

**ĐẠI HỌC HUẾ
TRUNG TÂM GIẢNG DẠY VÀ THỰC HÀNH CƠ BẢN
BỘ MÔN HÓA**

BÀI GIẢNG

HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG

(Dành cho sinh viên không chuyên ngành hóa)

**ThS. NGUYỄN PHÚ HUYỀN CHÂU
ThS. NGUYỄN THỊ MINH MINH
ThS. TRẦN THỊ HÒA**

Huế 2006

MỤC LỤC

NỘI DUNG	TRANG
BÀI MỞ ĐẦU	01
CHƯƠNG I: NHỮNG KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA HOÁ HỌC	02
I. Những khái niệm cơ bản	02
1. Khái niệm nguyên tử - phân tử	02
2. Khái niệm nguyên tử khối, phân tử khối	02
3. Khái niệm nguyên tử gam, phân tử gam, ion gam	02
4. Kí hiệu hoá học - Công thức hoá học	03
5. Đơn chất - Hợp chất - Dạng thù hình của một nguyên tố	03
6. Nguyên chất - Tạp chất - chất tinh khiết	03
7. Phương trình hoá học	03
II. Các định luật cơ bản của hoá học	04
1. Định luật bảo toàn khối lượng (Lomonossov 1756)	04
2. Định luật thành phần không đổi (Dalton - 1799)	04
3. Phương trình trạng thái khí lý tưởng	04
4. Định luật Avôgadrô	05
5. Định luật đương lượng	06
CHƯƠNG II: CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC	08
I. Những cơ sở vật lý nghiên cứu cấu tạo nguyên tử	08
1. Thành phần nguyên tử	08
2. Thuyết lượng tử planck	08
3. Bản chất sóng và hạt của electron	09
II. Hàm sóng và phương trình sóng của electron	10
1. Hàm sóng (ψ)	10
2. Phương trình sóng Schrodinger	10

3. Kết quả giải phương trình sóng Schrodinger	11
4. Các số lượng tử và ý nghĩa	11
5. Năng lượng của electron	13
III. Orbital nguyên tử - hình dạng các orbital nguyên tử	13
1. Khái niệm về orbital nguyên tử (AO)	13
2. Hình dạng các electron	14
IV. Nguyên tử nhiều electron - sự phân bố electron trong nguyên tử nhiều electron	15
1. Khái niệm về lớp, phân lớp và ô lượng tử	15
2. Các qui luật phân bố electron trong nguyên tử nhiều electron	16
V. Cấu tạo hạt nhân nguyên tử - đồng vị	18
1. Cấu tạo hạt nhân nguyên tử	18
2. Hiện tượng đồng vị	19
3. Hiện tượng phóng xạ tự nhiên	19
4. Phản ứng hạt nhân	19
5. Ứng dụng của đồng vị phóng xạ nhân tạo	19
VI. Cấu tạo nguyên tử và hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học	20
1. Định luật tuần hoàn	20
2. Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố	20
3. Sự biến đổi tuần hoàn tính chất các nguyên tố	21
4. Quan hệ giữa cấu hình electron và vị trí của nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn	22
CHƯƠNG III: CẤU TẠO PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT HOÁ HỌC	24
I. Một số khái niệm	24
1. Khái niệm về phân tử	24
2. Độ âm điện	24
3. Một số đặc trưng của liên kết	25
II. Liên kết ion	26
1. Định nghĩa	26
2. Điều kiện tạo thành liên kết ion	27
3. Đặc điểm của liên kết ion	27
4. Hoá trị của nguyên tố trong hợp chất ion	27
III. Liên kết cộng hoá trị	27
1. Thuyết Lewis về liên kết cộng hoá trị	27
2. Quan điểm của cơ học lượng tử về liên kết cộng hoá trị	28

3. Liên kết phối trí	38
----------------------	----

IV. Tương tác giữa các phân tử	38
---------------------------------------	----

1. Liên kết hydro	38
2. Lực Vanderwaals	40

V. Sơ lược về trạng thái tập hợp của các chất	41
--	----

1. Trạng thái khí	41
2. Trạng thái lỏng	41
3. Trạng thái rắn	41

CHƯƠNG IV. NHIỆT ĐỘNG HỌC HOÁ HỌC

I. Một số khái niệm cơ bản	42
-----------------------------------	----

1. Hệ nhiệt động	42
2. Cấu tử	42
3. Pha (tướng)	42
4. Trạng thái	42
5. Hàm trạng thái	
6. Quá trình	43
7. Quá trình tự diễn biến và quá trình không tự diễn biến	43
8. Quá trình thuận nghịch và quá trình không thuận nghịch	43
9. Năng lượng	43

II. Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học	44
--	----

1. Nội năng của hệ(U)	44
2. Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học	44
3. Entanpi (H)	45
4. Quan hệ giữa ΔU và ΔH	45

III. Nhiệt hóa học	45
---------------------------	----

1. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng	45
2. Sinh nhiệt (nhiệt tạo thành) (ΔH_s)	46
3. Thiêu nhiệt (nhiệt đốt cháy) (ΔH^0_c)	46
4. Nhiệt phân huỷ (ΔH^0_{ph})	47
5. Định luật Hess	47

IV. Nguyên lý II của nhiệt động học	48
--	----

1. Nội dung	48
2. Entropi	48
3. Biểu thức toán học của nguyên lý II	49

4. Cách trình entropi của một số quá trình thuận nghịch	50
V. Thế đẳng áp và chiều tự diễn biến của quá trình hóa học	50
1. Tác động của yếu tố entanpi và entropi lên chiều hướng của quá trình	50
2. Thế đẳng áp - đẳng nhiệt (Năng lượng tự do Gibbs)	50
3. Cách tính biến thiên thế đẳng áp của quá trình	51
CHƯƠNG V. ĐỘNG HOÁ HỌC	52
I. Một số khái niệm	52
1. Tốc độ phản ứng	52
2. Phản ứng đơn giản và phản ứng phức tạp	52
3. Phân tử số và bậc phản ứng	53
4. Phản ứng đồng thể và phản ứng dị thể	54
II. Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng	54
1. Ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ phản ứng	54
2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến vận tốc phản ứng	55
3. Ảnh hưởng của các chất xúc tác đến phản ứng	56
III. Phương trình động học của phản ứng	59
1. Phản ứng bậc một	59
2. Phản ứng bậc 2	60
3. Phản ứng bậc 3	61
4. Phản ứng bậc 0	61
IV. Một số phản ứng khác	61
1. Phản ứng quang hoá	62
2. Phản ứng dây chuyền	62
3. Phản ứng nối tiếp	63
4. Phản ứng song song	63
CHƯƠNG VI. CÂN BẰNG HOÁ HỌC	64
I. Phản ứng thuận nghịch và phản ứng một chiều	64
1. Phản ứng một chiều	64
2. Phản ứng thuận nghịch	64
II. Cân bằng hoá học - hằng số cân bằng	64
1. Khái niệm về cân bằng hoá học	64
2. Hằng số cân bằng	65
III. Sự chuyển dịch cân bằng và nguyên lí chuyển dịch cân bằng	66
1. Khái niệm về sự chuyển dịch cân bằng. Nguyên lí chuyển dịch cân bằng	66
2. Xét một số ví dụ về chuyển dịch cân bằng	67

CHƯƠNG VII. DUNG DỊCH	69
I. Nồng độ và độ tan của dung dịch	69
1. Nồng độ	69
2. Độ tan và các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan	71
II. Áp suất hơi bão hòa của dung dịch chứa chất tan không điện li và không bay hơi. Định luật RAOULT II	72
1. Khái niệm về áp suất hơi bão hòa	72
2. Áp suất hơi bão hoà của dung dịch chứa chất tan không bay hơi, không điện li	72
III. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch định luật Raoult II	73
IV. Áp suất thẩm thấu của dung dịch	74
1. Hiện tượng thẩm thấu	74
2. Định luật Van't Hoff về áp suất thẩm thấu	75
3. Ứng dụng hiện tượng thẩm thấu và áp suất thẩm thấu	75
CHƯƠNG VIII. DUNG DỊCH ĐIỆN LI	77
I. Thuyết điện li	77
1. Tính chất của dung dịch điện li	77
2. Thuyết điện li	77
3. Độ điện li α	78
4. Quan hệ giữa độ điện li α và hệ số Van' t Hoff I	78
II. Cân bằng trong dung dịch chất điện li yếu	78
1. Hằng số điện li	78
2. Mối liên hệ giữa hằng số điện li và độ điện li	79
III. Đặc điểm điện li của axit và bazơ	79
1. Quan điểm của Arrhenius	79
2. Quan điểm axit - bazơ của Bronsted	81
IV. Dung dịch phức chất	82
1. Định nghĩa	82
2. Cấu tạo phức chất	82
3. Hằng số không bền của phức chất	82
V. Chất điện li ít tan - tích số tan	83
1. Định nghĩa tích số tan	83
2. Điều kiện hoà tan một chất điện li ít tan	83
3. Điều kiện kết tủa của một chất điện li ít tan	84

VI. Tích số ion của nước - độ pH của một số dung dịch	84
1. Tích số ion của nước	84
2. Độ Ph	84
3. Chất chỉ thị về pH	84
4. Độ pH của một số dung dịch	84
VII. Sự thủy phân của muối	86
1. Định nghĩa phản ứng thủy phân	86
2. Điều kiện xảy ra phản ứng thủy phân	86
3. Các loại muối thủy phân (thỏa mãn điều kiện thủy phân)	86
VIII. Dung dịch đệm	87
1. Định nghĩa	87
2. Phân loại	87
3. Cơ chế tác dụng đệm	87
4. pH của hệ đệm	87
5. Ý nghĩa và vai trò của dung dịch đệm đối với đời sống sinh vật	87
IX. Phản ứng trao đổi và phương pháp phân tích thể tích	88
1. Điều kiện xảy ra phản ứng trao đổi	88
2. Phản ứng trao đổi và phương pháp phân tích thể tích	88
CHƯƠNG IX. HOÁ KEO	90
I. Phân loại	90
1. Phân loại theo trạng thái tập hợp	90
2. Phân loại dựa trên sự tương tác giữa các chất phân tán và môi trường phân tán	
II. Các phương pháp điều chế và tinh chế keo	91
1. Phương pháp phân tán	91
2. Phương pháp ngưng tụ	91
3. Tinh chế dung dịch keo	92
III. Tính chất động học của hệ keo	92
1. Chuyển động Brown	92
2. Áp suất thẩm thấu	93
3. Ứng dụng của hiện tượng khuếch tán và áp suất thẩm thấu	93
IV. Tính chất quang học của hệ keo	94
1. Sự phân tán ánh sáng	94
2. Sự hấp thụ ánh sáng	94
3. Màu sắc của hệ keo	96
V. Tính chất điện của hệ keo	96
1. Các hiện tượng điện động học	96

2. Cấu tạo của hạt keo - Tính bền của các dung dịch keo	96
3. Các loại thể xuất hiện trên bề mặt mixen keo	96
VI. Đặc tính bề mặt và sự hấp phụ của dung dịch keo	99
1. Sức căng bề mặt	99
2. Sự hấp phụ	100
VII. Sự đông tụ keo	102
1. Sự làm đông tụ keo bằng chất điện li	102
2. Sự làm đông tụ keo bằng keo tích điện trái dấu	102
3. Sự làm đông tụ keo bằng cách đun nóng	103
VIII. Sự pepti hóa	103
CHƯƠNG X: ĐIỆN HÓA HỌC	104
I. Phản ứng oxi hóa khử	104
1. Phản ứng oxi hóa khử	104
2. Cặp oxi hóa khử	104
3. Cân bằng phương trình oxi hóa khử	105
4.Đương lượng gam của phản ứng oxi hóa khử	105
II. Phản ứng hóa học và dòng điện. Nguyên tố Galvani	106
1. Sự xuất hiện thế điện cực	106
2. Nguyên tố Daniel – Jacobi (pin Cu-Zn)	106
3.Sức điện động của nguyên tố Galvani	106
4. Liên hệ giữa sức điện động của nguyên tố Galvani và năng lượng tự do (ΔG)	107
5. Chiều của phản ứng oxi hóa khử	107
6. Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa khử	108
7. Xác định thế điện cực, thế oxi hóa khử, sức điện động của pin ở điều kiện khác chuẩn. Phương trình Nernst	108
III. Các loại điện cực	111
1. Điện cực kim loại - ion kim loại	111
2. Điện cực oxi hóa khử 112	
3. Điện cực khí – ion	113
4. Điện cực calomen: $Hg/Hg_2Cl_2, Cl^-$	113
5. Điện cực thủy tinh	113
IV. Ứng dụng của nguyên tố Galvani	113
1. Xác định thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực kim loại và điện cực oxi hóa khử tiêu chuẩn	113
2. Xác định PH bằng phương pháp điện hóa	114

3. Xác định biến thiên thế đẳng áp tiêu chuẩn (ΔG^0) của một phản ứng	115
4. Phương pháp chuẩn độ đo thế	115
III. Sự điện phân	115
1. Định nghĩa	115
2. Hiện tượng điện phân:	115
3. Các trường hợp điện phân	116
4. Định luật Faraday	118
5. Ứng dụng của sự điện phân	119
Phụ lục	120
Tài liệu tham khảo	135

BÀI MỞ ĐẦU

I. Đối tượng nghiên cứu

Hoá học là ngành khoa học tự nhiên, nghiên cứu về thành phần cấu tạo và tính chất của các chất và các quá trình biến đổi từ chất này sang chất khác.

Hoá học liên quan đến hầu hết các lĩnh vực của đời sống con người. Hóa học cung cấp những kiến thức cơ bản cho nhiều ngành khoa học khác nhau.

Ví dụ: hoá học môi trường, hoá thực phẩm, hoá dược, hoá học nông nghiệp, hoá học vật liệu, hoá địa chất, hoá sinh học ...

Vì vậy hoá học có vai trò rất lớn đối với nền kinh tế quốc dân. Vì rất nhiều ngành, nhiều lĩnh vực công nông nghiệp đều liên quan đến hoá học. Mặt khác việc nắm vững những kiến thức về các quá trình hoá học, các yếu tố ảnh hưởng đến các quá trình đó trong các lĩnh vực sản xuất, sinh học ... sẽ giúp cho con người có những tác động tích cực theo hướng có lợi cho những mục tiêu mà các nhà khoa học cần đạt được.

Do đó việc nắm vững những kiến thức cơ bản về hoá học là rất cần thiết. Với những kiến thức này người ta có thể sử dụng để phục vụ tốt cho công việc chuyên môn của mình.

II. Vai trò và nhiệm vụ của môn hoá đại cương

Cung cấp một cách có hệ thống kiến thức cơ bản về cấu tạo các chất hoá học, về sự tương tác và cách thức vận động của chúng trong tự nhiên.

Giúp cho sinh viên nắm được một số quy luật về sự vận động của các chất. Dự đoán khả năng, chiều hướng và giới hạn của các quá trình hoá học, những hiện tượng kèm theo cũng như các yếu tố thúc đẩy hoặc kìm hãm các quá trình đó.

Từng bước giúp sinh viên làm quen với các thao tác thực hành cơ bản, các công việc trong phòng thí nghiệm, tập sử dụng các dụng cụ, hoá chất, tập ghi chép và xử lý các dữ liệu thu được khi làm thí nghiệm.

CHƯƠNG I

NHỮNG KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA HOÁ HỌC

I. Những khái niệm cơ bản

1. Khái niệm nguyên tử - phân tử

Các chất hoá học trong tự nhiên rất phong phú, gồm hàng ngàn, hàng vạn các chất vô cơ, hữu cơ. Các chất này được tạo nên do sự kết hợp của hơn 90 nguyên tố bền. Mỗi nguyên tố được đặc trưng bằng sự tồn tại của hàng triệu nguyên tử giống hệt nhau về mặt hoá học.

1.1. Nguyên tử hoá học

Là khái niệm đặc trưng cho mỗi loại nguyên tử có điện tích hạt nhân xác định, biểu thị bằng những kí hiệu hoá học riêng.

1.2. Nguyên tử

Là phân tử nhỏ nhất của một nguyên tố hoá học, tham gia vào thành phần phân tử của các đơn chất và hợp chất.

Ví dụ: H, O, Na

1.3. Phân tử

Là phân tử nhỏ nhất của một chất, có khả năng tồn tại độc lập và có đầy đủ tính chất hoá học của chất đó.

Ví dụ: H_2 , H_2O , Na

2. Khái niệm nguyên tử khối, phân tử khối

- Nguyên tử khối là khối lượng của một nguyên tử tính theo đơn vị C.

Ví dụ: Nguyên tử khối của Hydrô = 1 đơn vị C

Nguyên tử khối của Oxi = 8 đơn vị C

- Phân tử khối là khối lượng của một phân tử tính theo đơn vị C.

Ví dụ: Phân tử khối của HCl = 36,5 đơn vị C

3. Khái niệm nguyên tử gam, phân tử gam, ion gam

3.1. Nguyên tử gam

Là khối lượng của một mol nguyên tử tính bằng gam (nguyên tử gam và nguyên tử khối có cùng trị số nhưng khác đơn vị).

Ví dụ: Oxi có nguyên tử khối = 16 đ.v C
nguyên tử gam = 16g

3.2. Phân tử gam:

Là khối lượng của một mol phân tử tính bằng gam

Ví dụ: H_2SO_4 có phân tử khối = 98 đ.v C
phân tử gam = 98g

(Phân tử khối và phân tử gam có cùng trị số nhưng khác đơn vị)

4. Kí hiệu hoá học - Công thức hoá học

4.1. Kí hiệu hoá học

Mỗi nguyên tố được biểu diễn bằng một ký hiệu gọi là ký hiệu hoá học

Ví dụ: Na, O, Ne, Ar

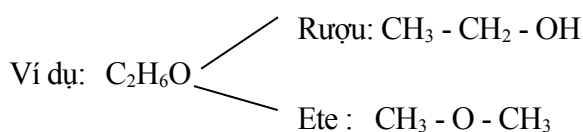
4.2. Công thức hoá học

Mỗi chất hoá học được biểu thị bằng một công thức

- Công thức phân tử: biểu thị thành phần định tính và định lượng của các chất.

Ví dụ: H_2O , $NaCl$, $KMnO_4$

- Công thức cấu tạo: biểu diễn thứ tự kết hợp của các nguyên tử trong phân tử.



5. Đơn chất - Hợp chất - Dạng thù hình của một nguyên tố

5.1. Đơn chất

Là chất mà phân tử của nó chỉ gồm các nguyên tử của một nguyên tố liên kết với nhau.

Ví dụ: lưu huỳnh, cacbon, hiđrô ...

5.2. Hợp chất

Là chất mà phân tử của nó gồm những nguyên tử của các nguyên tố khác loại liên kết với nhau.

Ví dụ: $NaCl$, H_2O , $KMnO_4$

5.3. Dạng thù hình của một nguyên tố

Là những dạng đơn chất khác nhau của cùng một nguyên tố hoá học.

Ví dụ: ôxi và ôzôn

Than chì, kim cương, than vô định hình

6. Nguyên chất - Tạp chất - chất tinh khiết

- Nguyên chất : Là chất mà khi trong chất đó không lẫn bất kỳ một chất nào khác.

Ví dụ: nước nguyên chất, đồng nguyên chất

- Tạp chất: là một lượng nhỏ các chất bị lẫn vào một chất khác.

Ví dụ: vàng 99,9 nghĩa là trong 100g vàng có 0,1 g các tạp chất Ag, Cu ...

Trong khoa học để chính xác hơn người ta dùng khái niệm chất tinh khiết, siêu tinh khiết.

- Chất tinh khiết: là chất hoá học không lẫn các chất khác.

Thực tế khó có chất đạt độ tinh khiết 100%.

Nếu trong một chất mà lượng chất càng ít ta nói nó có độ tinh khiết càng cao.

Trong nghiên cứu tùy theo yêu cầu, người ta có thể dùng các loại hoá chất có độ tinh khiết khác nhau.

Người ta thường phân thành: - Hoá chất tinh khiết

- Hoá chất kỹ thuật

(lượng chất lạ trong chất chính có ở một giới hạn nào đó)

7. Phương trình hoá học

Để biểu diễn sự tương tác giữa các chất người ta dùng phương trình hoá học.



