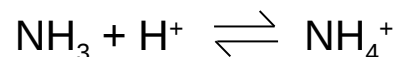
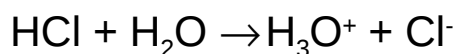


Phản ứng acid baz

Định nghĩa acid baz:

Định nghĩa Brønsted:

- Acid là những chất khi hòa tan vào một dung môi thì tạo ra proton H^+ bị dung môi hóa, baz là những chất có khả năng nhận proton H^+ .



Ưu điểm:

- ✓ Có thể áp dụng cho dung môi khác nước. Vd?
- ✓ Giải thích được tính acid baz của các chất không có H hay OH trong phân tử. Vd?
- ✓ Thể hiện được ảnh hưởng của dung môi trên cường độ acid baz:

Một acid càng mạnh khi tính baz của dung môi càng mạnh. Vd?

Một baz càng mạnh khi tính acid của dung môi càng mạnh. Vd?

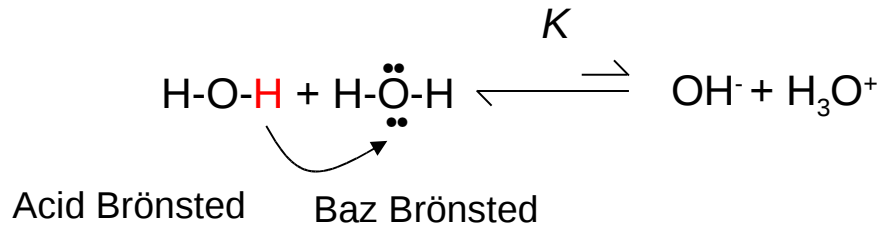
⇒ Phần lớn cation là acid, anion là baz.

Phản ứng acid baz

Khái niệm pH:

Sự tự ion hóa của H₂O:

Nước tinh khiết cũng có tính dẫn điện thấp do:



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

3 + - nước -14

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K = 10^{-14} \quad (\text{ở } 25^\circ\text{C})$$

MT trung tính: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$

MT acid: $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M}$

MT baz: $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M}$

Không có sự tồn tại của ion H⁺ trong dd nước

Phản ứng acid baz

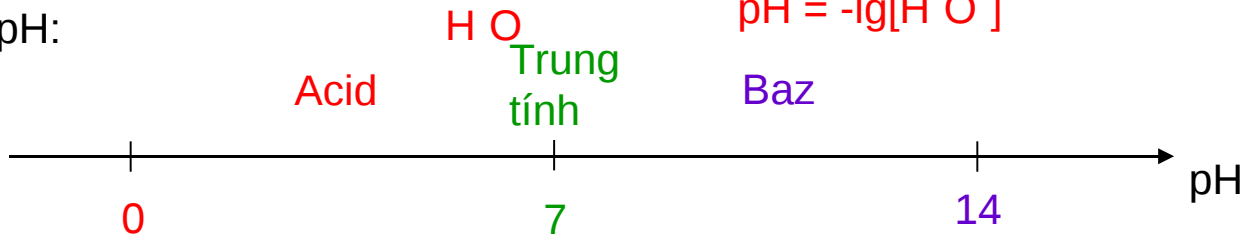
Khái niệm pH:

Định nghĩa pH:

$$pH = -\lg a_{H^+}$$

$$pH = -\lg[H^+]$$

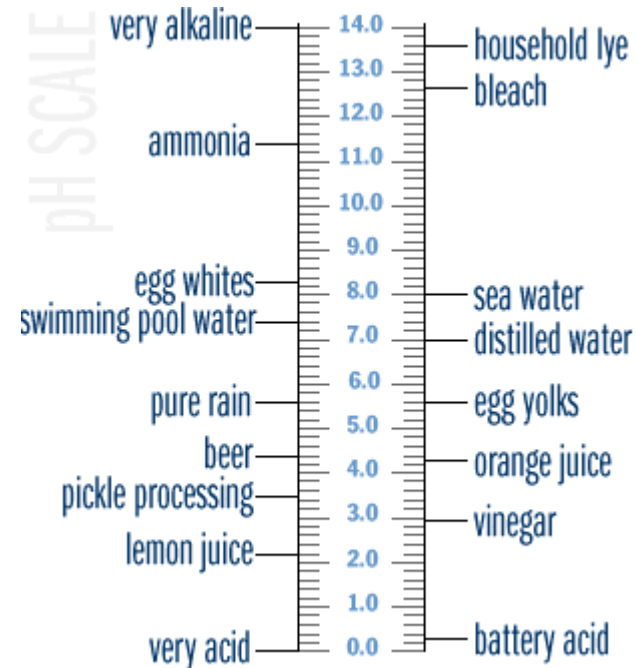
Thang pH:



pH tăng, độ acid giảm

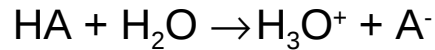
$$pOH = -\lg[OH^-]$$

$$pH + pOH = 14$$



Phản ứng acid baz

pH dd acid mạnh:



Ban đầu: C_a 0

Cân bằng: 0 C_a

3 + a

Các công thức này áp dụng khi $C_a \geq 10^{-6}$ M

$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$

Khi $C_a < 10^{-6}$ M: phải tính luôn $[\text{H}_3\text{O}^+]$ của H_2O

BT IV.11: Tính pH của dd HNO_3 0,2M

pH dd baz mạnh:

- b

Các công thức này áp dụng khi $C_b \geq 10^{-6}$ M

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

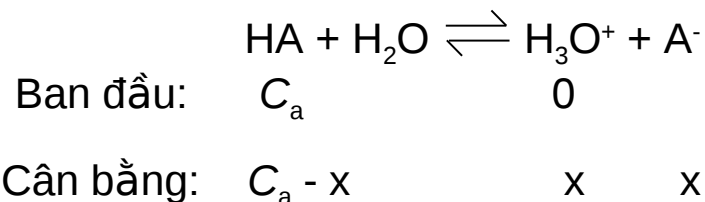
Khi $C_b < 10^{-6}$ M: phải tính luôn $[\text{OH}^-]$ của H_2O

$\text{pOH} = -\lg C_b$

BT IV.12: Tính pH của dd KOH 0,001M

Phản ứng acid baz

pH dd đơn acid yếu:



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

→ Các nồng độ lúc cân bằng

K_a càng lớn, pH càng nhỏ thì tính acid càng mạnh

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_a = 0$$

Công thức tính gần đúng:

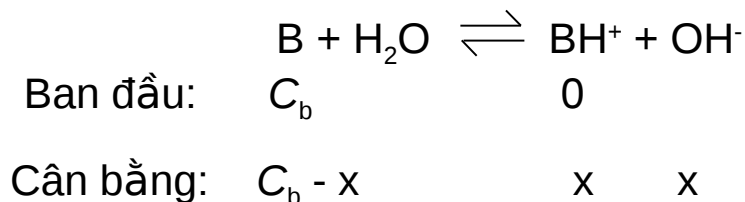
Nếu K_a khá nhỏ (acid khá yếu) và C_a khá lớn thì $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll C_a$

$$\Rightarrow K_a \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_a} \qquad \text{Áp dụng khi } [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 10^{-2} C_a$$

BT IV.12: Tính pH của dd HA có $K_a = 10^{-6}$, $C_a = 0,1\text{M}$; 10^{-4}M

Phản ứng acid baz

pH dd đơn baz yếu:



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

→ Các nồng độ lúc cân bằng

K_b càng lớn, pK_b càng nhỏ thì tính baz càng mạnh

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b - [\text{OH}^-]} \Rightarrow [\text{OH}^-]^2 + K[\text{OH}^-] - K C_b = 0$$

Công thức tính gần đúng:

Nếu K_b khá nhỏ (baz khá yếu) và C_b khá lớn thì $[\text{OH}^-] \ll C_b$

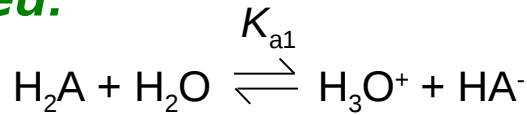
$$\Rightarrow K_b \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b} \Rightarrow [\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_b C_b}$$

Áp dụng khi $[\text{OH}^-] \leq 10^{-2} C_b$

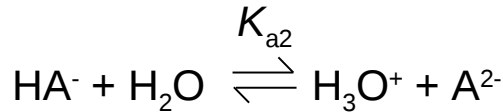
BT IV.13: Tính pH của dd baz B có $K_b = 10^{-6}$, $C_b = 0,01\text{M}$

Phản ứng acid baz

pH dd đa acid yếu:



Đối với các acid vô cơ:



$$K_{a1} \gg K_{a2}$$

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

Acid	$\text{p}K_{a1}$	$\text{p}K_{a2}$	$\text{p}K_{a3}$
H ₂ S	7	13	
H ₃ PO ₄	2,1	7,2	12,2
H ₂ CO ₃	6,35	10,30	
HOOC-COOH	1,25	4,27	

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{chung}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{chức 1}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{chức 2}}$$

$$\text{Vì } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{chức 2}} \ll [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{chức 1}} \Rightarrow$$

$$K \approx K$$

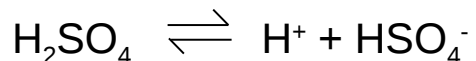
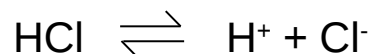
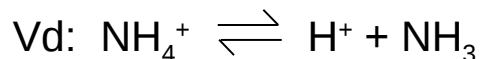
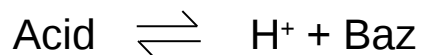
Xem H₂A như đơn acid

BT IV.14: Tính pH của dd H₂S có C_a = 0,1M $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{H}_2\text{A}]$

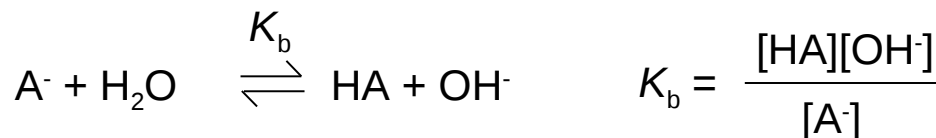
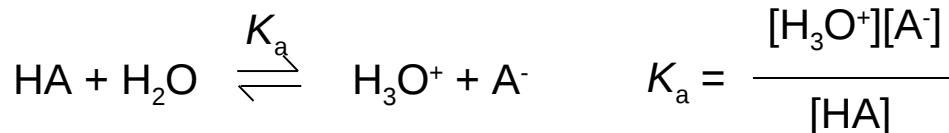
Phản ứng acid baz

Acid và baz liên hợp:

Định nghĩa: Một acid và một baz được gọi là liên hợp khi nó chỉ khác nhau ở một H⁺.



Hệ thức giữa K_a và K_b của một cặp acid baz liên hợp:



$$\Rightarrow K_a \times K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

a
b
-14

$$K \times K = 10$$

a
b

$$pK + pK = 14$$

Acid/Baz liên hợp	pK_a	pK_b
HF	3,2	
F ⁻		10,8
H ₂ CO ₃	6,35	
HCO ₃ ⁻		7,65

Phản ứng acid baz

pH dd các muối:

Định nghĩa:

Muối = Cation + Anion

Cation: tính acid hay trung tính }
Anion: tính baz hay trung tính } \Rightarrow Muối có tính acid yếu, baz yếu hay trung tính

Chỉ xét các trường hợp một trong hai ion là trung tính

TH 1 - Cation trung tính và anion trung tính \Rightarrow Muối trung tính

pH = 7

Cation trung tính: ion KL kiềm, kiềm thổ

Anion trung tính: anion của các acid mạnh

Vd: NaCl, KNO₃, Ba(NO₃)₂

TH 2 - Cation có tính acid yếu và anion trung tính \Rightarrow Muối có tính acid yếu

pH < 7

BT IV.15: Tính pH của dd NH₄Cl 0,01 M biết NH₃ có pK_b = 4,8

Đáp án: pH = 5,6

Phản ứng acid baz

pH dd các muối:

TH 3 - Cation trung tính và anion có tính baz yếu \Rightarrow Muối có tính baz yếu

pH > 7

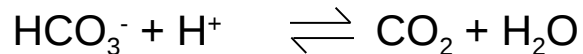
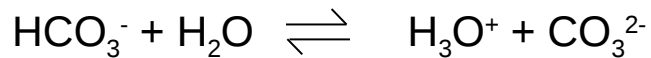
BT IV.16: Tính pH của dd CH_3COONa 0,1 M biết CH_3COOH có $K_a = 10^{-4,8}$

Đáp án: pH = 8,9

TH 4 - Cation trung tính và anion lưỡng tính \Rightarrow Muối có tính acid yếu hay baz yếu

Anion lưỡng tính là anion có chứa H trong công thức phân tử

Vd: NaHCO_3 , NaHSO_3



$$\text{pH} \approx \frac{a_1 + a_2}{pK_1 + pK_2}$$

pH gần như không thay đổi theo nồng độ đầu của muối

BT IV.17: Tính pH của dd NaHCO_3 0,1 M và 0,2 M biết H_2CO_3 có $K_{a1} = 10^{-6,35}$, $K_{a2} = 10^{-10,30}$

Phản ứng acid baz

Dung dịch đệm:

Định nghĩa:

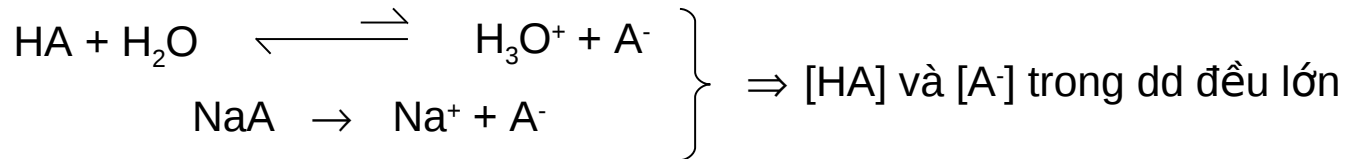
Dung dịch đệm là dung dịch có tác dụng giữ cho pH gần như không thay đổi khi có một tác động bên ngoài như khi thêm một lượng nhỏ acid, baz hay nước (pha loãng).

Thành phần:

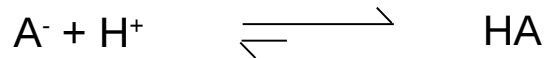
Phần lớn các dung dịch đệm gồm một **acid yếu** và **baz liên hợp** của nó.

Vd: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ (đệm acetic), $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ (đệm amoni)

Cơ chế:

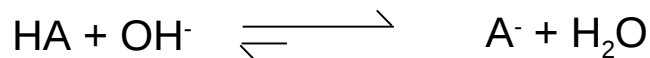


Nếu thêm một ít H^+ (hay do bản thân hệ tạo ra), xảy ra pư trung hòa:



\Rightarrow pH dd có giảm nhưng giảm không đáng kể

Nếu thêm một ít OH^- (hay do bản thân hệ tạo ra), xảy ra pư trung hòa:



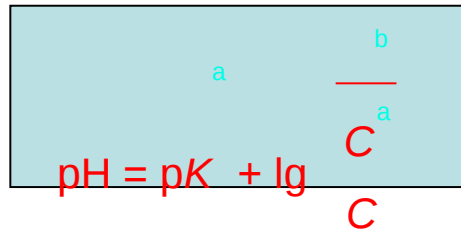
\Rightarrow pH dd có tăng nhưng tăng không đáng kể

Phản ứng acid baz

Dung dịch đệm:

pH của dung dịch đệm:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a [\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$



The diagram shows the Henderson-Hasselbalch equation: $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$. The variables are labeled as follows: 'a' for the acid concentration [HA], 'b' for the conjugate base concentration [A-], and 'C' for the total concentration of the acid-base pair.

BT IV.17: Tính pH của dd gồm CH_3COOH 0,1 M và CH_3COONa 0,2 M. Cho pK_a của CH_3COOH là 4,75.

BT IV.18: Tính pH của dd gồm NH_4Cl 0,2 M và NH_3 0,1 M. Cho pK_a của NH_4^+ là 9,2.