Qua phương trình trên ta thấy:

- Tổng khối lượng các chất tham gia phản ứng bằng tổng khối lượng của các chất tạo thành sau phản ứng.
- Tổng số nguyên tử của các nguyên tố ở 2 vế bằng nhau.

II. Các định luật cơ bản của hoá học

1. Định luật bảo toàn khối lượng (Lomonossov 1756)

- Định luật: Khối lượng của các chất tham gia phản ứng bằng khối lượng của các chất tạo thành sau phản ứng.

- Ứng dụng:
 - Dùng để cân bằng các phương trình phản ứng
 - Tính khối lượng các chất tham gia và tạo thành sau phản ứng.

2. Định luật thành phần không đổi (Dalton - 1799)

Định luật: là một hợp chất hoá học dù được điều chế bằng cách nào thì bao giờ cũng có thành phần không đổi.

Ví dụ:

Nước dù điều chế bằng nhiều cách khác nhau như đốt hiđrô và ôxi trong không khí, thực hiện phản ứng giữa một axit và một bazơ, đốt chất hydrôcacbon ... cũng luôn luôn đều chứa hiđrô và ôxi theo tỷ lệ khối lượng hiđrô và ôxi 1:8.

3. Phương trình trạng thái khí lý tưởng

Những nghiên cứu về tính chất của các chất khí cho thấy rằng ở nhiệt độ không quá thấp và áp suất không quá cao (so với nhiệt độ và áp suất thường), phần lớn các khí đều tuân theo một hệ thức gọi là phương trình trạng thái khí lý tưởng.

$$PV = nRT$$

Trong đó: P: Áp suất chất khí
 V: thể tích chất khí
 n: số mol khí
 T: $^{\circ}\text{K}$ ($T = t^{\circ} + 273$)
 R: hằng số khí

(Khi P tính bằng atm, V tính bằng lít thì $R = 0,082\text{lit atm/mol độ}$)

(Khi P tính bằng mmHg, V tính bằng ml thì $R = 62400\text{ml mmHg/mol độ}$)

Ứng dụng:

$$\text{Ta biết } n = \frac{m}{M} \Rightarrow PV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow M = \frac{mRT}{PV}$$

Vì vậy định luật này được ứng dụng để xác định phân tử gam của các chất khí bằng thực nghiệm.

4. Định luật Avôgadrô

- Định luật:

Ở cùng một điều kiện nhất định về nhiệt độ và áp suất, những thể tích bằng nhau của các chất khí đều chứa cùng một số phân tử.

Từ đó ở điều kiện chuẩn (đ.v phản ứng xảy ra giữa các chất khí) ta có "Ở điều kiện chuẩn (0°C , 1 atm), một mol của bất kỳ một chất khí nào cũng đều chiếm một thể tích bằng nhau và bằng 22,4lít".

- Ứng dụng:

Từ công thức: $m = V.D$

Nếu D là khối lượng riêng của chất khí ở điều kiện chuẩn ta có:

$$M = 22,4.D$$

Từ đó ta có thể xác định phân tử gam của chất khí khi biết D của chất chất đó ở điều kiện chuẩn.

5. Định luật đương lượng

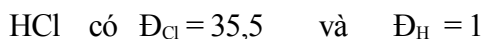
5.1. Đương lượng của một nguyên tố

Trong các phản ứng hoá học, các nguyên tố kết hợp với nhau theo những tỷ lệ xác định gọi là tỷ lệ kết hợp hay đương lượng của chúng.

Vậy "Đương lượng của một nguyên tố là số phần khối lượng của nguyên tố đó có thể tác dụng hoặc thay thế vừa đủ với một phần khối lượng hydro hoặc 8 phần khối lượng ôxi".

Đương lượng ký hiệu là Đ.

Ví dụ:



Đương lượng của một nguyên tố thực chất là số phần khối lượng của nguyên tố đó ứng với một đơn vị hoá trị mà nó tham gia phản ứng.

$$\text{Đ} = \frac{A}{n}$$

Trong đó: A: khối lượng mol nguyên tử

Đ : đương lượng của nguyên tố đó

n : hoá trị của nguyên tố đó

* Chú ý:

Vì hoá trị của một nguyên tố có thể thay đổi nên đương lượng của nó cũng thay đổi.

Ví dụ:

Đương lượng của C trong CO là $\text{Đ}_{\text{C}} = 12/2 = 6$

Đương lượng của C trong CO_2 là $\text{Đ}_{\text{C}} = 12/4 = 3$

Đối với các nguyên tố có hoá trị không đổi thì đương lượng cũng không đổi.

- Đương lượng gam của một nguyên tố là khối lượng của nguyên tố đó tính ra gam đương lượng của nguyên tố đó.

5.2. Đương lượng của một hợp chất

Đương lượng của một hợp chất là số phần khối lượng của chất đó tác dụng vừa đủ với một đương lượng của một nguyên tố hay một hợp chất khác bất kỳ.

Đương lượng của một hợp chất thường được tính theo công thức:

$$Đ = \frac{M}{n}$$

Trong đó: M: khối lượng mol phân tử của hợp chất

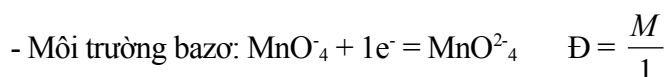
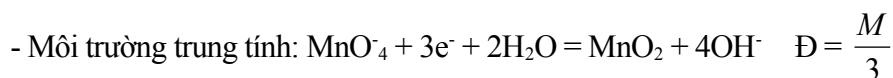
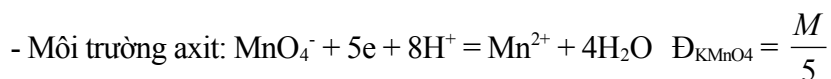
- Trong phản ứng trao đổi

- n: - số ion H^+ mà một phân tử axit tham gia trao đổi
 - số ion OH^- mà một phân tử bazơ tham gia trao đổi
 - Tổng số điện tích ion âm hoặc dương mà một phân tử muối tham gia trao đổi.

- Trong phản ứng ôxi hoá khử

n: số electron mà một phân tử chất ôxi hoá thu vào hay một phân tử chất khử mất đi.

Ví dụ: Đương lượng gam của $KMnO_4$ trong các môi trường như sau



- Đương lượng gam của một hợp chất là giá trị đương lượng của chất đó tính ra gam.

Ví dụ: Đương lượng gam của HCl bằng 36,5gam

Đương lượng gam của H_2 bằng 2gam

5.3. Nồng độ đương lượng (N)

Nồng độ đương lượng gam của một dung dịch là số đương lượng gam của chất tan đó có trong một lít dung dịch.

Ví dụ:

dd HCl 1N có 36,5gam HCl nguyên chất trong một lít.

dd H_2SO_4 0,1N có 4,9 gam H_2SO_4 trong 1 lít

5.4. Định luật đương lượng

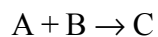
"Các chất phản ứng với nhau theo những khối lượng tỷ lệ với đương lượng của chúng" hay "các chất tham gia phản ứng với nhau theo những số lượng đương lượng gam như nhau".

$$\text{Ta có } \frac{m_A}{m_B} = \frac{Đ_A}{Đ_B} \quad \text{hay} \quad \frac{m_A}{Đ_A} = \frac{m_B}{Đ_B}$$

Trong đó, m_A, m_B là khối lượng hai chất A, B phản ứng vừa đủ với nhau. $Đ_A, Đ_B$ là đương lượng của hai chất A, B.

Áp dụng định luật đương lượng cho phản ứng xảy ra trong dung dịch:

Giả sử có 2 chất A và B phản ứng với nhau theo phương trình:



Gọi N_A , N_B lần lượt là nồng độ đương lượng của dd A và B. V_A , V_B là thể tích của dung dịch A và dung dịch B phản ứng vừa đủ với nhau.

Theo định luật đương lượng ta có: các chất A và B phản ứng vừa đủ với nhau theo số đương lượng như nhau nên:

$$V_A \cdot N_A = V_B \cdot N_B$$

Từ đây ta có thể xác định nồng độ đương lượng của một chất khi biết nồng độ đương lượng của chất kia bằng thực nghiệm.

CHƯƠNG II

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC

Cho đến giữa thế kỷ XVIII người ta cho rằng nguyên tử là hạt nhỏ nhất cấu tạo nên vật chất và không thể phân chia nhỏ hơn nữa. Nhưng đến cuối thế kỷ XIX nhiều công trình khoa học thực nghiệm đã chứng tỏ rằng nguyên tử có cấu tạo phức tạp từ nhiều loại hạt cơ bản khác nhau.

I. Những cơ sở vật lý nghiên cứu cấu tạo nguyên tử

1. Thành phần nguyên tử

Nhờ những thành tựu của vật lý học, các nhà khoa học đã khẳng định rằng nguyên tử gồm hai thành phần chính là electron và hạt nhân nguyên tử.

1.1. Electron (ký hiệu là e): Vỏ nguyên tử gồm các electron

- Khối lượng của e electron

$$m_e = 9,109.10^{-28} \text{g} = \frac{1}{1837} \text{ đ.v C}$$

- Điện tích của electron:

$$q_e = -1,602.10^{-19} \text{C}$$

Điện tích của e là điện tích nhỏ nhất đã gặp nên nó được chọn làm đơn vị điện tích.

$$q_e = -1 \text{ đơn vị điện tích hay } = -1$$

1.2. Hạt nhân nguyên tử

Là phần trung tâm của nguyên tử, gồm các hạt proton và neutron. Hạt nhân mang điện tích dương, số đơn vị điện tích dương của hạt nhân bằng số electron trong vỏ nguyên tử. Khối lượng của hạt nhân xấp xỉ khối lượng nguyên tử.

- Proton (ký hiệu p)

$$\text{Khối lượng: } m_p = 1,672.10^{-24} = 1,008 \text{ đ.v C}$$

$$\text{Điện tích : } q_p = 1,602.10^{-19} \text{C} = +1$$

- Neutron (ký hiệu n)

$$\text{Khối lượng: } m_n = 1,672.10^{-24} \text{g} = 1,00 \text{ đ.v C}$$

Neutron không mang điện

2. Thuyết lượng tử Planck

Năm 1900 Planck đã trình bày quan điểm lượng tử đầu tiên và cho rằng: "Ánh sáng hay bức xạ điện từ nói chung gồm những lượng tử năng lượng phát đi từ nguồn sáng".

$$E = hv = h \frac{C}{\lambda}$$

Trong đó

E: lượng tử năng lượng

h: hằng số Planck ($h = 6,625.10^{-34} \text{ J.S}$)

v: tần số của bức xạ

λ : bước sóng bức xạ

C: tốc độ ánh sáng

Bước sóng càng lớn thì tần số sóng càng giảm và ngược lại, E gọi là lượng tử năng lượng vì với mọi bức xạ dù phát ra hoặc hấp thụ đều bằng một số nguyên lần của E.

2.2. Hệ thức tương đối Einstein (1903)

Năm 1903 Einstein đã tìm ra mối quan hệ giữa vận tốc và khối lượng của vật chuyển động với năng lượng của nó qua biểu thức".

$$E = mC^2$$

Kết hợp với trước ta có:

$$E = h \frac{C}{\lambda} \Rightarrow mC^2 = h \frac{C}{\lambda}$$

$$mC = \frac{h}{\lambda} \text{ hay } \lambda = \frac{h}{mC}$$

λ là bước sóng của bức xạ, λ càng lớn thì tần số sóng càng bé, năng lượng càng nhỏ và ngược lại.

3. Bản chất sóng và hạt của electron

3.1. Mẫu nguyên tử Bohr (1913)

Bằng việc áp dụng đồng thời cả cơ học cổ điển và cơ học lượng tử khi nghiên cứu cấu tạo nguyên tử năm 1913, Niels Bohr đã xây dựng mẫu nguyên tử với nội dung sau:

- Trong nguyên tử electron chuyển động trên những quỹ đạo có bán kính xác định. Khi chuyển động trên các quỹ đạo này năng lượng của electron được bảo toàn.

- Mỗi quỹ đạo ứng với một mức năng lượng của electron càng xa hạt nhân thì năng lượng của electron càng cao.

- Khi electron chuyển từ quỹ đạo này sang quỹ đạo khác nó sẽ thu hoặc phát ra năng lượng bằng hiệu giữa 2 mức dưới dạng một bức xạ có tần số ν .

$$E = h\nu = E_n - E_m$$

Vậy: chuyển động của electron trong nguyên tử gắn liền với việc thu hoặc phát ra năng lượng dưới dạng bức xạ nên electron cũng có tính chất sóng và hạt như bức xạ.

3.2. Hệ thức De Broglie (1924)

Khi phát biểu về thuyết lượng tử, 1924 De Broglie đã nêu giả thuyết "không chỉ có bức xạ mà các hạt nhỏ trong nguyên tử như e, p cũng có bản chất sóng và hạt, được đặc trưng bằng bước sóng xác định".

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

Với: m: khối lượng của hạt

v: tốc độ chuyển động của hạt

Những nghiên cứu về sau cho thấy giả thuyết của De Broglie là đúng đắn. Vì electron cũng có bản chất sóng và hạt nên mọi phương trình mô tả chuyển động của electron phải thoả mãn đồng thời cả hai tính chất đó.

3.3. Hệ thức bất định Heisenberg (1927)

Từ tính chất sóng và hạt của các hạt vi mô, 1927 nhà vật lý học Đức Heisenberg đã chứng minh nguyên lý bất định.

"Về nguyên tắc không thể xác định đồng thời chính xác cả tọa độ và vận tốc của hạt, do đó không thể xác định hoàn toàn chính xác các quỹ đạo chuyển động của hạt".

Nếu gọi sai số của phép đo về tốc độ của hạt theo phương x là Δv_x và sai số của phép đo tọa độ theo phương x là Δx thì ta có biểu thức của hệ thức bất định là :

$$\Delta x \cdot \Delta v_x \geq \frac{h}{m}$$

Trong đó h: hằng số Planck
m: khối lượng của hạt

Theo biểu thức này ta thấy Δv_x và Δx biến thiên thuận nghịch với nhau. Nếu Δx càng nhỏ ($\Delta x \rightarrow 0$) nghĩa là càng xác định chính xác vị trí của hạt thì Δv_x càng lớn ($\Delta v_x \rightarrow \infty$), nghĩa là không thể xác định chính xác giá trị tốc độ của electron.

II. Hàm sóng và phương trình sóng của electron

Công trình của De Broglie đã đặt nền móng cho một môn cơ học mới dùng để mô tả chuyển động của các hạt vi mô. Năm 1925 - 1926, Heisenberg và Schrodinger độc lập nhau đã đề ra 2 phương pháp của môn cơ học này và đều đạt kết quả như nhau nhưng phương pháp của Schrodinger đơn giản hơn nhiều. Môn học mới dựa theo phương pháp Schrodinger mô tả chuyển động của các hạt vi mô gọi là môn cơ học lượng tử. Các kết quả thu được của môn cơ học này khi áp dụng cho các hệ vi mô đều phù hợp với thực nghiệm.

1. Hàm sóng (ψ)

Trạng thái chuyển động của hạt vi mô được mô tả bằng hàm số $\psi(x,y,z,t)$ là một hàm xác định, đơn vị và liên tục gọi là hàm sóng.

- Ý nghĩa vật lý của hàm sóng:

Ta không thể xác định chính xác electron có mặt ở tọa độ nào nhưng có thể biết xác suất tìm thấy electron nhiều nhất ở vùng mà phân lớn thời gian electron có mặt ở đó.

Vì hàm sóng $\psi(x,y,z,t)$ có thể là hàm thực hoặc phức nên nó không có ý nghĩa vật lý trực tiếp. Chỉ có bình phương modun của hàm sóng là $|\psi|^2$ (thực và luôn luôn dương) mới có ý nghĩa là mật độ xác suất tìm thấy hạt tại tọa độ tương ứng.

$|\psi(x,y,z,t)|^2 d\tau$ cho biết xác suất tìm thấy tại thời điểm t trong nguyên tố thể tích $d\tau$ có tâm là M(x,y,z).

Hình ảnh của hàm mật độ xác suất trong không gian gọi là đám mây điện tử.

Hàm sóng phải thoả mãn các điều kiện sau:

- Hàm sóng phải đơn trị (tại mỗi điểm trong không gian ứng với tọa độ (x,y,z) chỉ có một giá trị duy nhất để cho xác suất tìm thấy electron tại đó chỉ có một giá trị tương ứng).

- Hàm sóng phải hữu hạn và liên tục (nghĩa là không thể bằng ∞ ở bất kỳ tọa độ nào nhưng có thể bằng 0).

- Hàm sóng phải thoả mãn điều kiện:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 d\tau = 1$$

Để cho tổng xác suất tìm thấy electron từ $-\infty \rightarrow +\infty$ phải luôn luôn bằng 1, gọi là hàm sóng đã chuẩn hoá.

2. Phương trình sóng Schrodinger

Để tìm được hàm sóng mô tả chuyển động của hạt vi mô thì phải giải phương trình sóng gọi là phương trình Schrodinger. Đó là phương trình cơ bản của cơ học lượng tử được nhà vật lý người Áo Schrodinger đưa ra năm 1926.

Đó là phương trình vi phân bậc 2 của hàm ψ có dạng như sau đối với hạt (hay hệ hạt) ở dạng thái dừng:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + V \right) \Psi = E\Psi (*)$$

Trong đó: -V: thế năng của hạt tại tọa độ x,y,z

E: năng lượng toàn phần của hạt trong toàn hệ

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

m: khối lượng của hạt

Trong trường hợp tổng quát có thể viết phương trình Schrodinger dưới dạng: $H\Psi = E\Psi$

* Trạng thái dừng là trạng thái mà năng lượng của hệ không phụ thuộc thời gian nghĩa là E của hệ không đổi.

Khi giải phương trình Schrodinger ta sẽ thu được các hàm sóng ψ mô tả các trạng thái chuyển động của electron trong nguyên tử và các giá trị năng lượng E ứng với các hàm ψ đó.

3. Kết quả giải phương trình sóng Schrodinger

Bài toán đơn giản nhất được các nhà khoa học thực hiện là bài toán của nguyên tử hydrô.

Sau khi xây dựng hàm thế năng và đưa vào phương trình (*) người ta giải phương trình này và thu được hàm sóng ψ_{n,l,m_l} nghiệm của phương trình sóng mô tả trạng thái chuyển động của electron nguyên tử gọi là orbital nguyên tử.

Khi giải phương trình này, người ta nhận được đồng thời các cặp nghiệm E và ψ cùng các đại lượng vật lý xác định hàm ψ , đặc trưng cho trạng thái và vị trí chuyển động của electron trong nguyên tử đó là các số lượng tử n, l, m_l .

Ứng với một giá trị của E có một hàm sóng ψ , mỗi tổ hợp (E, ψ) đặc trưng cho một trạng thái của electron.

Trường hợp nhiều hàm ψ cùng ứng với một giá trị năng lượng E thì ta gọi là có sự suy biến năng lượng.

* *Chú ý:* Phương trình Schrodinger chỉ giải được chính xác với nguyên tử hydrô và các ion đơn nguyên tử giống hydrô. Còn với các nguyên tử nhiều electron thì phải sử dụng các phương pháp gần đúng.

4. Các số lượng tử và ý nghĩa

Khi giải phương trình Schrodinger người ta thấy xuất hiện các số lượng tử xác định hàm ψ , chúng xuất hiện do các điều kiện toán học để bài toán có nghiệm chứ không phải bởi áp đặt, các hàm ψ phụ thuộc vào các số lượng tử này.

4.1. Số lượng tử chính (n)

- Về trị số: nhận các giá trị nguyên dương: 1, 2 ... ∞

- Về ý nghĩa: xác định năng lượng của electron

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 \hbar^2}$$

Trong đó: n: số lượng tử chính
m: khối lượng của electron
e: điện tích của electron

Nếu thay $R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2}$ ta có $E = -\frac{R}{n^2}$

Ta thấy với n càng lớn thì năng lượng E càng lớn, electron càng ở cách xa nhân.

Những electron có cùng giá trị n tức là cùng mức năng lượng tạo thành một lớp electron.

Số lượng tử chính n	1	2	3	4	5	6	7
Mức năng lượng tương ứng	K	L	M	N	O	P	Q

4.2. Số lượng tử orbital (l) (số lượng tử momen góc)

- Về trị số: l nhận các giá trị nguyên từ 0 đến (n - 1). Ứng với một giá trị của n thì có n giá trị của l.

- Về ý nghĩa: Xác định hình dạng và tên của orbital. Những electron có cùng giá trị l lập nên một phân lớp và có năng lượng như nhau. Lớp thứ n có n phân lớp.

Số lượng tử orbital (l)	0	1	2	3	4
Phân lớp	s	p	d	f	g

Để phân biệt năng lượng của các phân lớp cùng tên nhưng khác lớp ta ghi thêm giá trị số lượng tử chính ở trước ký hiệu phân lớp: ví dụ: 1s, 2s, 2p, 3s ...

4.3. Số lượng tử từ m_l :

- Về trị số: là một số nguyên có giá trị từ -l đến +l kể cả giá trị 0.

+ Với một giá trị của l, thì m_l có (2l + 1) giá trị.

Ví dụ: l = 1; m_l có 3 giá trị là -1, 0, 1

l = 2; m_l có 5 giá trị là -2, -1, 0, +1, +2

Một giá trị của m_l ứng với một orbital (AO)

- Về ý nghĩa: đặc trưng cho sự định hướng của orbital trong không gian chung quanh hạt nhân.

Tóm lại, khi giải phương trình Schrodinger, người ta tìm thấy 3 số lượng tử đặc trưng cho trạng thái chuyển động của electron trong nguyên tử và tìm được hàm sóng ψ_{n,l,m_l} gọi là orbital nguyên tử, ký hiệu AO. Hàm này phụ thuộc vào 3 số lượng tử n, l, m_l . Bộ ba số lượng tử n, l, m_l xác định mức năng lượng (theo n); phân mức năng lượng (theo l) và hướng của orbital trong không gian (theo m_l).

Các số lượng tử này có quan hệ phụ thuộc nhau và chi phối lẫn nhau. Từ n ta biết số giá trị của l, từ đó biết số giá trị của m_l , suy ra số AO có trong phân lớp và có trong lớp đó.

4.3. Số lượng tử từ spin m_s

Ngoài 3 số lượng tử trên, khi nghiên cứu cấu trúc tinh tế của các phổ nguyên tử, người ta thấy cần phải bổ sung một số lượng tử nữa là số lượng tử từ spin m_s , để có thể mô tả một cách duy nhất chuyển động của electron trong nguyên tử.

Về giá trị: chỉ nhận một trong 2 giá trị $+1/2$ hay $-1/2$ và không phụ thuộc gì vào các số lượng tử trên.

Về ý nghĩa: đặc trưng cho độ dao động tự do của electron đặc trưng cho chuyển động nội tại của electron gắn với momen động lượng riêng của electron.

Trong từ trường ngoài trạng thái $m_s = +1/2$ có năng lượng thấp hơn.

5. Năng lượng của electron

Khi giải phương trình Schrodinger cùng với ψ , ta nhận được các giá trị năng lượng E tương ứng. Với nguyên tử hiđrô, năng lượng của các AO nguyên tử được tính theo biểu thức:

$$E_n = \frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}$$

Ở đây năng lượng của electron là những giá trị gián đoạn phụ thuộc vào số lượng tử chính n.

Khi n càng lớn, thì electron có năng lượng càng cao.

Người ta dùng các chữ cái K, M, N ... để ký hiệu các mức năng lượng ứng với các số lượng tử chính $n = 1, 2, 3, 4 \dots$

III. Orbital nguyên tử - hình dạng các orbital nguyên tử

1. Khái niệm về orbital nguyên tử (AO)

AO là hàm sóng mô tả trạng thái chuyển động của e trong nguyên tử, được biểu thị bằng hàm ψ_{x,l,m_e} .

Ví dụ: với $n = 1, l = 0, m_l$ ta có hàm $\psi_{1,0,0}$ ứng với AO 1s.

với $n = 3, l = 2$ ta có hàm $\psi_{3,2} \Rightarrow$ AO 3d

Tóm lại

- mỗi giá trị của m_l ứng với 1AO
- một giá trị của n có n giá trị của l từ $l = 0$ đến $l = n - 1$.
- một giá trị của l có $(2l + 1)$ giá trị của m_e và do đó có $(2l + 1)$ AO khác nhau.

Vậy ứng với một giá trị của n (lớp n) số AO có trong mỗi lớp là:

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

Vậy lớp thứ n có n^2 AO

Ví dụ: Cho $n = 3$, hỏi có bao nhiêu lớp, phân lớp, AO.

- Có 1 lớp electron là lớp thứ 3 (M) vì $n = 3$

- $l = 0, 1, 2$ nên có 3 phân lớp: s, p, d

- Với một giá trị của l thì m_e có $(2l + 1)$ giá trị nên số AO trong các phân lớp là:

Phân lớp 1 ($l = 0$) có 1AO

Phân lớp 2 ($l = 1$) có 3 AO

Phân lớp 3 ($l = 2$) có 5AO

hay ở lớp thứ 3 số AO nguyên tử là $3^2 = 9AO$

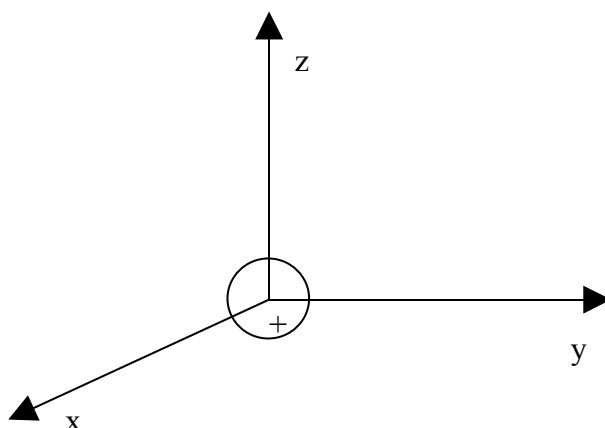
Trên mỗi AO có thể chứa tối đa $2e^-$ có spin đối song ($\pm 1/2$) vậy trên lớp n có $n^2 AO$ và chứa tối đa $2n^2$ electron.

2. Hình dạng các electron

Hình dạng các AO nguyên sự phụ thuộc vào hàm ψ_{n,l,m_l} và ký hiệu theo số lượng tử l : s, p, d, f, g...

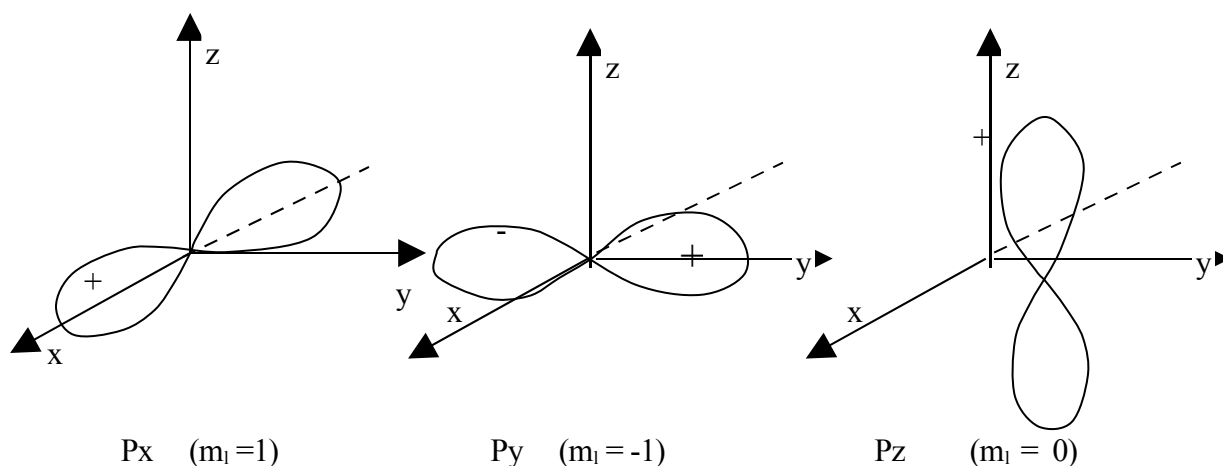
Trong hệ tọa độ x, y, z các orbital s, p, d mà hình ảnh của nó là các đám mây điện tử có dạng như sau:

2.1. AO s (xác định bởi $l = 0$; $m_l = 0$): có dạng hình cầu, tâm là hạt nhân nguyên tử, hàm ψ luôn luôn dương về mọi phía của trục tọa độ.



2.2. AO p (Xác định bởi $l = 1$; $m_l = -1, 0, +1$ (P_y, P_z, P_x) là những cặp hình cầu tiếp xúc với nhau ở điểm gốc tâm nằm trên các trục tọa độ.

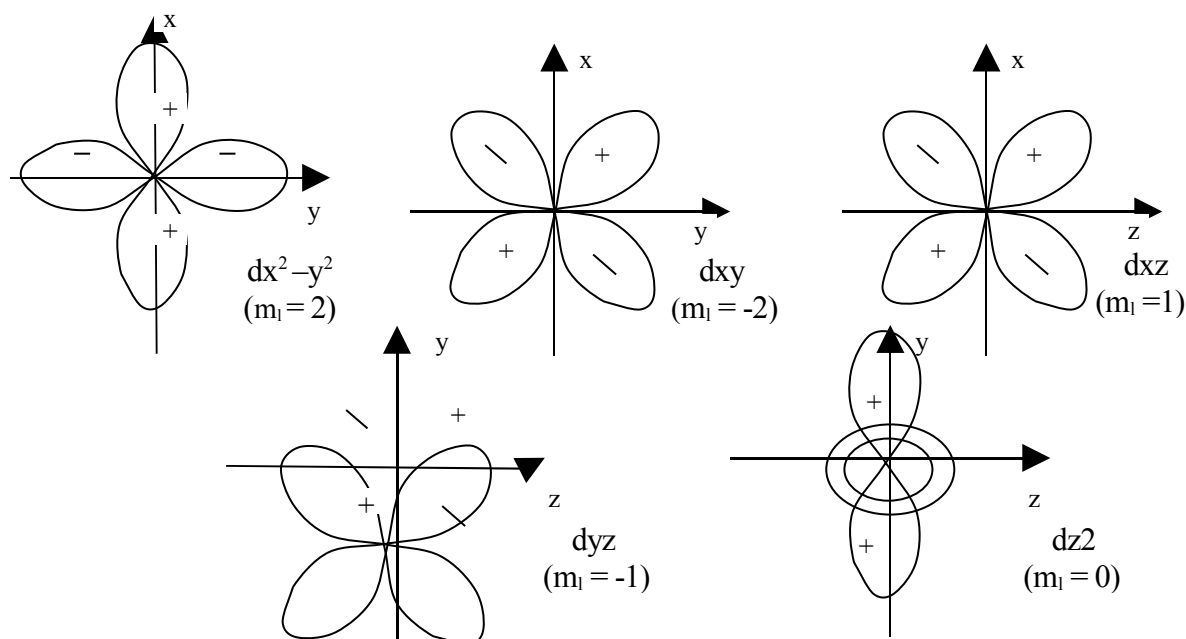
Các hàm ψ_p luôn luôn dương về phía dương của trục tọa độ và âm với các giá trị tọa độ âm.



2.3. AO d: xác định bởi $l = 2, m_l = -2, -1, 0, +1, +2$

Các AO d trừ dz^2 đều được biểu thị bằng hình hoa thị 4 cánh.

m_l	+2	-2	0	+1	-1
AO	dx^2-y^2	dxy	dz^2	dyz	dxz



IV. Nguyên tử nhiều electron - sự phân bố electron trong nguyên tử nhiều electron

Bài toán về nguyên tử nhiều electron phức tạp hơn nhiều so với bài toán của nguyên tử giống hiđrô khi đó mỗi electron không những chịu lực hút của hạt nhân mà còn chịu lực đẩy của các electron khác. Vì vậy việc giải chính xác bài toán bằng phương pháp giải tích là không thể được nên người ta dùng các phương pháp gần đúng. Từ đó xây dựng được các hàm sóng và phương trình sóng này và thu được các hàm có dạng tương tự các AO của nguyên tử hiđrô.

1. Khái niệm về lớp, phân lớp và ô lượng tử

- Lớp: trong nguyên tử các electron có cùng số lượng tử chính n tạo thành một lớp electron gọi là lớp n . Lớp n được ký hiệu bằng các chữ cái K, L, M, N ... ứng với các giá trị của $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

- Phân lớp: mỗi phân lớp gồm các electron có cùng số lượng tử l mà mỗi giá trị của n có n giá trị của l nên mỗi lớp có n phân lớp.

Lớp K có 1 phân lớp: 1s

Lớp L có 2 phân lớp: 2s, 2p

Lớp M có 3 phân lớp : 3s, 3p, 3d.

Và:

Các electron cùng có $l = 0$ hợp thành phân lớp s

Các electron cùng có $l = 1$ hợp thành phân lớp p

Các electron cùng có $l = 2$ hợp thành phân lớp d

Các electron cùng có $l = 3$ hợp thành phân lớp f

Để chỉ một phân lớp thuộc lớp nào người ta dùng ký hiệu ns, np ... Ví dụ: 2s, 2p.

- Ô lượng tử hay orbital: các electron có 3 số lượng tử như nhau (n, l, m_l) có trạng thái chuyển động orbital giống nhau tạo thành một AO và được xếp vào một ô lượng tử - mỗi ô lượng tử được ký hiệu bằng một ô vuông nhỏ.

Số ô lượng tử trong một phân lớp bằng số các trị số m_l ứng với giá trị l đã cho.

Ví dụ: -Phân lớp s có $l = 0, m_l = 0 \Rightarrow$ có 1 ô lượng tử \square

- Phân lớp p có $l = 1, m_l = +1, 0, -1$ có 3 ô lượng tử $\square\square\square$

- Phân lớp d có $l = 2, m_l = +2, +1, 0, -1, -2$ có 5 ô lượng tử $\square\square\square\square\square$

2. Các qui luật phân bố electron trong nguyên tử nhiều electron

2.1. Nguyên lý Pauli

Nội dung: "Trong nguyên tử không thể có hai hay nhiều electron có cùng 4 số lượng tử".

- Các electron trong một ô lượng tử có 3 số lượng tử n, l, m_l giống nhau nên số lượng tử m_s phải khác nhau ($+1/2$ và $-1/2$) do đó số electron tối đa trên mỗi AO là $2e^-$.

Hai electron này có spin trái dấu nhau và được ký hiệu bằng hai mũi tên ngược chiều nhau:

\uparrow ứng với $m_s = +1/2$ và \downarrow ứng với $m_s = -1/2$

- Trong một phân lớp ứng với số lượng tử phụ l có $2(l+1)$ AO nên chứa tối đa $2(2l+1)$ electron. vậy số electron tối đa trong một phân lớp là $2(2l+1)$ electron.

Ta có: Phân lớp s p d f

Số electron tối đa 2 6 10 14

- Lớp thứ n có n^2 AO nên trong mỗi lớp có tối đa $2n^2$ electron.

Ví dụ : $n = 2$ có số electron tối đa là: $2 \cdot 2^2 = 8e^-$

2.2. Nguyên lý vững bền

2.2.1. Nội dung: "Trong một nguyên tử ở trạng thái cơ bản, các electron sẽ xếp vào các phân lớp có mức năng lượng thấp trước sau đó mới xếp sang các phân lớp có mức năng lượng cao hơn. »

Năng lượng của các phân lớp được xác định qua việc giải phương trình Schrodinger. Từ đó, Klechkowski đã sắp xếp các phân lớp theo thứ tự mức này lượng tăng dần.

2.2.2. Qui tắc Klechkowski

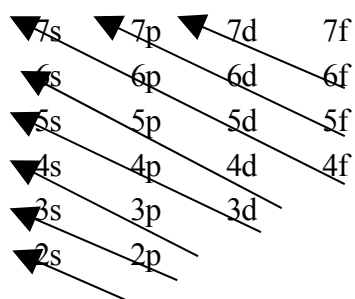
Trong nguyên tử, năng lượng của các phân lớp electron tăng dần theo thứ tự sau:

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

Theo quy tắc này thì electron được điền vào các AO có giá trị $(n + l)$ nhỏ trước, nếu 2 AO có cùng giá trị $(n + l)$ thì electron sẽ điền vào các AO có giá trị n nhỏ trước.

Ví dụ: electron được điền vào AO 4s trước AO 3d.

Có thể mô tả qui tắc Klechkowski như sau:



1s

2.3. Quy tắc Hund

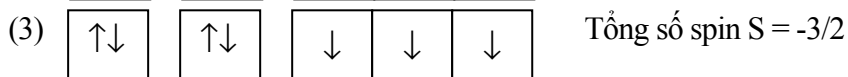
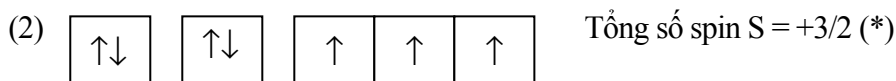
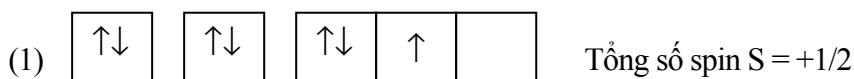
2.3.1. Quy tắc Hund 1 (qui tắc tổng spin cực đại)

"Trong nguyên tử ở dạng trạng thái cơ bản, các electron thuộc cùng một phân lớp sẽ được phân bố đều vào các ô lượng tử sao cho tổng spin S của chúng là cực đại (tổng số electron độc thân là cực đại)".

$$S = \sum m_s$$

Ví dụ: Nguyên tử N ($z = 7$) có cấu hình: $1s^2 2s^2 sp^3$

Có thể phân bố electron vào các ô lượng tử theo các cách sau:

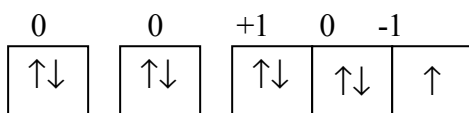


Vậy cách phân bố thứ 2 phù hợp với qui tắc Hund 1

2.3.2. Quy tắc Hund 2:

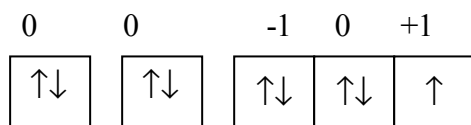
"Trong một phân lớp các electron có khuynh hướng điền vào các ô lượng tử có số lượng tử m_l có giá trị lớn nhất trước".

Ví dụ: Trạng thái cơ bản của nguyên tử F ($z = 9$) là trạng thái.



1s 2s 2p

Chứ không phải là trạng thái



1s 2s 2p

2.4. Cách biểu diễn cấu tạo vỏ electron. Cấu hình electron của nguyên tử

- Cấu hình electron của nguyên tử được dùng để mô tả các electron phân bố như thế nào vào các lớp, phân lớp trong nguyên tử.

Có 2 cách biểu diễn:

Cách 1: Dạng chữ ví dụ O ($Z = 8$): $1s^2 2s^2 2p^4$

Trong đó các số đứng trước 1, 2 chỉ số thứ tự của lớp $n = 1, 2$, các chữ số s, p chỉ các phân lớp, các số mũ chỉ số electron có trong phân lớp.

Cách 2: Dạng ô lượng tử: O ($Z = 8$)



Cách này còn cho biết số electron độc thân trong nguyên tử và nguyên tử ở trạng thái cơ bản hay trạng thái kích thích.

Dựa trên các qui tắc và nguyên lý trên dễ dàng viết được cấu hình electron của nguyên tố.

Ví dụ:

Cấu hình electron của một số nguyên tố ở trạng thái cơ bản.

- Đối với 20 nguyên tố đầu ($Z = 1 \rightarrow 20$) cấu hình electron trùng với thứ tự mức năng lượng (qui tắc Klechkowski).

- Bắt đầu từ nguyên tố $Z = 21$ trở đi do có sự chèn mức năng lượng nên cấu hình electron của các nguyên tố từ phân lớp 4s trở đi không còn trùng với thứ tự mức năng lượng (do đó để viết đúng cấu hình trước hết viết theo thứ tự mức năng lượng sau đó chuyển thành cấu hình theo lớp electron).

Ví dụ:

Fe ($Z = 26$).

Theo thứ tự mức năng lượng

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

Cấu hình electron

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

- Khi một AO có đủ $2e^-$ ta nói các electron đã ghép đôi, nếu chỉ có một electron thì electron đó là độc thân.

Các trường hợp ngoại lệ :

Do cấu hình d^{10} (bão hoà) và d^5 (bán bão hoà) bền, có năng lượng thấp nên các nguyên tử có cấu hình $(n-1)d^9 ns^2$ sẽ chuyển thành cấu hình $(n-1)d^{10} ns^1$ hay cấu hình $(n-1)d^4 ns^2$ sẽ chuyển thành $(n-1)d^5 ns^1$.

Ví dụ:

Nguyên tử

Cấu hình electron

Cr ($z = 24$)

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

Cu ($z = 29$)

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

V. Cấu tạo hạt nhân nguyên tử - đồng vị

Hạt nhân nguyên tử là thành phần cơ bản của nguyên tử, gồm các proton và các neutron. Trong các biến đổi hoá lý, nếu hạt nhân vẫn nguyên vẹn thì bản chất của nguyên tố được bảo toàn. Nếu hạt nhân bị biến đổi thì nguyên tử của nguyên tố này sẽ chuyển thành nguyên tử của nguyên tố khác.

1. Cấu tạo hạt nhân nguyên tử

Hạt nhân mang điện tích dương. Số đơn vị điện tích hạt nhân bằng số electron của nguyên tử.

Hạt nhân có khối lượng xấp xỉ khối lượng nguyên tử và có thể tích rất bé so với thể tích của nguyên tử gồm các proton và các neutron. Nếu gọi số proton trong hạt nhân là Z và số neutron là N thì khối lượng của hạt nhân xấp xỉ bằng khối lượng nguyên tử.

$$A = Z + N$$

2. Hiện tượng đồng vị

Những nguyên tử có cùng điện tích hạt nhân (cùng số proton) nhưng có số khối khác nhau (số neutron khác nhau) gọi là các đồng vị.

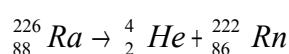


3. Hiện tượng phóng xạ tự nhiên

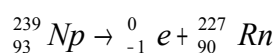
Là hiện tượng chuyển hoá tự phát đồng vị không bền của một nguyên tố thành đồng vị của nguyên tố khác có kèm theo sự phát ra các hạt cơ bản hay các hạt nhân nguyên tử.

Có 3 dạng phóng xạ cơ bản:

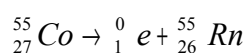
- Sự phân huỷ α (hạt nhân phóng ra các hạt α)



- Sự phân huỷ β^- (phóng ra hạt ${}^0_{-1}e$)



- Sự phân huỷ β^+ (β^+ : hạt positron 0_1e)



Kèm theo các tia α hay β là các tia γ gồm các bức xạ điện từ có năng lượng lớn.

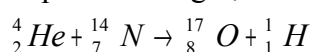
4. Phản ứng hạt nhân

Là phản ứng mà trong đó hạt nhân này bị biến đổi thành hạt nhân khác nghĩa là nguyên tố này chuyển thành nguyên tố khác.

Người ta thực hiện phản ứng hạt nhân nhân tạo bằng cách dùng các hạt cơ bản như α , n, p ... bắn phá vào các bia là nhân của một nguyên tố nào đó.

Ví dụ:

Bắn phá nitơ bằng hạt α



5. Ứng dụng của đồng vị phóng xạ nhân tạo

Bên cạnh tác hại to lớn của sự phóng xạ đến đời sống của con người như các tia phóng xạ phá huỷ tế bào, tích lũy trong xương, gan ... (nhất là các tia α , tia neutron) con người đã biết sử dụng các đồng vị phóng xạ để phục vụ cho việc chữa bệnh, kích thích sự tăng trưởng của cây trồng, xử lý hạt giống, sản xuất năng lượng ...

Ví dụ:

${}^{61}\text{Co}$ dùng tiêu diệt tế bào ung thư

${}^{131}\text{I}$ dùng chẩn đoán bệnh bướu cổ

${}^{30}\text{P}$ dùng theo dõi sự hấp thu photpho của cây

${}^{18}\text{O}$ dùng nghiên cứu cơ chế của các phản ứng hoá học và sinh học

^{14}C dùng xác định tuổi của các cổ vật

^{238}U dùng trong lĩnh vực năng lượng nguyên tử.

VI. Cấu tạo nguyên tử và hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học

1. Định luật tuần hoàn

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

Vậy sự biến đổi tuần hoàn tính chất của các nguyên tố là do sự biến đổi tuần hoàn cấu trúc e^- của nguyên tử của các nguyên tố đó.

2. Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố

(Xét bảng hệ thống tuần hoàn dạng dài)

Bảng hệ thống tuần hoàn dạng dài được xây dựng trên cơ sở sau:

- Các nguyên tố được xếp theo chiều tăng dần điện tích hạt nhân.
- Các nguyên tố có cùng số lớp electron được xếp thành một hàng ngang gọi là chu kỳ.
- Các nguyên tố có cùng các electron hoá trị được xếp thành cột dọc gọi là nhóm.

2.2. Số thứ tự các nguyên tố

Mỗi nguyên tố được xếp vào 1 ô có số thứ tự đúng bằng điện tích hạt nhân Z của nguyên tố đó.

Ví dụ: Nguyên tố S có $Z = 16$ có 16p nên có $16e^-$ ở trạng thái cơ bản.

2.3. Cấu tạo bảng hệ thống tuần hoàn

Các nguyên tố hoá học trong bảng hệ thống tuần hoàn được xếp theo thứ tự điện tích hạt nhân Z tăng dần và được phân thành các chu kỳ và nhóm.

- Chu kỳ:

Là dãy nguyên tố xếp theo hàng ngang gồm các nguyên tố có cùng số (trừ chu kỳ 1 bắt đầu bằng Hydro) và kết thúc và một khí hiếm.

Số thứ tự của chu kỳ bằng số lớp electron mà mỗi nguyên tố trong chu kỳ có. Hiện nay bảng hệ thống tuần hoàn gồm 7 chu kỳ, đánh số thứ tự từ 1 đến 7.

Trong đó:

Chu kỳ 1 gồm 2 nguyên tố H ($Z = 1$) và He ($Z = 2$)

Chu kỳ 2 gồm 8 nguyên tố từ Li ($Z = 3$) đến Ne ($Z = 10$)

Chu kỳ 3 gồm 8 nguyên tố từ Na ($Z = 11$) đến Ar ($Z = 18$)

Chu kỳ 4 gồm 18 nguyên tố từ K ($Z = 19$) đến Kr ($Z = 36$)

Chu kỳ 5 gồm 18 nguyên tố từ Rb ($Z = 37$) đến Xe ($Z = 54$)

Chu kỳ 6 gồm 32 nguyên tố từ Cs ($Z = 55$) đến Rn ($Z = 86$)

(Đặc biệt trong chu kỳ 6 có 14 nguyên tố xếp sau La ($Z = 57$) được xếp tách riêng thành 1 hàng ngang ở dưới bảng gọi là họ Lantan).

- Chu kỳ 7 gồm các nguyên tố đang xây dựng từ Fr ($Z = 87$) trở đi.

(Trong chu kỳ 7 có 14 nguyên tố xếp sau Ac ($Z = 89$) được tách riêng thành họ Actini)

* Nhóm:

Gồm các nguyên tố có cùng số electron hoá trị số thứ tự của nhóm bằng số electron hoá trị mà các nguyên tố có. Mỗi nhóm được chia thành 2 phân nhóm: chính và phụ.

- Phân nhóm chính (nhóm A): gồm các nguyên tố s hoặc p
- Phân nhóm phụ (nhóm B) gồm các nguyên tố d hoặc f

Các xác định số electron hoá trị của một nguyên tố

Loại nguyên tố	Số electron hoá trị
s hoặc p	- Tổng số electron ở lớp ngoài cùng
	- Số electron trên ns (nếu (n-1) d bão hoà) - Tổng số electron trên ns và (n-1)d [nếu (n-1)d chưa bão hoà]

Ví dụ:

- Cu ($z = 29$) có cấu hình $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$: thuộc nhóm I_B
- Zn ($z = 30$) có cấu hình $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$: thuộc nhóm II_B
- Fe ($z = 26$) có cấu hình $[\text{Ar}]3d^64s^2$: thuộc nhóm $VIII_B$
- Li, Na, K ... có cấu hình ns^1 : thuộc nhóm I_A

* Khối:

Ngày nay người ta thường xếp các nguyên tố thành các khối dựa vào cấu hình electron của chúng, có 4 khối là:

- Khối s: gồm các electron có cấu hình electron ngoài cùng là ns^1, ns^2 đó là các nhóm I_A, II_A .
- Khối p: gồm các nguyên tố có cấu hình các electron ngoài cùng từ ns^2np^1 đến ns^2np^6 tức là các nguyên tố thuộc nhóm III_A đến $VIII_A$.
- Khối d: gồm các nguyên tố có cấu hình $(n-1)d^{1-10}ns$ hoặc 2 thuộc các nhóm B
- Khối f: gồm 2 dãy lantanid và actinid xếp ở cuối bảng.

3. Sự biến đổi tuần hoàn tính chất các nguyên tố

3.1. Biến đổi tuần hoàn cấu hình electron của các nguyên tố

- Đối với các nguyên tố nhóm A, các electron lớp ngoài cùng tăng dần từ $1e^-$ ở nhóm I_A đến 8 electron ở lớp $VIII_A$, điều này được lặp lại ở tất cả các chu kỳ.
- Đối với các nguyên tố nhóm B: Các electron ở lớp ngoài cùng giống nhau là ns^2 (trừ một số trường hợp ngoại lệ).
 - + Các nguyên tố d thì phân lớp electron d tăng từ 1 electron ở nhóm III_B đến 9 electron ở nhóm I_B và 10 electron ở nhóm II_B .
 - + Các nguyên tố f: cấu hình electron ngoài cùng và hệ ngoài giống nhau chỉ khác nhau ở phân lớp $(n-2)f$.

3.2. Bán kính nguyên tử

Trong một chu kỳ khi đi từ trái sang phải, điện tích hạt nhân tăng dần nên lực hút giữa hạt nhân và điện tử ngoài cùng tăng dần, do đó bán kính nguyên tử giảm dần.

Trong một nhóm khi đi từ trên xuống bán kính nguyên tử tăng dần do số lớp điện tử tăng dần.

3.3. Năng lượng ion hoá (I)

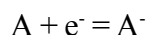
Là năng lượng tối thiểu cần cung cấp để bức một electron ra khỏi nguyên tử ở trạng thái cơ bản.

- Trong một chu kỳ khi đi từ trái sang phải, điện tích hạt nhân, lực hút giữa các hạt nhân và electron ngoài cùng tăng dần, electron bị hút chặt hơn nên năng lượng ion hoá tăng dần.

- Trong một nhóm khi đi từ trên xuống do bán kính nguyên tử tăng nên khoảng cách giữa hạt nhân và electron ngoài cùng tăng dần, lực hút giữa hạt nhân và điện tử ngoài cùng giảm dần do đó năng lượng ion hoá giảm dần.

3.4. Ái lực với electron (E)

Là năng lượng được giải phóng khi nguyên tử ở trạng thái khí nhận thêm một electron để trở thành anion khí.



Cho đến nay người ta chỉ mới xác định được ái lực đối với electron của một số ít nguyên tố. Trong đó các nguyên tố nhóm VII_A có ái lực với electron lớn nhất. Các nguyên tố s², s²p⁶, s²p³ có ái lực với electron rất kém.

3.5. Số oxi hoá

- Số oxi hoá dương cao nhất của các nguyên tố bằng số thứ tự của nhóm chứa chúng (trừ các nhóm VIII_B, I_B, Lantanid, Actinid, O, F và khí hiếm).

- Số oxi hoá âm thấp nhất hầu như chỉ có ở các nguyên tố phi kim và số oxi hoá âm thấp nhất của nguyên tố bằng số thứ tự của nhóm chứa nguyên tố đó trừ đi 8.

Ví dụ:

Nitơ có số oxi hoá âm thấp nhất là: $5 - 8 = -3$

3.6. Hợp chất với hydro và oxi

- Hợp chất với hydro:

Các kim loại nhóm I_A, II_A tạo các ion H⁻ (NaH, CaH₂ ...)

Các nguyên tố phi kim thường tạo các hợp chất cộng hoá trị, trong đó hydro có ôxi hoá +1, phi kim có số oxi hoá âm (CH₄, NH₃, H₂O, HF, HCl ...)

- Hợp chất với oxi:

Ôxi tạo được oxit với hầu hết các nguyên tố (trừ Pt, Au).

Trong một chu kỳ khi đi từ trái sang phải số oxi hoá của các nguyên tố tạo oxit tăng dần từ 1 đến 7.

Ví dụ:

Chu kỳ 3:

Na₂O MgO Al₂O₃ SiO₂ P₂O₅ SO₃ Cl₂O₇

Các bazơ và axit tương ứng cũng như các oxit đó có tính axit tăng dần từ trái sang phải.

NaOH Mg(OH)₂ Al₂(OH)₃ H₂SiO₃ H₃PO₄ H₂SO₄ HClO₄ tính axit tăng dần.

Trong một nhóm khi đi từ trên xuống tính kim loại tăng nên tính bazơ của một oxit và hidroxit cũng tăng dần.

BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Be(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
lưỡng tính	bazơ		bazơ mạnh	

4. Quan hệ giữa cấu hình electron và vị trí của nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn

4.1. Biết số điện tích hạt nhân của nguyên tố (Z) ta có thể xác định được nguyên tố đó thuộc chu kỳ mấy, nhóm mấy và cấu hình electron của nguyên tố đó.

Ví dụ:

Cho X có Z = 16

Ta có thể viết cấu hình electron của X: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^4$

Vậy X thuộc chu kỳ 3, nhóm VI_A đó là nguyên tố lưu huỳnh (S).

4.2. Biết cấu hình electron của nguyên tố, có thể xác định điện tích hạt nhân Z, số thứ tự của nguyên tố, chu kỳ, nhóm, hợp chất với hydro, hợp chất với oxi ...

Ví dụ 1:

Nguyên tố X có cấu hình $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \Rightarrow Z = 17$

Vì $n = 3$ nên nguyên tố này thuộc chu kỳ 3. Số electron hoá trị $2+5 = 7 \Rightarrow$ thuộc nhóm VII_A đó là nguyên tố Clo.

- Hợp chất với hydro là HCl

Ôxit cao nhất với oxi là Cl_2O_7

Ví dụ 2:

Nguyên tố Y có cấu hình $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2 \Rightarrow Z = 25$

Vì lớp d chưa bão hoà nên Y thuộc nhóm B có e⁻ hoá trị là $2+5 = 7$ nên Y thuộc nhóm VII_B có lớp electron ngoài cùng là 4 nên thuộc chu kỳ 4 đó là nguyên tố Mn.

- Không có hợp chất với hydro

- Ôxit cao nhất của Mn với oxi là Mn_2O_7

4.3. Biết vị trí của nguyên tố có thể suy ra một số tính chất hoá học cơ bản của một số các hợp chất của nguyên tố đó.

Ví dụ:

Biết nguyên tố M thuộc chu kỳ 4, nhóm II_A vậy đó là kim loại kiềm thổ, chúng có thể nhường 2 electron để trở thành cation: $M - 2e = M^{2+}$ tạo được các hợp chất có liên kết ion là chính, hợp chất với hydro có công thức là MH_2 , hợp chất với oxi là MO và hidroxit tương ứng là $M(OH)_2$.

CHƯƠNG III

CẤU TẠO PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT HOÁ HỌC

Phân tử là phần tử nhỏ bé nhất của chất, nó được tạo nên từ những nguyên tử cùng loại hoặc khác loại. Vì vậy nghiên cứu cấu tạo phân tử thực chất là nghiên cứu các mối liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử.

I. Một số khái niệm

1. Khái niệm về phân tử

"Phân tử là phần tử nhỏ nhất của một chất có khả năng tồn tại độc lập mà vẫn giữ nguyên tính chất của chất đó".

Theo quan điểm hiện đại thì "phân tử bao gồm một số giới hạn của hạt nhân và các electron tương tác với nhau và được phân bố một cách xác định trong không gian tạo thành một cấu trúc không gian bền vững".

Phân tử không chỉ là các phân tử trung hoà như H_2 , Cl_2 , CO_2 mà còn bao gồm các ion phân tử như H_2^+ , NO_3^- ...

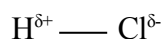
2. Độ âm điện

Độ âm điện của một nguyên tố là đại lượng đặc trưng cho khả năng của nguyên tử của nguyên tố đó trong phân tử hút cặp electron dùng chung về phía mình.

Độ âm điện của nguyên tố càng lớn thì khả năng hút cặp electron càng mạnh, tính phi kim của nguyên tố càng mạnh.

Ví dụ:

Trong phân tử HCl: giữa hydro và Clo có một cặp electron dùng chung, chúng bị lệch về phía nguyên tử Clo vì Clo có độ âm điện lớn hơn hydro nên trong phân tử HCl thì hydro mang điện dương và Clo mang điện tích âm.



Người ta đã xây dựng được thang độ âm điện của các nguyên tố trong đó hydro có độ âm điện bằng 2,1 và F có độ âm điện cao nhất là 4.

Trong thang này thì:

- Trong một chu kỳ, độ âm điện của các nguyên tố tăng từ trái sang phải.
- Trong một nhóm độ âm điện của nguyên tố giảm khi đi từ trên xuống.

Độ âm điện của một số nguyên tố theo Pauling

I _A	II _A	III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A	VIII _A
H 2,1							
Li 1,0	Be 1,6	B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0	
3 Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 2,0	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0	
2 K 0,8	5 Ca 0,9	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,4	Se 2,1	Br 2,7	
2 Rb 0,8	5 Sr 0,9	In 1,8	Sn 2,0	Sb 2,4	Te 2,1	I 2,7	
9 Cs 0,7	9 Ba 0,8	Tl 2,0	Pb 2,3	Bi 2,0	Po 2,0	At 2,2	

Người ta nhận thấy :

- Nếu hiệu số độ âm điện của 2 nguyên tử tham gia liên kết lớn (≥ 2) thì đám mây electron gần như bị lệch về phía nguyên tử có độ âm điện lớn và hình thành liên kết ion.

- Nếu 2 nguyên tử tham gia liên kết có độ âm điện bằng nhau thì mây electron liên kết được phân bố đều giữa 2 nguyên tử tham gia liên kết và tạo thành liên kết cộng hoá trị.

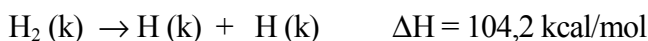
- Nếu 2 nguyên tử có độ âm điện khác nhau không nhiều lắm (hiệu số độ âm điện giữa hai nguyên tử < 2) thì hình thành liên kết cộng hoá trị phân cực.

3. Một số đặc trưng của liên kết

3.1. Năng lượng liên kết

Năng lượng của một liên kết hoá học là năng lượng cần thiết để phá vỡ liên kết đó và thành nguyên tử ở thể khí.

Ví dụ: Năng lượng của liên kết (H-H) trong phân tử H₂ chính là hiệu ứng nhiệt của quá trình.



Năng lượng liên kết đặc trưng cho độ bền của liên kết, năng lượng liên kết càng lớn thì liên kết càng bền.

3.2. Độ dài liên kết

Độ dài liên kết được xác định bởi khoảng cách giữa 2 hạt nhân của hai nguyên tử tham gia liên kết, nếu các nguyên tử tham gia liên kết như nhau, thì liên kết càng bền khi độ dài liên kết càng bé.

Ví dụ: phân tử

F₂

Cl₂

Br₂

I₂



độ dài liên kết X - X (Å) 1,42 1,99 2,28 2,68

3.3. Góc liên kết

Góc liên kết là góc tạo bởi 2 nửa đường thẳng xuất phát từ hạt nhân của một nguyên tử và đi qua hạt nhân của 2 nguyên tử khác liên kết trực tiếp với nguyên tử trên.

Ví dụ:

Trong phân tử nước, góc liên kết $\text{HOH} = 104^{\circ}30'$.

3.5. Mômen lưỡng cực của phân tử

Trong nguyên tử, các electron bao quanh hạt nhân được phân bố toàn toàn đối xứng khắp mọi phía nên trọng tâm của các điện tích trùng với tâm của hạt nhân (trọng tâm của điện tích dương).

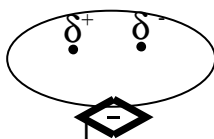
Trong phân tử, trọng tâm của các điện tích âm và dương có thể trùng nhau hoặc không trùng nhau.

- Nếu trọng tâm điện tích âm và trọng tâm điện tích âm trong phân tử trùng nhau ta có phân tử không phân cực.

Ví dụ: Phân tử H_2 , N_2 , F_2 ...

- Nếu trọng tâm điện tích âm và dương không trùng nhau thì ta có phân tử phân cực. Lúc này phân tử có một mômen lưỡng cực, ký hiệu là μ , có đơn vị đo là Debye (D).

Ví dụ: Phân tử H-Cl



l: độ dài lưỡng cực

μ : được tính theo công thức $\mu = \delta \cdot l$

Nếu $\delta = e = 4.8 \cdot 10^{-10}$ đvtd CGS và $l = 1 \text{ \AA} (10^{-8} \text{ cm})$.

Thì $\mu = 4,8 \cdot 10^{-18}$ đvtd d.cm

Thông thường μ có giá trị từ 0 đến $10 \cdot 10^{-18}$ đvtd cm nên người ta chọn $1 \cdot 10^{-18}$ đvtd.cm làm đơn vị của μ , và được gọi là Debye. Mômen lưỡng cực của phân tử được xác định bằng thực nghiệm, Mômen lưỡng cực của phân tử cộng hoá trị nằm trong khoảng 0 - 4D và của các phân tử ion nằm trong khoảng 4 - 11D.

Mômen lưỡng cực của một số phân tử:

Phân tử:	KCl	KBr	KI	HCl	HBr	HI
μ (D):	0,8	8,2	9,2	1,07	0,79	0,38

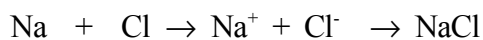
II. Liên kết ion

Nhà vật lý học người Đức Kossel nhận thấy rằng trong nhiều hợp chất các nguyên tử có xu hướng mất đi hay nhận thêm một vài electron để có cấu hình bền của khí hiếm ngay trước hay sau chúng trong bảng hệ thống tuần hoàn. Từ đó ông cho rằng có một loại liên kết hoá học được hình thành trong phân tử gọi là liên kết ion.

1. Định nghĩa

"Liên kết ion là liên kết được hình thành do lực hút tĩnh điện giữa các ion mang điện tích trái dấu"

Ví dụ:



Những hợp chất tạo nên bằng cách này gọi là hợp chất ion.

2. Điều kiện tạo thành liên kết ion

Độ âm điện của 2 nguyên tử tham gia liên kết phải khác nhau nhiều (hiệu số độ âm điện ≥ 2).

3. Đặc điểm của liên kết ion

- Liên kết ion không có tính định hướng: mỗi ion có thể hút về phía mình các ion trái dấu theo một phương bất kỳ.

- Liên kết ion không có tính bão hoà: do tương tác tĩnh điện giữa các ion ngược dấu không dẫn đến sự triệt tiêu hoàn toàn điện trường của nhau, do đó một ion sau khi đã liên kết với một ion thứ 2 ngược dấu với nó vẫn còn khả năng liên kết với các ion ngược dấu khác theo các phương khác, nên liên kết ion không có tính bão hoà.

Do hai tính chất này mà các phân tử hợp chất ion có khuynh hướng tự kết hợp lại mạnh mẽ, các phân tử ion riêng lẻ chỉ tồn tại ở nhiệt độ cao. Còn ở nhiệt độ thường mọi hợp chất ion đều tồn tại ở trạng thái rắn, có cấu trúc tinh thể và toàn bộ tinh thể được xem như một phân tử khổng lồ.

Ví dụ: muối, oxit kim loại, hidroxit kim loại thường là các hợp chất ion.

4. Hoá trị của nguyên tố trong hợp chất ion

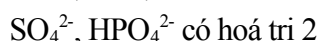
- Hoá trị của nguyên tố trong ion đơn bằng điện tích ion

Ví dụ:



- Đối với ion đa nguyên tử: ta không nói đến hoá trị của từng nguyên tố mà nói đến hoá trị của cả ion.

Ví dụ: NH_4^+ , SO_3^- , ClO_4^- có hoá trị 1



III. Liên kết cộng hoá trị

Trong 2 kiểu liên kết chính của phân tử, liên kết ion được giải thích bằng thuyết tĩnh điện của Kossel còn liên kết cộng hoá trị đã là đối tượng nghiên cứu của nhiều nhà khoa học suốt từ thế kỷ 19 đến nay. Trong số các thuyết này có thể kể đến 2 quan điểm chủ yếu là quan điểm của Lewis và quan điểm của cơ học lượng tử.

1. Thuyết Lewis về liên kết cộng hoá trị

Theo Lewis khi nguyên tử của 2 nguyên tố có độ âm điện xấp xỉ nhau tham gia liên kết, chúng sẽ chung các electron làm thành cặp electron dùng chung cho cả 2 nguyên tử, khi đó chúng cũng có được cấu hình bền vững của khí hiếm, liên kết này gọi là liên kết cộng hoá trị - mỗi cặp electron dùng chung tạo thành một liên kết.



Mỗi cặp electron dùng chung được ký hiệu bằng một vạch ngang gọi là vạch hoá trị.

- Nếu độ âm điện của 2 nguyên tử tạo liên kết bằng nhau, cặp electron dùng chung được phân bố đều giữa 2 nguyên tử ta có liên kết cộng hoá trị không phân cực (H_2 , Cl_2 ...)

- Nếu độ âm điện của hai nguyên tử tạo liên kết hơi khác nhau, cặp electron dùng chung sẽ bị lệch về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn ta có liên kết cộng hoá trị phân cực (HCl).

* Hoá trị của một nguyên tố trong liên kết cộng hoá trị: là số liên kết hình thành giữa một nguyên tử của nguyên tố đó với các nguyên tử khác trong phân tử.

Ví dụ: Trong CO_2 NH_3 HCl

Clo và hydro có hoá trị 1, ôxi có hoá trị 2, nitơ có hoá trị 3 và cacbon có hoá trị 4.

Thuyết Lewis đã giải thích khá đơn giản, dễ hiểu về sự tạo thành liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử, giải thích được các trạng thái hoá trị của nguyên tố trong các hợp chất. Tuy nhiên thuyết này cũng gặp một số hạn chế và không giải thích được từ tính của một số chất.

2. Quan điểm của cơ học lượng tử về liên kết cộng hoá trị

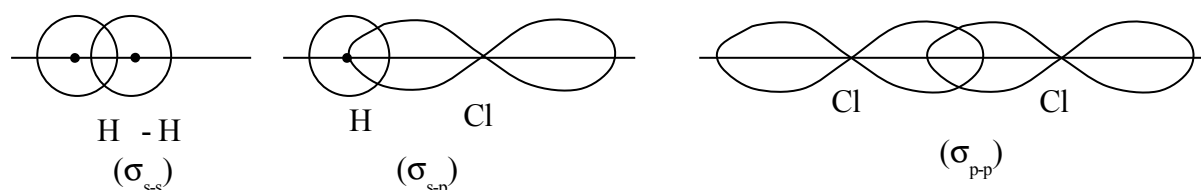
Hai thuyết gần đúng của cơ học lượng tử được sử dụng rộng rãi để giải thích bản chất của liên kết cộng hoá trị là thuyết liên kết hoá trị viết tắt là VB (Valence Bond) và thuyết orbital phân tử viết tắt là MO (Molecular orbital).

2.1. Thuyết liên kết hoá trị (VB)

2.1.1. Liên kết σ , liên kết π , liên kết δ

Thuyết VB dùng sự xen phủ của các orbital nguyên tử (AO) để mô tả sự tạo thành các liên kết. Tuy theo tính đối xứng của vùng xen phủ giữa các AO tham gia liên kết đối với trục liên kết (trục với tâm 2 hạt nhân), người ta phân biệt liên kết xích ma (σ), liên kết (π) và liên kết (δ).

* Liên kết σ : nếu sự xen phủ các AO xảy ra trên trục liên kết thì liên kết này gọi là liên kết σ khi đó phần xen phủ trong liên kết σ sẽ nhận trục nối giữa 2 hạt nhân làm trục liên kết.

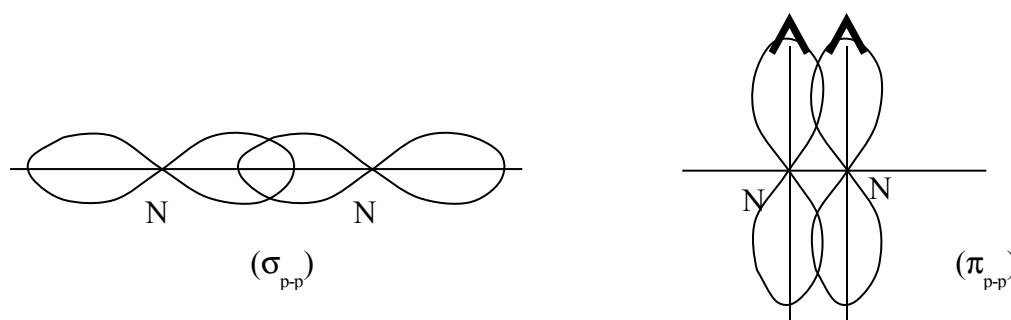


• Liên kết π :

Nếu giữa 2 nguyên tử xuất hiện liên kết đôi hoặc liên kết 3, thì các liên kết thứ 2, 3 do các đám mây p còn lại định hướng theo phương vuông góc với trục nối giữa 2 hạt nhân nguyên tử, các đám mây xen phủ ở 2 bên trục liên kết gọi là liên kết π .

Ví dụ: phân tử nitơ (N_2) có một môi liên kết σ và 2 môi liên kết π .

Vậy liên kết π được tạo thành do sự xen phủ các AO hoá trị ở 2 phía trục liên kết.



Giữa 2 nguyên tử liên kết với nhau trong phân tử bao giờ cũng chỉ tồn tại một liên kết σ và số liên kết π có thể có là 0, 1, 2.

- Liên kết δ :

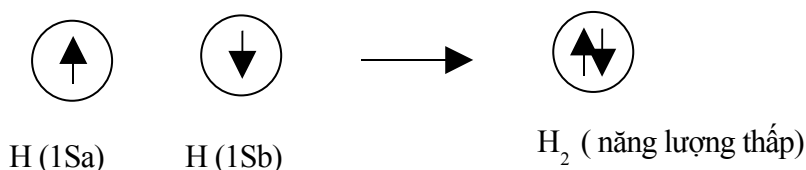
Liên kết này ít gặp, đó là liên kết suất hiện do sự xen phủ của các orbital d.

2.1.2. Luận điểm cơ bản của thuyết VB

- Bài toán phân tử hydro

Khi áp dụng cơ học lượng tử để giải quyết vấn đề bản chất của liên kết hoá học, năm 1927 hai nhà bác học W.Heiler và F. London đã giải bài toán tính năng lượng liên kết trong phân tử hydro H_2 .

Kết quả việc giải bài toán này cho thấy:



Liên kết giữa 2 nguyên tử hydro được hình thành khi 2 electron của 2 nguyên tử hydro có spin ngược chiều nhau ghép đôi với nhau.

Khi đó năng lượng của phân tử hydro thấp hơn năng lượng của hai nguyên tử hydro cô lập và mức năng lượng của hai phân tử thấp nhất khi khoảng cách giữa 2 tâm của hai nguyên tử hydro là $0,74\text{\AA}$.

Khi hình thành liên kết mật độ mây electron ở khu vực không gian giữa hai hạt nhân tăng lên giống như hai đám mây xen phủ lên nhau, do đó mật độ điện tích âm của khu vực đó tăng lên, nên hút hai hạt nhân lại với nhau và liên kết chúng lại tức là xuất hiện liên kết giữa 2 nguyên tử hydro để tạo thành phân tử hydro (H_2).

Từ các kết quả này đã rút ra được luận điểm cơ bản của thuyết VB như sau:

Trong phân tử các electron vẫn chuyển động trên các AO.

Mỗi liên kết cộng hoá trị được tạo thành do sự ghép đôi 2 electron độc thân có spin trái dấu của 2 nguyên tử khác nhau tương tác với nhau, cặp electron này được xem như chung cho cả 2 nguyên tử.

Khi đó xảy ra sự xen phủ giữa 2 đám mây electron liên kết, sự xen phủ càng mạnh thì liên kết càng bền.

Liên kết được phân bố theo phương mà tại đó sự xen phủ lẫn nhau giữa các AO tham gia liên kết là lớn nhất, và như vậy sẽ có những phương được ưu tiên trong không gian phù hợp với cấu hình không gian của phân tử vì vậy liên kết cộng hoá trị có tính định hướng.

Liên kết cộng hoá trị có tính bão hoà nghĩa là mỗi liên kết chỉ đảm bảo bởi 2 electron và ở một nguyên tử tham gia liên kết chỉ có một số giới hạn các liên kết hoá trị.

Ví dụ:

N kết hợp với H tạo NH_3 , không tạo ra các phân tử NH_4 , NH_5

S liên kết với H tạo H_2S , không tạo ra các phân tử H_3S , H_4S

2.1.3. Các thuyết trong khuôn khổ thuyết VB

* Hoá trị của các nguyên tố theo VB. Thuyết spin về hoá trị

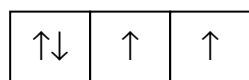
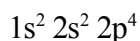
Nội dung:

Hoá trị cộng hoá trị của một nguyên tố được xác định bằng số electron độc thân của nguyên tử của nguyên tố đó ở trạng thái đang xét.

Ví dụ: Na ($Z = 11$) có cấu hình electron: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

có 1 electron độc thân ở phân lớp $3s \Rightarrow$ có hoá trị 1.

O ($Z = 8$) có cấu hình electron:

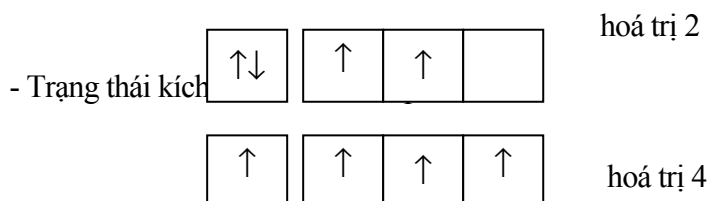


Ở phân lớp $2p$ có 3AO chứa 4 electron trong đó có 2 electron độc thân nên oxi có hoá trị 2.

Trong quá trình phản ứng khi được cung cấp năng lượng đủ lớn một số electron đã ghép đôi có thể bị kích thích để nhảy ra các AO còn trống ở các phân mức năng lượng của nó đang tồn tại để trở thành độc thân làm cho số electron độc thân tăng lên nên làm tăng hoá trị của nguyên tố.

Ví dụ: C ($Z = 6$)

- Trạng thái cơ bản: $1s^2 2s^2 2p^2$



Tuy nhiên trong điều kiện thường của các phản ứng hoá học thường không đủ năng lượng để cho các electron ở các lớp bên trong nhảy ra các lớp có mức năng lượng cao hơn, do đó sự kích thích chỉ được thực hiện giữa các phân lớp có mức năng lượng bằng nhau (trong cùng một lớp).

Nhận xét:

Thuyết hoá trị spin giúp ta giải thích được hoá trị của nhiều nguyên tố. Tuy vậy nó cũng gặp hạn chế nhưng không giải thích được sự hình thành liên kết trong các ion phân tử và từ tính của một số chất, không giải thích được độ bền của các phân tử ...

* Thuyết lai hoá orbital

Khái niệm lai hoá được Pauling đưa ra trong khuôn khổ thuyết VB để giải thích sự hình thành liên kết trong phân tử CH_4 , BeF_2 ... và các hợp chất tương tự.

Theo Pauling khi tham gia liên kết các AO hoá trị của các nguyên tử không tham gia đồng thời bằng cách trộn lẫn với nhau trước khi đi vào liên kết. Hay nói cách khác là các AO tổ hợp với nhau thành các tổ hợp tốt nhất để tạo liên kết bền nhất. Các tổ hợp đó là các hàm sóng tương đương nhau, có năng lượng và hình dạng giống nhau và được định hướng rõ rệt trong không gian.

Vậy "Sự lai hoá orbital là sự tổ hợp các AO nguyên tử trong một nguyên tử để tạo thành các AO lai hoá giống nhau về năng lượng, hình dạng và định hướng rõ rệt trong không gian".

Điều kiện để các AO lai hoá bền là:

- Năng lượng của các AO tham gia lai hoá phải xấp xỉ nhau
- Năng lượng của các AO tham gia lai hoá thấp
- Độ xen phủ các AO lai hoá với các AO của các nguyên tử khác tham gia liên kết phải lớn.

Các kiểu lai hoá giữa các AO ns và np

- Lai hoá sp : đó là sự tổ hợp giữa một AOs và một AOp thuộc cùng một lớp nguyên tử, tạo thành 2 orbital lai hoá có năng lượng tương đương và hình dạng giống nhau, trục đối xứng của 2 AO lai hoá này tạo với nhau một góc 180° .

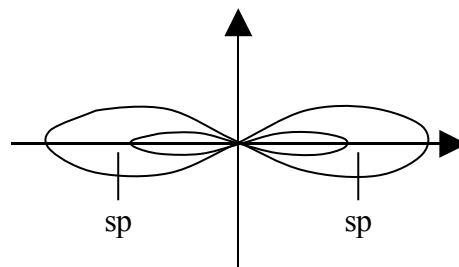
Trường hợp lai hoá này thường xảy ra trong nguyên tử khi tạo thành các hợp chất có dạng đường thẳng như BeF_2 , BeH_2 , BeCl_2 , CO_2 , C_2H_2 ...

Ví dụ:

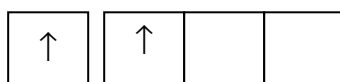
Xét sự tạo thành liên kết trong phân tử BeF_2

Be ($Z = 4$): $1s^2 2s^2$

Trạng thái cơ bản

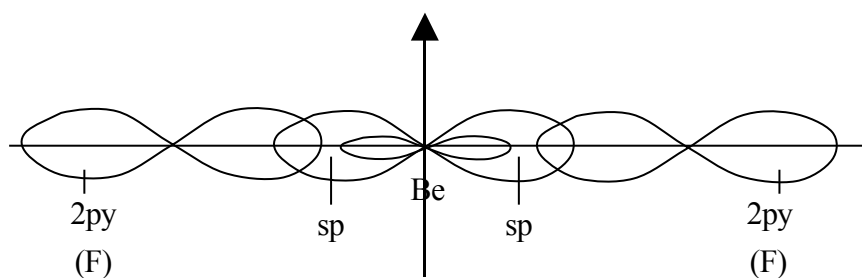
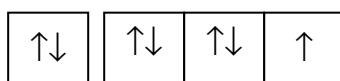


Trạng thái kích thích



Hai AO lai hoá sp tạo thành của Be sẽ xen phủ với 2 AO hoá trị của 2 nguyên tử F ($2p_y$) để tạo thành 2 liên kết Be - F với góc liên kết $\text{FBeF} = 180^\circ$.

F:



- Lai hoá sp^2 (Lai hoá tam giác):

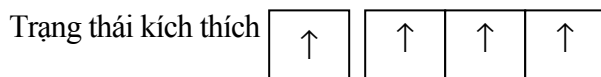
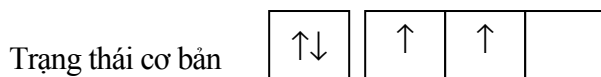
Là sự lai hoá giữa một AO s với 2 AO p tạo ra 3AO lai hoá sp^2 nằm trong cùng một mặt phẳng, trục đối xứng của chúng tạo với nhau một góc là 120° hướng về 3 đỉnh của một tam giác đều.

Lai hoá sp^2 được dùng để giải thích cấu trúc hình học của các phân tử BH_3 , BF_3 , BCl_3 , SO_2 , SO_3 và giải thích liên kết đôi của các nguyên tử C trong các hợp chất hữu cơ.

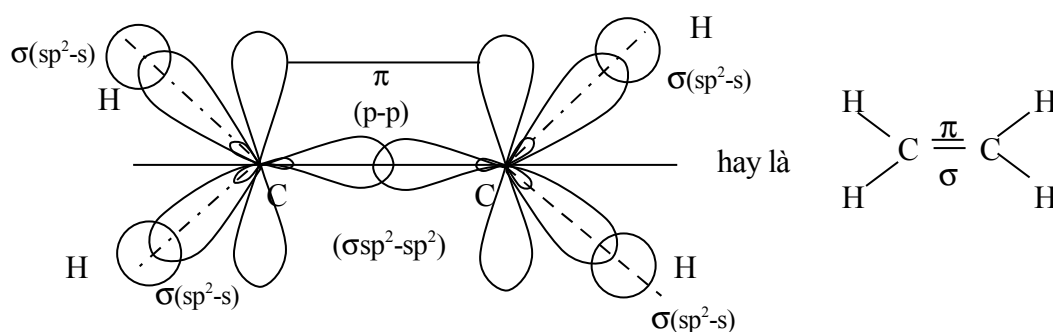
Ví dụ:

Xét sự tạo thành liên kết trong phân tử C_2H_4

C ($Z = 6$)

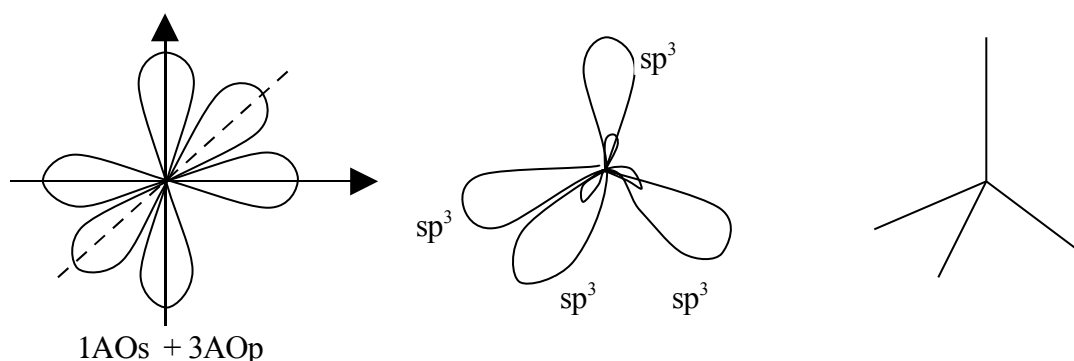


Mỗi nguyên tử C thực hiện lai hoá sp^2 tạo 3 AO lai hoá sp^2 . Giữa 2 nguyên tử C liên kết với nhau bằng sự xen phủ của 2 AO lai hoá sp^2 tạo ra liên kết σ C-C, sau đó một AO sp^2 của mỗi nguyên tử C sẽ tạo 2 liên kết σ C-H với các AO 1s của 2 nguyên tử hydro dọc theo trục liên kết tạo ra bộ khung của phân tử. Ở mỗi nguyên tử C còn lại 1 orbital p chưa lai hoá (có chứa 1 electron độc thân). Vì vậy tạo được một liên kết π với nhau theo phương vuông góc với trục liên kết có góc hoá trị là 120° .



- Lai hoá sp^3 (lai hoá tứ diện)

Đó là sự lai hoá giữa một AO s và 3 AO p tạo ra 4 AO lai hoá sp^3 hoàn toàn giống nhau tạo thành phân tử có cấu trúc tứ diện hoặc gần tứ diện như CH_4 , CCl_4 , $SiCl_4$, H_2O , NH_3 ... với góc hoá trị là $109^\circ 28'$ hoặc gần với góc đó.

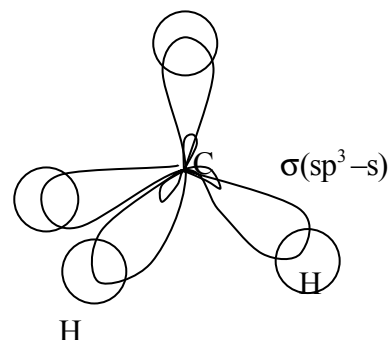
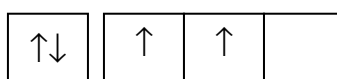


Ví dụ:

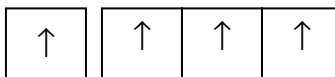
xét sự tạo thành liên kết trong phân tử CH_4

C ($Z = 6$)

Trạng thái cơ bản



Trạng thái kích thích



Trong phân tử CH_4 , nguyên tử C liên kết với 4 nguyên tử H bằng sự xen phủ giữa 4 AO lai hoá sp^3 của C với các AO 1s của hydro tạo ra các liên kết σ (C-H), phân tử CH_4 có dạng tứ diện đều với tâm là C và 4 nguyên tử H ở 4 đỉnh, góc liên kết H-C-H = $109^\circ 28'$.

2.2. Thuyết orbital phân tử (MO)

Thuyết MO được xây dựng hơi muộn hơn thuyết VB bởi các nhà bác học Mucliken, Hund, Cenard - Jones.

2.2.1. Luận điểm cơ bản của thuyết MO

- Trong phân tử các electron chuyển động trên các hàm sóng chung của phân tử gọi là các MO.

- Các MO được thành lập từ sự tổ hợp các AO của hai nguyên tử trong phân tử:

$$\psi_{MO} = \sum_{i=1}^n C_i \varphi_i$$

Với

φ_i : các AO nguyên tử

C_i : là hằng số nói lên sự đóng góp của hàm φ_i vào ψ_{MO}

- Các AO tham gia tổ hợp phải phù hợp nhau về mặt tính đối xứng và có mức năng lượng xấp xỉ nhau, khi tham gia tổ hợp chúng phải xen phủ nhau rõ rệt.

- Số MO thu được bằng số AO tham gia tổ hợp các MO thu được sắp xếp theo thứ tự tăng dần mức năng lượng.

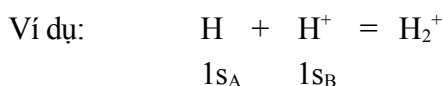
- Từ đó ta xây dựng được giản đồ mức năng lượng và viết được cấu hình electron của phân tử.

Như vậy theo thuyết này, bài toán phân tử quy về việc xác định các MO và các mức năng lượng tương ứng của chúng.

2.2.2. Bài toán ion phân tử H_2^+

Ion phân tử H_2^+ là đối tượng nghiên cứu cơ bản và đơn giản nhất của thuyết MO.

Vì hai nguyên tử trong phân tử giống nhau nên các AO hoá trị của chúng đều giống nhau, nghĩa là chúng có cùng tính chất đối xứng. Trong trường hợp này sự tổ hợp n AO sẽ cho ra n/2 MO liên kết có năng lượng thấp hơn, và n/2 MO phản liên kết có năng lượng cao hơn này lượng của các AO nguyên tử trong tổ hợp.



$$\psi_{MO} = C_1 \varphi_{1s_A} + C_2 \varphi_{1s_B}$$

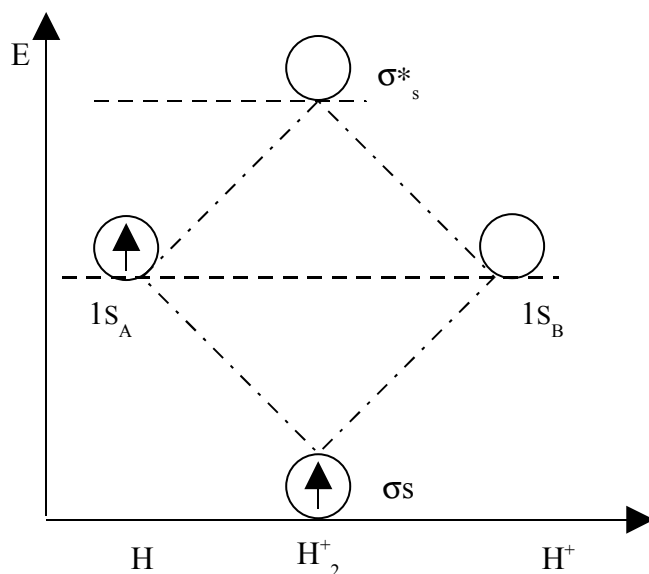
Giải phương trình Schrodinger đối với hàm này người ta đã tìm được hai nghiệm là:

+ $\Psi_{MO}^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1s_A} - \varphi_{1s_B})$ là MO phản liên kết σ_s ứng với năng lượng cao hơn (có mật độ electron ở khoảng giữa 2 hạt nhân nhỏ).

$\Psi_{MO}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{1sA} - \varphi_{1sB})$ là MO liên kết σ s ứng với năng lượng thấp hơn khi ở trạng thái nguyên tử (có sự tập trung mật độ e ở khoảng giữa 2 hạt nhân cao).

Sự tổ hợp các AO tạo thành các MO thường được biểu diễn lên giản đồ gọi là giản đồ năng lượng các MO.

σ s là MO liên kết, σ_s^* là MO phản liên kết, chữ σ nghĩa là liên kết H - H⁺ là liên kết σ , chữ s nghĩa là liên kết được tạo thành từ các AOs. Ta có giản đồ mức năng lượng theo thuyết MO của ion phân tử H₂⁺ như sau:



Ta thấy trên giản đồ khi tạo thành phân tử H₂⁺ năng lượng của hệ có giảm hơn năng lượng của các nguyên tử và ion riêng lẻ nghĩa là hệ H₂⁺ bền hơn hệ H và H⁺ riêng lẻ.

Từ đó ta có thể viết được cấu hình của H₂⁺ là σ_s^1 .

Bậc liên kết theo phương pháp MO:

Theo phương pháp này bậc liên kết đối với phân tử 2 nguyên tử được tính theo công thức:

$$N = \frac{(n - n^*)}{2}$$

Với n : tổng số các electron trên các MO liên kết

n^* : tổng số các electron trên các MO phản liên kết

Nếu $N = 0$ thì liên kết không tồn tại nghĩa là không có phản ứng đó.

Ví dụ: He₂ cho He ($Z = 2$):

Phân tử He₂ có 4e⁻

$$N = \frac{(2 - 2)}{2} = 0$$

Do đó không tồn tại phân tử He (nên các phân tử khí hiếm là phân tử đơn nguyên tử).

- Trong phân tử O₂ có bậc liên kết là $N = \frac{8 - 4}{2} = 2$ (phù hợp với thực nghiệm)

- Trong ion phân tử H₂⁺

$$N = \frac{1-0}{2} = \frac{1}{2} \text{ (phân tử H}_2^+ \text{ có tồn tại)}$$

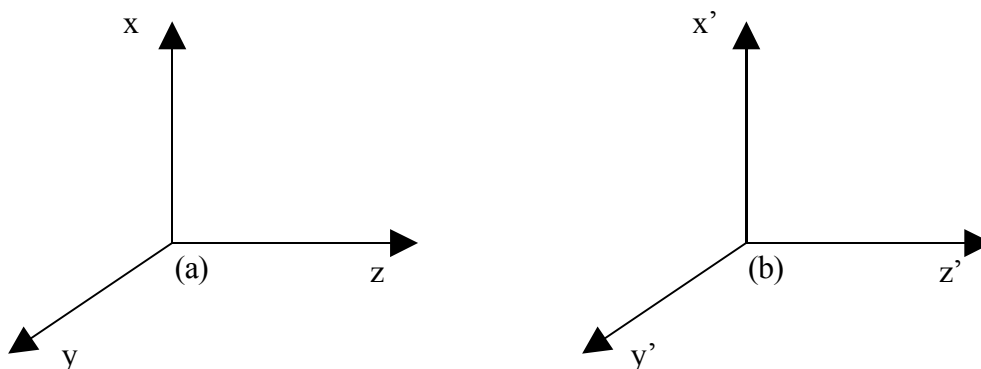
Bậc liên kết càng lớn thì liên kết càng bền

2.2.3. Thuyết MO và phân tử hai nguyên tử thuộc chu kỳ 2 (phân tử hai nguyên tử đồng hạch dạng A_2). Đối với nguyên tử chu kỳ 2, có các AO hoá trị là ns và np.

- Lập các MO:

Các MO được xây dựng bằng sự tổ hợp các AO hoá trị, các MO được chia thành dạng σ và π tùy theo tính đối xứng của chúng.

Ta chỉ cần xét các AO hoá trị 2s, 2px, 2py vì mọi AO đều có sự định hướng rõ rệt trong không gian, nên ta chọn một hệ toạ độ thống nhất cho các phân tử loại A_2 với trục z trùng với trục của phân tử.



Tổ hợp 2 AO 2s của 2 nguyên tử tạo 2 MO σ_s và σ_s^* .

Tổ hợp 2AO 2pz tạo 2 MO σ_z và σ_z^* (có đối xứng trục trùng với trục của phân tử).

Tổ hợp 2AO 2px và 2px' tạo các MO π_x và π_x^* .

Tổ hợp 2AO 2py và 2p'y tạo các MO π_y và π_y^*

(có trục đối xứng song song với nhau và vuông góc với trục nối giữa 2 hạt nhân).

Các MO π_x và π_y , π_x^* và π_y^* từng đôi một chỉ khác nhau về hướng trong không gian nên từng đôi một chúng có cùng mức năng lượng ($\pi_x = \pi_y$ và $\pi_x^* = \pi_y^*$).

- Giảm đồ các MO:

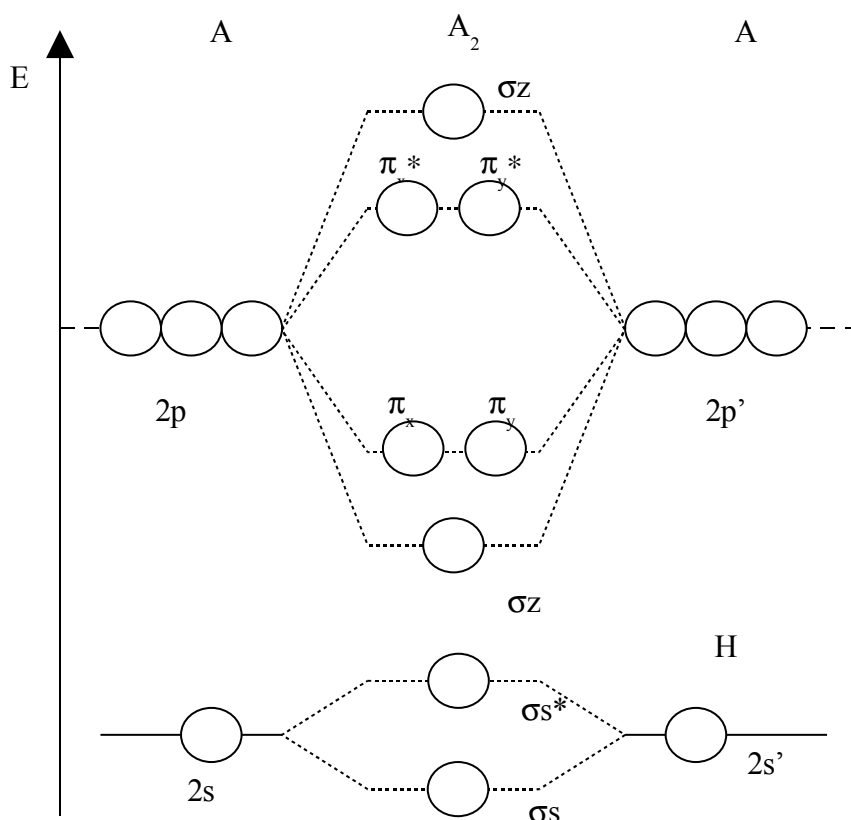
Từ 8 AO (2s', 2px', 2py', 2pz') và (2s, 2px, 2py, 2pz) của 2 nguyên tử người ta đã xây dựng được 8 MO gồm 4MO liên kết và 4MO phản liên kết. Ta có 2 giản đồ.

Giản đồ 1:

Thứ tự mức năng lượng của phân tử A_2 các nguyên tử cuối chu kỳ 2 (O_2 , F_2 , Ne_2) như sau:

$\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_z < (\pi_x = \pi_y) < (\pi_x^* = \pi_y^*) < \sigma_z^*$ tương ứng với giản đồ 1:

Giản đồ 1:



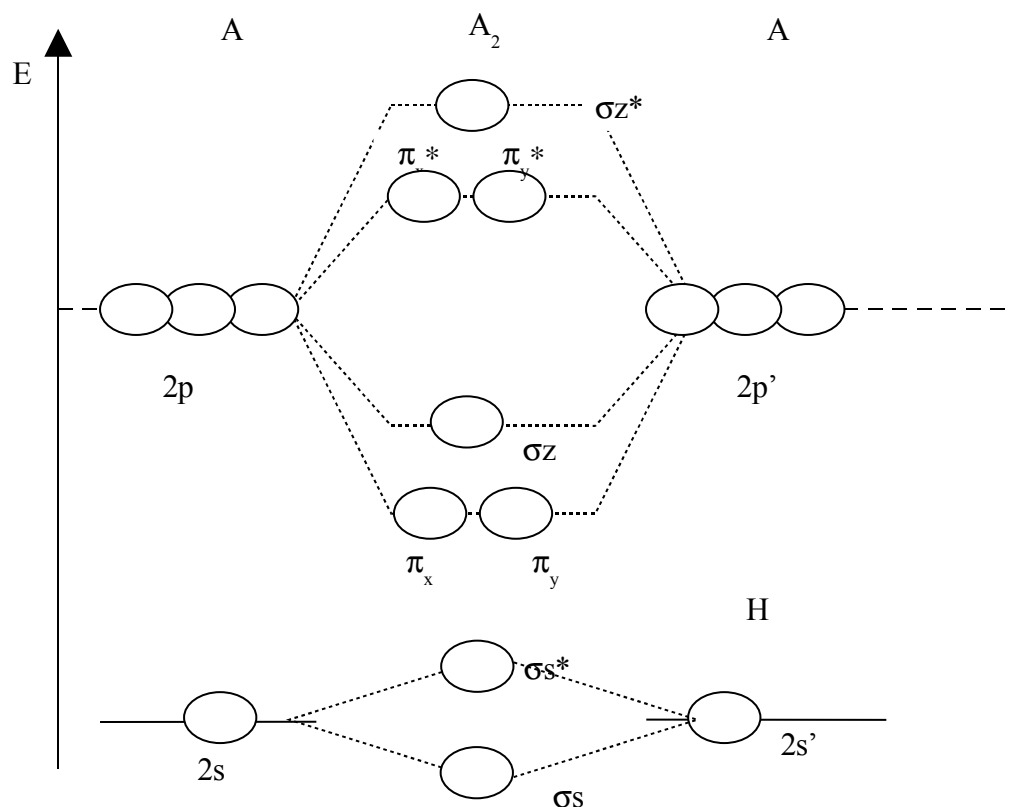
Giản đồ 2:

Đối với các nguyên tố đầu chu kỳ (từ Li đến N) do sự chênh lệch năng lượng của các AO 2s và 2p không lớn lắm nên có sự xen phủ giữa AO 2s và 2p_z làm cho MO σ_z và σ_z^* trở nên kém bền hơn do đó năng lượng của σ_z lớn hơn năng lượng của MO π_x , π_y : do đó thứ tự mức năng lượng của các phân tử A_2 của nguyên tố này như sau:

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

Từ đó ta có giản đồ 2 của các phân tử này

Giản đồ 2



* Tính chất từ của phân tử

Về mặt từ tính người ta phân biệt chất thuận từ và chất nghịch từ.

- Những chất có chứa electron độc thân trong phân tử thường bị từ trường hút gọi là các chất thuận từ.

- Những chất mà trong phân tử tất cả các electron đã ghép đôi bị từ trường đẩy gọi là chất nghịch từ.

Từ cấu hình electron của phân tử ta có thể dự đoán tính chất từ của chúng.

Áp dụng thuyết MO cho các phân tử A_2 thuộc chu kỳ 2.

Ví dụ 1:

Phân tử Li_2 : (với Li ($Z = 3$))

Li: $1s^2 2s^1 \Rightarrow$ 2 nguyên tử Li có $6e^- \Rightarrow 2e^-$ ở phân lớp 2s.

Cấu hình phân tử Li_2 : σ_s^2

$$N = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

Không có electron độc thân nên phân tử nghịch từ.

Ví dụ 2:

O_2 cho O ($Z = 8$)

Mỗi nguyên tử O có 6e ở lớp thứ 2, 2 nguyên tử có $12e^-$ sắp xếp vào các mức năng lượng như sau:

$$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 (\pi_x^2 = \pi_y^2) (\pi_x^{*1} \pi_y^{*1})$$

$$N = \frac{8 - 4}{2} = 2$$

Phân tử có $2e^-$ độc thân nên có tính thuận từ

Ví dụ 3:

Phân tử Ne_2 cho Ne ($Z=10$)

Mỗi nguyên tử Ne có 10 electron, 2 nguyên tử Ne có 20 electron, vậy có 16 electron sắp xếp như sau:

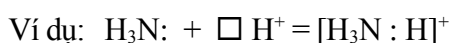
$$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 (\pi_x^2 = \pi_y^2) (\pi_x^{*2} \pi_y^{*2})$$

$$N = \frac{8 - 8}{2} = 0$$

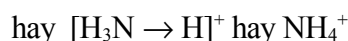
Vì vậy phân tử Ne_2 không tồn tại

3. Liên kết phối trí

Là liên kết cộng hoá trị mà cặp electron dùng chung chỉ do một nguyên tử đưa ra, nguyên tử này gọi là nguyên tử cho. Ở đây có sự chuyển cặp electron tự do của nguyên tử cho và orbital trống của nguyên tử nhận. Liên kết phối trí được ký hiệu bằng một mũi tên hướng từ nguyên tử cho sang nguyên tử nhận.



1s



Trong thực tế, không thể phân biệt liên kết phối trí và liên kết cộng hoá trị thông thường. Ví dụ: trong NH_4^+ , bốn liên kết của N với H hoàn toàn giống nhau về độ dài liên kết và năng lượng liên kết. Liên kết phối trí thường gặp trong các phức chất.

IV. Tương tác giữa các phân tử

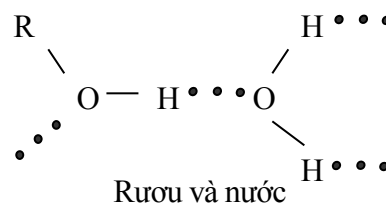
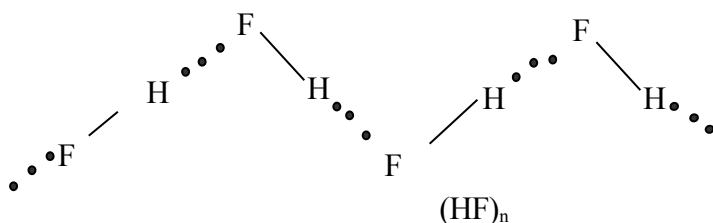
Ngoài các liên kết chính đã xét như liên kết ion, liên kết cộng hoá trị còn có các tương tác giữa các phân tử như liên kết hydro, lực Vanderwaals.

1. Liên kết hydro

Nguyên tử hydro ngoài khả năng tham gia liên kết cộng hoá trị thông thường, còn có khả năng tạo một mối liên kết thứ hai với một nguyên tử khác có độ âm điện lớn và kích thước nhỏ. Mối liên kết thứ hai này kém bền hơn nhiều so với liên kết cộng hoá trị thông thường và được gọi là liên kết hydro, ký hiệu bằng dấu ba chấm (...)

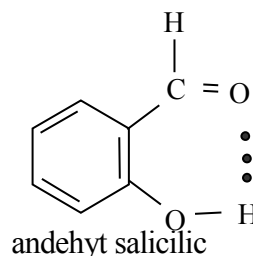
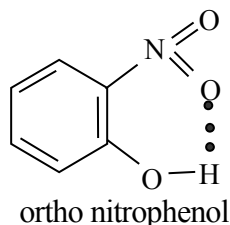
Ví dụ:

- Liên kết hydro liên phân tử



Trong phân tử HF, nguyên tử H sau khi liên kết với nguyên tử F bằng một liên kết cộng hoá trị còn hình thành một liên kết thứ hai (liên kết hydro) với nguyên tử F của phân tử HF khác tạo nên phân tử liên hợp (HF)_n.

- Liên kết hydro nội phân tử



* Nguyên nhân xuất hiện liên kết hydro

Do đặc điểm cấu tạo nguyên tử của hydro là chỉ có một electron duy nhất nên khi nguyên tử hydro liên kết cộng hoá trị với một nguyên tử của nguyên tố có độ âm điện lớn thì mây electron của hydro bị hút lệch mạnh về phía nguyên tử đó và làm nguyên tử hydro bị biến thành hạt tích điện dương mặc khác còn do kích thước của hydro rất nhỏ nên ion hydro dễ dàng tiến gần đến các nguyên tử hay ion khác, thậm chí thâm nhập vào lớp vỏ electron của các nguyên tử hay ion khác để hình thành nên mỗi liên kết hydro.

Năng lượng của liên kết hydro rất bé (khoảng 2 - 10 kcal/mol) nên liên kết hydro kém bền hơn liên kết hoá học thông thường (khoảng hàng trăm kcal/mol).

* Ảnh hưởng của liên kết hydro đến tính chất của các chất

- Làm tăng nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi của các chất do liên kết hydro tạo nên lực hút giữa các phân tử, gây nên sự trùng hợp phân tử làm phân tử lượng trung bình của các chất tăng nên nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của các chất tăng.

Ví dụ:

Chất	M	T ⁰ _{nc} (°C)	T ⁰ _s (°C)
HF	20	-83	19,5
HCl	36,5	-112	-84,9

Làm giảm độ điện li, giảm tính axit của các chất.

Ví dụ:

Trong dãy HX các axit HCl, HBr, HI là các axit mạnh nhưng do trong các phân tử HF có liên kết hydro liên phân tử nên HF là chất điện li yếu và có tính axit trung bình.

- Làm tăng độ tan của các chất: liên kết hydro giữa các phân tử chất tan và dung môi làm độ tan của các chất tăng do dễ hình thành solvat.

Ví dụ: Giữa rượu và nước có liên kết hydro nên rượu tan vô hạn trong nước, trong khi ête (ROR) không tan trong nước do giữa ête và nước không có liên kết hidro. Sự hình thành liên kết hydro liên phân tử cho phép giải thích tính dễ hoà tan của các hợp chất có nhóm phân cực trong những dung môi phân cực như nước, rượu ...

Ngoài ra liên kết hydro liên phân tử còn làm giảm tính bazơ của các chất và gây nên sự biến đổi bất thường về khối lượng riêng.

* Liên kết hydro môi phân tử làm thu gọn các phân tử lại đồng thời làm giảm khả năng tạo liên kết hydro giữa chất với dung môi do đó làm giảm nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và độ tan của các chất, liên kết này còn làm giảm tính axit của các chất.

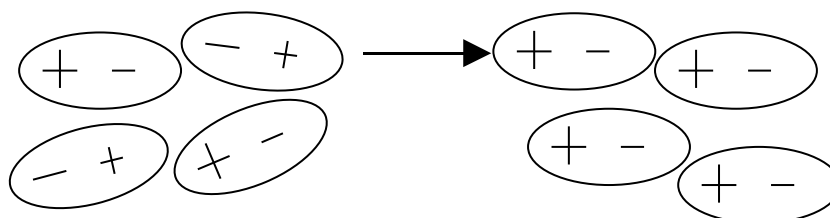
2. Lực Vanderwaals

Là lực tương tác giữa các phân tử, nó có bản chất tĩnh điện. Lực Vanderwaals càng lớn thì mômen lưỡng cực của phân tử, kích thước và khối lượng của phân tử càng lớn. Lực vanderwaals bé hơn với năng lượng của liên kết ion và liên kết cộng hoá trị nên nó chỉ có ảnh hưởng chủ yếu đến một số tính chất lý học của các chất.

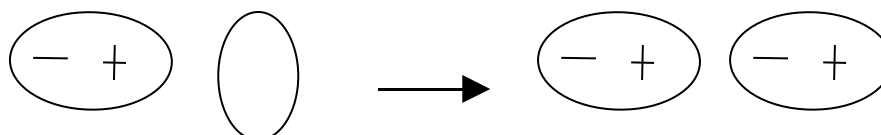
Ví dụ: Theo dãy F_2, Cl_2, Br_2, I_2 thì kích thước và khối lượng tăng từ đầu đến cuối dãy nên lực vanderwaals tăng dần do đó nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của các chất này tăng dần.

Lực Vardenwaals bao gồm các thành phần sau:

* Lực định hướng: khi các phân tử phân cực ở gần nhau chúng tương tác với nhau bằng lực tĩnh điện làm cho các phân tử xoay hướng để sắp xếp một cách có trật tự nhằm làm giảm năng lượng của hệ.



* Lực cảm ứng: các phân tử phân cực tương tác với các phân tử không phân cực làm xuất hiện lưỡng cực giữa chúng.



* Lực khuếch tán: các phân tử không phân cực ở gần nhau do chuyển động của các electron làm cho mật độ electron luôn luôn biến đổi nên làm dịch chuyển trọng tâm điện tích dương và âm nên làm xuất hiện các lưỡng cực tạm thời và chúng hút nhau bằng lực hút tĩnh điện.



Lực Vanderwaals gồm $E = E_1 + E_2 + E_3$

Lực Vanderwaals tuy nhỏ nhưng cũng làm cho các phân tử này buộc nhau nên thường ảnh hưởng đến tính chất vật lý của các chất như nhau, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi ...

V. Sơ lược về trạng thái tập hợp của các chất

Các chất tồn tại ở ba trạng thái: rắn, lỏng, khí

1. Trạng thái khí

Đặc trưng bởi khoảng cách giữa các phân tử lớn, các phân tử ở xa nhau, chúng chuyển động tự do hỗn loạn theo đủ mọi phương và có thể nén chúng để đưa các phân tử này lại gần nhau. Vì vậy các chất khí có thể dẫn nổ và cũng có thể bị nén nên chúng gây ra áp suất lên bình vật chứa. Trạng thái và tính chất vật lý của các chất khí tuân theo các định luật riêng về chất khí.

2. Trạng thái lỏng

Đặc trưng bởi khoảng cách giữa các phân tử nhỏ hơn, các phân tử có thể chuyển động tự do nhưng không thể nén ép cơ học để giảm thể tích của chúng. Trạng thái lỏng linh động, không có hình dạng riêng, dưới tác dụng của nhiệt, các phân tử chất lỏng có thể rời khỏi trạng thái lỏng và chuyển thành hơi (gọi là sự bay hơi). Ngược lại cũng bằng tác dụng đó có thể cố định các phân tử và chuyển chất lỏng thành trạng thái rắn.

3. Trạng thái rắn

Ngay ở điều kiện thường nhiều chất tồn tại ở trạng thái rắn. Đặc trưng của trạng thái này là các phân tử ở gần nhau đến mức không thể chuyển động tự do, chúng chỉ dao động quanh một vị trí cân bằng nào đó vì vậy chất rắn có khả năng giữ được hình dạng của nó. Về mặt cấu trúc chất rắn gồm 2 dạng là chất rắn tinh thể và chất rắn vô định hình.

* Chất rắn tinh thể: trong tinh thể các hạt (nguyên tử, phân tử, ion, nhóm nguyên tử ...) được sắp xếp theo một trật tự hoàn toàn xác định, chúng hầu như không chuyển dịch tịnh tiến mà chỉ dao động chung quanh vị trí cân bằng. Chất rắn tinh thể có nhiệt độ nóng chảy xác định.

* Chất rắn vô định hình: là chất rắn mà phân tử sắp xếp hỗn độn gần với trạng thái lỏng, tuy vậy nó cũng khác với trạng thái lỏng là hạt của chất vô định hình không có chuyển động tịnh tiến và chuyển động quay.

Chất vô định hình không có nhiệt độ nóng chảy xác định khi bị đun nóng nó mềm ra, nhão dần rồi hoá lỏng, dưới tác dụng của các lực bên ngoài chất vô định hình có thể bị biến dạng.

Ví dụ: Các chất rắn vô định hình như thủy tinh, cao su ...

CHƯƠNG IV

NHIỆT ĐỘNG HỌC HOÁ HỌC

Nhiệt động học hóa học nghiên cứu các quy luật chuyển biến giữa hóa năng và các dạng năng lượng khác, các điều kiện bền vững của hệ hóa học và những quy luật thay đổi của chúng để hệ đạt được trạng thái cân bằng, từ đó có thể điều khiển quá trình hóa học theo ý muốn.

I. Một số khái niệm cơ bản

1. Hệ nhiệt động

Hệ nhiệt động là một vật thể hay một nhóm vật thể mà ta khảo sát, cách biệt với môi trường xung quanh bằng bề mặt thực sự hay tưởng tượng.

Trong một hệ xác định, người ta thường xét đến hai yếu tố: lượng vật chất và các dạng năng lượng dự trữ trong lượng vật chất đó.

Người ta phân biệt:

1.1. Hệ hở (hay hệ mở)

Hệ mở là hệ có thể trao đổi chất và năng lượng với môi trường xung quanh.

1.2. Hệ kín (hay hệ đóng)

Hệ kín là hệ không trao đổi chất mà chỉ có sự trao đổi năng lượng với môi trường xung quanh.

1.3. Hệ cô lập

Hệ cô lập là hệ không trao đổi cả chất và năng lượng với môi trường xung quanh.

1.4. Hệ đồng nhất

Hệ đồng nhất là hệ mà các tính chất cần xem xét đều giống nhau với môi trường xung quanh.

1.5. Hệ dị thể

Hệ dị thể là hệ trong đó tồn tại bề mặt phân chia giữa các phần trong hệ.

1.6. Hệ đồng thể

Hệ đồng thể là hệ trong đó không tồn tại bề mặt phân chia giữa các phần tử có trong hệ.

2. Cấu tử

Mỗi phần tử tồn tại trong hệ, đồng nhất về phương diện hoá học, có thể tách ra khỏi hệ và tồn tại ngoài hệ gọi là một cấu tử.

Ví dụ: dung dịch nước muối có hai cấu tử

3. Pha (tướng)

Tập hợp tất cả những phần đồng thể của hệ, giống nhau về thành phần hoá học và tất cả các tính chất nhiệt động, ngăn cách với những phần khác nhau bằng những bề mặt phân chia gọi là pha (hay tướng) của hệ.

Hệ đồng thể bao giờ cũng có một pha, còn hệ dị thể có nhiều pha.

4. Trạng thái

Trạng thái của một hệ là toàn bộ những tính chất lý hoá của hệ. Trạng thái của hệ được đặc trưng bằng các thông số trạng thái P, V, T, n. Các thông số này liên hệ với nhau bằng công thức $PV = nRT$.

Các thông số trạng thái được chia thành hai loại

- Thông số trạng thái khuếch độ: tỷ lệ với lượng chất - Ví dụ: thể tích, khối lượng.
- Thông số trạng thái cường độ: không tỷ lệ với lượng chất.

Ví dụ: nhiệt độ, áp suất, nồng độ

5. Hàm trạng thái

Một đại lượng được gọi là hàm trạng thái của hệ nếu biến thiên của đại lượng đó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ, không phụ thuộc vào cách tiến hành.

Ngược lại, nếu sự biến đổi của thông số còn phụ thuộc vào cả cách tiến hành quá trình thì không được gọi là hàm trạng thái (đôi khi gọi là hàm quá trình).

Ví dụ: Năng lượng là một hàm trạng thái, nhưng nhiệt và công không phải là hàm trạng thái.

6. Quá trình

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

Nếu sau một số biến đổi, hệ trở về trạng thái đầu thì quá trình được gọi là vòng (hay chu trình), ngược lại là quá trình mở.

- Quá trình xảy ra ở nhiệt độ không đổi ($T = \text{const}$) được gọi là quá trình đẳng nhiệt
- Quá trình xảy ra ở áp suất không đổi ($p = \text{const}$) là quá trình đẳng áp
- Quá trình xảy ra ở thể tích không đổi ($V = \text{const}$) là quá trình đẳng tích.
- Nếu quá trình không trao đổi nhiệt với môi trường, nhưng có thể trao đổi công (khi dẫn nở) được gọi là quá trình đoạn nhiệt.

7. Quá trình tự diễn biến và quá trình không tự diễn biến

- Quá trình tự diễn biến là quá trình thực hiện trong hệ không cần có sự can thiệp từ bên ngoài, nghĩa là không cần tiêu thụ công từ bên ngoài, trái lại khi kết thúc có thể sinh ra công.

- Quá trình không tự diễn biến là quá trình không thực hiện được nếu như không có sự can thiệp từ bên ngoài, nghĩa là phải tiêu tốn công.

8. Quá trình thuận nghịch và quá trình không thuận nghịch

- Quá trình $1 \rightarrow 2$ được gọi là thuận nghịch nếu như có thể thực hiện được quá trình ngược $2 \rightarrow 1$ đi qua đúng với mọi trạng thái trung gian như lần đi thuận, sao cho khi hệ trở về trạng thái đầu thì không còn tồn tại một biến đổi nào trong chính hệ cũng như môi trường.

- Quá trình xảy ra không có khả năng trở lại trạng thái ban đầu gọi là quá trình bất thuận nghịch.

Với quá trình bất thuận nghịch, công và nhiệt sinh ra nhỏ hơn quá trình thuận nghịch:

$$q_{tn} > q_{btn} \quad ; \quad A_m > A_{bn}$$

9. Năng lượng

Năng lượng là thước đo vận động của chất. Có hai cách chuyển năng lượng:

- Nếu sự chuyển năng lượng có liên quan đến sự di chuyển một hệ cơ học thì sự chuyển năng lượng được thực hiện dưới dạng công. Kí hiệu A .

- Nếu sự chuyển năng lượng có liên quan đến việc tăng tốc độ chuyển động của phân tử ở vật nhận năng lượng thì sự chuyển năng lượng được thực hiện dưới dạng nhiệt. Kí hiệu q .

q, A là hàm quá trình, có đạo hàm riêng là $\delta q, \delta A$.

II. Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học

1. Nội năng của hệ (U)

Là tổng năng lượng dự trữ của hệ bao gồm năng lượng của mọi dạng chuyển động và tương tác của lượng vật chất có trong hệ như năng lượng chuyển động tịnh tiến, chuyển động quay của phân tử, năng lượng dao động của nguyên tử, phân tử, năng lượng chuyển động của e trong nguyên tử và phân tử, năng lượng liên kết hoá học, năng lượng hạt nhân.

Việc tính giá trị tuyệt đối của nội năng trong hệ rất khó khăn nhưng biến thiên của nó có thể xác định được và có nhiều ích lợi hơn.

Nội năng là hàm trạng thái (phụ thuộc trạng thái đầu và cuối), vi phân dU của nó là vi phân toàn phần.

2. Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học

Là tiên đề rút ra từ những kinh nghiệm thực tiễn của con người.

2.1. Nội dung

Nguyên lý này có thể phát biểu theo nhiều cách

Cách 1: Năng lượng không thể tự sinh ra cũng không tự mất đi, nó chuyển từ dạng này sang dạng khác theo những tỷ lệ tương đương nghiêm ngặt.

Cách 2: Không thể có động cơ vĩnh cửu loại một, là động cơ có khả năng liên tục sinh công mà không cần cung cấp năng lượng tương đương.

Cách 3: Nội năng của một hệ cô lập được bảo toàn

2.2. Biểu thức toán học của nguyên lý I

Theo nguyên lý I, khi cung cấp một lượng nhiệt Q để hệ chuyển từ trạng thái một sang trạng thái hai thì lượng nhiệt này biến đổi nội năng của hệ từ U_1 sang U_2 và hoàn thành một công A chống lại các lực bên ngoài.

$$q = A + \Delta U$$

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$A = A_{\text{dẫn nờ}} + A'$$

$A_{\text{dẫn nờ}}$: Công chống lại áp suất môi trường

A' : Công chống lại các lực khác tác dụng lên hệ

- Nếu viết dưới dạng vi phân, ta có:

$$\delta q = dU + \delta A$$

Sau đây ta xét khả năng sinh công của hệ:

- Trong hệ cô lập, hệ không nhận nhiệt ($q = 0$), không sinh công ($A = 0$) thì $\Delta U = 0$.
Vậy trong hệ cô lập, nội năng của hệ được bảo toàn

- Trong trường hợp hệ không nhận nhiệt ($q = 0$) lại sinh công ($A > 0$), khi đó ta có:

$$A + \Delta U = 0 \Rightarrow A = -\Delta U > 0.$$

Nghĩa là:

$$(U_2 - U_1) > 0 \rightarrow U_1 > U_2: \text{nội năng của hệ phải giảm.}$$

- Trong các phản ứng hoá học, thông thường công A là công dẫn nờ, chống lại áp suất bên ngoài.

$$A = P (V_2 - V_1) = P\Delta V$$

Vậy trong quá trình đẳng tích:

$$\Delta V = 0 \rightarrow A = 0$$

Do đó: $q_v = \Delta U$

- Kết luận: nhiệt toả ra hay thu vào trong quá trình đẳng tích của phản ứng hoá học bằng biến thiên nội năng của hệ.

3. Entanpi (H)

Đa số các phản ứng hoá học xảy ra ở áp suất không đổi (ví dụ: áp suất khí quyển) thì biểu thức về lượng nhiệt mà hệ hấp phụ qp.

$$\begin{aligned} q_p &= \Delta U + P\Delta V = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Đặt: } H &= U + PV \quad \rightarrow q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \\ &\rightarrow \Delta H = \Delta U + P\Delta V \end{aligned}$$

Đại lượng H được gọi là entanpi của hệ. Do U, P, V là hàm trạng thái nên H cũng là hàm trạng thái, đặc trưng cho trạng thái của hệ.

- Kết luận: lượng nhiệt toả ra hay thu vào trong quá trình đẳng áp bằng biến thiên entanpi của hệ.

4. Quan hệ giữa ΔU và ΔH

Ta có:

$$q_v = \Delta U \text{ và } q_p = \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

- Đối với những quá trình hoá học chỉ có chất rắn và chất lỏng tham gia thì đại lượng ΔV có giá trị không đáng kể. Do đó khi quá trình được thực hiện ở áp suất thấp thì $P\Delta V$ rất nhỏ:

$$\Delta H \approx \Delta U$$

- Đối với những quá trình có chất phản ứng hay sản phẩm phản ứng ở thể khí thì ΔU và ΔH có thể khác nhau. Thật vậy, đối với khí gần lý tưởng ta có:

$$\begin{aligned} PV &= nRT \\ \rightarrow P\Delta V &= \Delta nRT \\ \Delta H &= \Delta U + \Delta nRT \end{aligned}$$

$$\text{Khi } \Delta n = 0 \Rightarrow \Delta U = \Delta H$$

$$\Delta n \neq 0 \Rightarrow \Delta U \neq \Delta H$$

III. Nhiệt hóa học

Nhiệt hoá học là một lĩnh vực của hoá học nghiên cứu về sự biến đổi nhiệt liên quan đến các phản ứng hoá học.

Trong phản ứng hoá học, vì tổng năng lượng của các chất tham gia và các chất tạo thành không bằng nhau, nghĩa là có sự biến đổi năng lượng. Sự biến đổi năng lượng (toả ra hay hấp thụ) được thể hiện dưới dạng nhiệt năng, quang năng hay điện năng, trong đó nhiệt năng đóng vai trò quan trọng nhất.

1. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hoá học là lượng nhiệt toả ra hay thu vào khi một mol chất tham gia vào phản ứng (hay một mol sản phẩm được tạo thành). Lượng nhiệt toả ra hay thu vào bằng sự tăng hay giảm entanpi của hệ.

- Đơn vị đo Kcal/mol KJ/mol
- Qui ước - Phản ứng tỏa nhiệt: $Q > 0$
- Phản ứng thu nhiệt: $Q < 0$

Dấu của nhiệt động học khác dấu của nhiệt hoá học.

* Chú ý:

Từ các biểu thức của nguyên lí I và quy ước trái dấu của nhiệt động học với nhiệt hoá học, ta có:

$$Q_p = -q_p = -\Delta H$$

$$Q_v = -q_v = -\Delta U$$

Vậy: những phản ứng tỏa nhiệt ra môi trường xung quanh nghĩa là làm nóng môi trường xung quanh gọi là phản ứng tỏa nhiệt. Trong trường hợp này hệ phản ứng mất nhiệt nên: $\Delta H < 0$.

Ví dụ: Các phản ứng đốt cháy

- Những phản ứng lấy nhiệt của môi trường xung quanh, nghĩa là làm lạnh môi trường xung quanh gọi là phản ứng thu nhiệt $\Delta H > 0$

Ví dụ: Phản ứng nhiệt phân CaCO_3

* Phương trình hoá học có kèm theo hiệu ứng nhiệt gọi là phương trình nhiệt hoá học.

Do hiệu ứng nhiệt phụ thuộc vào nhiệt độ nên để so sánh hiệu ứng nhiệt của các quá trình, người ta sử dụng đại lượng hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn ΔH^0 , đó là hiệu ứng nhiệt được xác định ở điều kiện chuẩn 25°C và 1atm .

Trong phương trình nhiệt hoá học thường ghi cả trạng thái của các chất trong phản ứng.

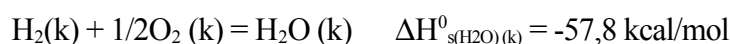
Ví dụ:



2. Sinh nhiệt (nhiệt tạo thành) (ΔH_s)

Sinh nhiệt hay nhiệt tạo thành của một hợp chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành một mol hợp chất đó từ các đơn chất ở điều kiện chuẩn.

Ví dụ:



* Chú ý: Sinh nhiệt của các đơn chất bền ở điều kiện chuẩn bằng 0

3. Thiêu nhiệt (nhiệt đốt cháy) (ΔH^0_c)

Thiêu nhiệt của một chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy một mol chất đó bằng oxi vừa đủ để tạo thành oxit bền ở điều kiện chuẩn.

Đối với các chất hữu cơ, thiêu nhiệt là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy hoàn toàn 1 mol chất đó thành CO_2 và hơi nước (hay nước lỏng) và các sản phẩm tương ứng khác.

Ví dụ:



* Chú ý:

Đối với các nguyên tố, thiêu nhiệt của một nguyên tố chính là sinh nhiệt của oxit bền của nó.

Ví dụ:



ΔH^0 - Sinh nhiệt của CO_2

- Thiêu nhiệt của C

4. Nhiệt phân huỷ (ΔH_{ph}^0)

Nhiệt phân huỷ của một hợp chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng phân huỷ một mol hợp chất đó thành các đơn chất bền ở điều kiện chuẩn.

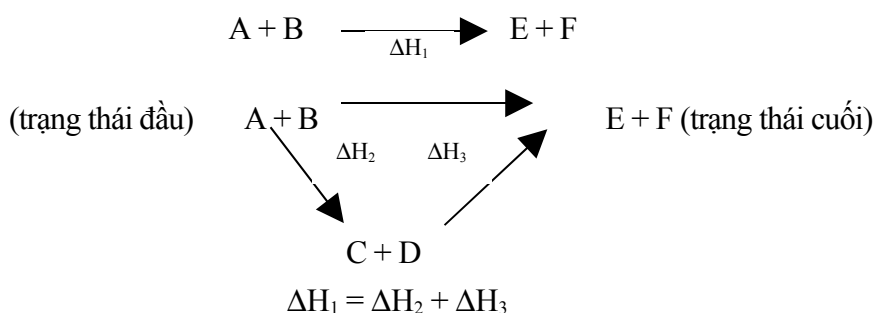
5. Định luật Hess

5.1. Định luật

Nhà bác học Nga G. Hess (1802-1850) đã đưa ra được định luật Hess như sau:

Hiệu ứng nhiệt của quá trình hoá học chỉ phụ thuộc vào bản chất và trạng thái của các chất đầu và các sản phẩm chứ không phụ thuộc vào cách thực hiện phản ứng.

Ví dụ:



5.2. Hệ quả

- Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hoá học bằng tổng sinh nhiệt của các sản phẩm trừ tổng sinh nhiệt của các chất tham gia phản ứng (chất đầu), kèm theo hệ số trong phương trình phản ứng.

$$\Delta H_{pr} = \sum \Delta H_s (sp) - \sum \Delta H_s (cđ)$$

- Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng hoá học bằng tổng tiêu nhiệt của các chất tham gia (chất đầu) trừ tổng tiêu nhiệt của các sản phẩm, kèm theo hệ số trong phương trình phản ứng.

$$\Delta H_{pr} = \sum \Delta H_c (cđ) - \sum \Delta H_c (sp)$$

- Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng năng lượng liên kết có trong phân tử các chất tham gia trừ tổng năng lượng liên kết có trong phân tử các sản phẩm (kèm theo hệ số trong phương trình phản ứng).

$$\Delta H_{pr} = \sum \Delta H_{lk} (cđ) - \sum \Delta H_{lk} (sp)$$

- Hiệu ứng nhiệt của một quá trình vòng bằng không.

- Trong phản ứng thuận nghịch: nếu phản ứng thuận có hiệu ứng nhiệt là ΔH thì phản ứng nghịch có hiệu ứng nhiệt là $-\Delta H$.

5.3. Ứng dụng của định luật Hess

1. Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng theo ΔH_{sn} , ΔH_{tn} , ΔH_{lk} và ngược lại
2. Tính hiệu ứng nhiệt của nhiều phản ứng không thể đo trực tiếp.
3. Tính năng lượng của thức ăn đưa vào cơ thể.

Ví dụ:

Glucosa khi vào cơ thể, qua rất nhiều phản ứng nhưng sản phẩm cuối cùng là CO_2 và H_2O , do đó lượng nhiệt do glucose cung cấp cho cơ thể bằng lượng nhiệt do chất này toả ra khi đốt nó với O_2 ở bên ngoài cơ thể, lượng này có thể xác định được do đó tính được năng lượng do glucose sinh ra.

5.4. Định luật Lavoisier - Laplace

Nhiệt tạo thành và nhiệt phân huỷ của một hợp chất bằng nhau về giá trị và ngược dấu.

IV. Nguyên lí II của nhiệt động học

Nguyên lí thứ nhất nhiệt động học đi đến kết luận: giữa các dạng năng lượng trong một hệ nhiệt động có thể chuyển hoá tương hỗ theo một tỷ lệ định lượng nghiêm ngặt. Tuy nhiên nguyên lí không cho phép xác định chiều hướng và giới hạn của quá trình.

Chính nguyên lí thứ hai xác định những quá trình nào trong những điều kiện đã cho có thể tự diễn biến và diễn biến tới giới hạn nào.

1. Nội dung

Có thể phát biểu nhiều cách:

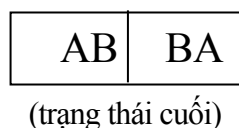
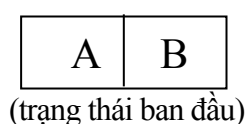
Cách 1: Nhiệt không thể tự truyền từ vật lạnh sang vật nóng hơn.

Cách 2: công có thể chuyển hoàn toàn thành nhiệt, còn nhiệt không chuyển hoàn toàn thành công.

Cách 3: Không thể có động cơ vĩnh cửu loại 2, là loại động cơ biến nhiệt hoàn toàn thành công.

2. Entropi

Xét 2 khí lí tưởng A và B không tương tác nhau, ở hai ngăn của bình kín. Khi cất màng ngăn, A và B sẽ khuếch tán tự nhiên vào nhau cho đến khi trộn đều nhau, quá trình này không kèm theo hiệu ứng năng lượng nào vì đây là khí lí tưởng.



Ta thấy sự phân bố các phân tử ở trạng thái ban đầu có trật tự cao hơn trạng thái cuối hay trạng thái cuối có độ hỗn độn cao hơn. Như vậy, trong điều kiện năng lượng không đổi, hệ có khuynh hướng chuyển từ trạng thái có độ hỗn độn thấp sang trạng thái có độ hỗn độn cao hơn.

Về mặt toán học, trạng thái có độ hỗn độn cao có xác suất tồn tại lớn hơn, được gọi là xác suất nhiệt động của trạng thái hay xác suất trạng thái, kí hiệu W.

Vì xác suất trạng thái của một trạng thái vĩ mô có trị số rất lớn, khó tính toán nên người ta dùng đại lượng entropi, kí hiệu S.

$$S = R \ln W \quad R: \text{hằng số khí lí tưởng.}$$

Trong điều kiện năng lượng của hệ không đổi, sẽ xảy ra quá trình chuyển hệ từ trạng thái có xác suất nhỏ (W_1) sang trạng thái có xác suất lớn hơn (W_2):

$$\left. \begin{array}{l} S_1 = R \ln W_1 \\ S_2 = R \ln W_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{W_2}{W_1}$$

$$W_2 > W_1 \Rightarrow S_2 > S_1$$

Do đó hệ có khuynh hướng chuyển chất từ trạng thái có entropi nhỏ sang trạng thái có entropi lớn hơn.

$$\Delta S = S_2 - S_1 > 0$$

Vậy entropi là một hàm trạng thái, đặc trưng cho mức độ hỗn độn của hệ. Hệ sẽ đạt trạng thái bền nhất khi entropi cực đại.

3. Biểu thức toán học của nguyên lý II

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}$$

Biểu thức vi phân: $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

δQ : đạo hàm riêng nhiệt lượng trao đổi

T: nhiệt độ tuyệt đối

S: entropi

Dấu = ứng với quá trình thuận nghịch $\Rightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

Dấu > ứng với quá trình bất thuận nghịch $\Rightarrow \Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

Như vậy entropi là thước đo thuận nghịch hay không thuận nghịch của quá trình.

* *Chú ý*

- Entropi có tính chất cộng tính:

$$S_{\text{hệ}} = \sum_{i=1}^n S_i = S_1 + S_2 + \dots + S_n$$

$S_1, S_2 \dots$ là entropi của các thành phần

- Entropi là một hàm trạng thái nên đối với một phản ứng hoá học: $\Delta S_{\text{pư}} = \sum S_{\text{sp}} - \sum S_{\text{cd}}$ (kèm theo hệ số trong phương trình phản ứng).

- Khi nghiên cứu entropi của các chất, người ta thấy $S_{\text{khí}} > S_{\text{lỏng}} > S_{\text{rắn}}$

- Trong hệ cô lập, $Q = 0 \Rightarrow \Delta S \geq 0$

$\Delta S = 0$ quá trình thuận nghịch

$\Delta S > 0$: quá trình không thuận nghịch, S tăng. Như vậy trong hệ cô lập, những quá trình tự diễn biến là những quá trình có kèm theo sự tăng S.

4. Cách tính entropi của một số quá trình thuận nghịch

4.1. Quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt (chuyển pha)

$$\Delta S = \left(\frac{Q}{T} \right)_{TN}$$

Ví dụ: Quá trình nóng chảy: $\Delta S = \frac{Q_{nc}}{T_{nc}}$

Quá trình hoá hơi : $\Delta S = \frac{Q_{hh}}{T_{hh}}$

4.2. Quá trình thuận nghịch đẳng tích

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

C_v : nhiệt dung đẳng tích

4.3. Quá trình thuận nghịch đẳng áp

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

C_p : nhiệt lượng đẳng áp

V. Thế đẳng áp và chiều tự diễn biến của quá trình hóa học

1. Tác động của yếu tố entanpi và entropi lên chiều hướng của quá trình

- Quá trình dễ xảy ra khi $\Delta H < 0$, nghĩa là khi năng lượng của hệ giảm, các tiểu phân sắp xếp trật tự hơn, hệ trở nên bền hơn.

- Quá trình xảy ra khi $\Delta S > 0$, nghĩa là hệ có khuynh hướng chuyển từ trạng thái có độ hỗn độn thấp sang trạng thái có độ hỗn độn cao.

Đó là hai quá trình tự nhiên tác động đồng thời lên quá trình hoá học nhưng ngược nhau và trong mỗi quá trình luôn luôn có sự tranh giành giữa hai yếu tố đó, yếu tố nào mạnh hơn sẽ quyết định chiều của quá trình. Vì vậy, cần phải tìm một hàm phản ánh đồng thời hai yếu tố đó, dấu và trị số của hàm này có thể dùng làm tiêu chuẩn để xác định chiều hướng và mức độ diễn biến của quá trình..

2. Thế đẳng áp - đẳng nhiệt (Năng lượng tự do Gibbs)

Gibbs (nhà vật lý người Mỹ (1839-1903) đã kết hợp cả hai yếu tố đó trong một hàm trạng thái gọi là thế đẳng áp - đẳng nhiệt G (gọi tắt là thế đẳng áp) hay còn gọi là năng lượng tự do Gibbs:

$$G = H - TS$$

Tương tự nội năng, entanpi và entropi, thế đẳng áp G cũng là một hàm trạng thái.

- Khi $\Delta S = 0$, nghĩa là đối với quá trình trong đó không có sự thay đổi mức độ hỗn độn, hay sự thay đổi là không đáng kể \Rightarrow quá trình chỉ chịu ảnh hưởng của yếu tố entanpi.

\Rightarrow quá trình sẽ tự diễn biến khi $\Delta H < 0 \Rightarrow \Delta G = \Delta H \Rightarrow \Delta G < 0$.

- Khi $\Delta H = 0$ nghĩa là đối với những quá trình không có sự hấp thụ hay giải phóng năng lượng (ví dụ quá trình khuếch tán các khí), chỉ có yếu tố entropi ảnh hưởng đến chiều hướng diễn biến của quá trình.

\Rightarrow quá trình sẽ tự diễn biến khi $\Delta S > 0$, vì $\Delta H = 0 \Rightarrow \Delta G = -T\Delta S \Rightarrow \Delta G < 0$.

- Khi $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$: cả hai yếu tố entropi và entanpi đều thuận lợi cho sự diễn biến của quá trình: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G < 0$.

- Khi $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$: cả hai yếu tố entropi và entanpi đều không thuận lợi cho sự diễn biến của quá trình. Quá trình không thể tự xảy ra được. Do đó $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G > 0$.

- Khi $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$: quá trình được thúc đẩy bởi yếu tố entanpi nhưng bị cản trở bởi yếu tố entropi.

Trong trường hợp này, quá trình chỉ có thể tự diễn biến khi yếu tố entropi mạnh hơn yếu tố entanpi, hay $|\Delta H| > |T\Delta S|$, nghĩa là $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G < 0$.

- Khi $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$: quá trình sẽ tự diễn biến nếu yếu tố entropi mạnh hơn yếu tố entanpi hay $|T\Delta S| > |\Delta H| \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G < 0$.

Tóm lại, tiêu chuẩn để xét quá trình có thể tự diễn biến hay không là:

$\Delta G < 0$ hay $\Delta H - T\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta H < T\Delta S$: quá trình tự diễn biến

$\Delta G > 0$ hay $\Delta H - T\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta H > T\Delta S$: quá trình không thể tự xảy ra

$$\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G = T\Delta S = 0 \Rightarrow \Delta H = T\Delta S: \text{ quá trình đạt cân bằng}$$

3. Cách tính biến thiên thế đẳng áp của quá trình

3.1. Tính ΔH và ΔS của quá trình, sau đó tính $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

3.2 Dựa vào thế đẳng áp hình thành chuẩn ΔG^0 của các chất.

Thế đẳng áp hình thành chuẩn ΔG^0 của một chất là biến thiên thế đẳng áp của quá trình tạo thành một mol chất đó từ các đơn chất bền ở điều kiện chuẩn.

Vì G là hàm trạng thái nên ΔG^0 của phản ứng hoá học bằng tổng biến thiên thế đẳng áp của các sản phẩm trừ đi tổng biến thiên thế đẳng áp của các chất đầu (kèm theo hệ số tỷ lượng).

$$\Delta G^0_{\text{pr}} = \sum \Delta G^0_{\text{sp}} - \sum \Delta G^0_{\text{cd}}$$

* *Chú ý:*

ΔG^0 của đơn chất ở trạng thái bền vững bằng 0

3.3. Có thể tính ΔG^0_{pr} như sau:

Tính hằng số cân bằng K_c hay K_p của phản ứng rồi tính ΔG^0

$$\Delta G_{\text{pr}} = \Delta G^0 + RT \ln K_c$$

$$\Delta G_{\text{pr}} = \Delta G^0 + RT \ln K_p$$

Tại trạng thái cân bằng:

$$\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad \text{hoặc