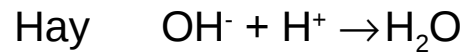
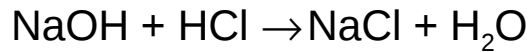
BT IV.19: Tính sự thay đổi pH (ΔpH) khi thêm 1 mL dd HCl 1 M vào 1 L dd ở BT IV.17. So sánh với trường hợp thêm 1 mL dd HCl 1 M vào 1 L nước.

Phản ứng acid baz

Chuẩn độ acid baz:

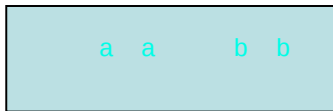
Nguyên tắc:

Dùng dd NaOH đã biết trước nồng độ C_b để xác định nồng độ C_a chưa biết của dd HCl bằng phương pháp trung hòa acid baz:



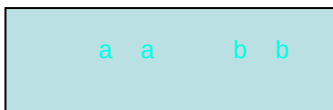
Tại điểm tương đương:

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{OH}^-}$$

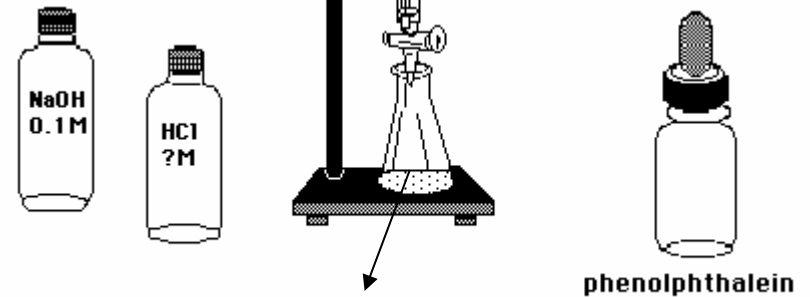


$$C V = C V$$

Sử dụng tiện lợi hơn là nồng độ đương lượng, khi đó:



$$N V = N V$$



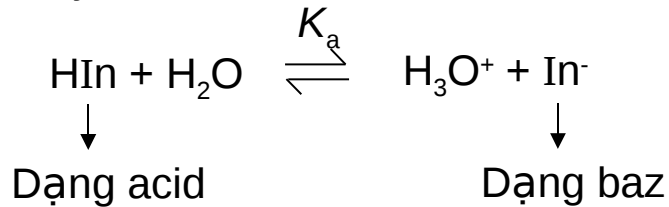
dd HCl cần xác định nồng độ

Phản ứng acid baz

Chuẩn độ acid baz:

Chất chỉ thị pH:

- Là những chất đổi màu trong một khoảng pH nhất định.
- Là những acid yếu khi cho vào nước có cân bằng:



- Hai dạng trên có màu khác nhau và chỉ thị ở dạng nào tùy thuộc vào $[\text{H}_3\text{O}^+]$ của dd và K_a của chỉ thị.
- Màu của dd tùy thuộc tỉ lệ giữa nồng độ dạng acid và nồng độ dạng baz:

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} > 10 \text{ (tức } \text{pH} < \text{p}K_a - 1\text{): mắt chỉ thấy màu dạng acid}$$

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} < 1/10 \text{ (tức } \text{pH} > \text{p}K_a + 1\text{): mắt chỉ thấy màu dạng baz}$$

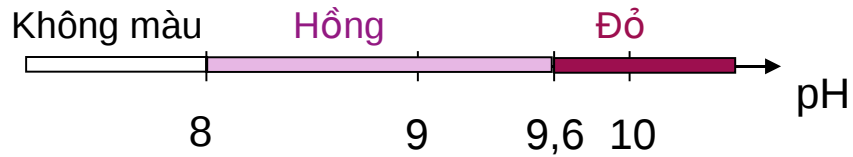
$$1/10 < \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} < 10 \text{ (tức } \text{p}K_a - 1 < \text{pH} < \text{p}K_a + 1\text{): mắt thấy màu trung gian của màu hai dạng}$$

Phản ứng acid baz

Chuẩn độ acid baz:

Chất chỉ thị pH:

Ví dụ: Phenolphthalein



Đường cong chuẩn độ: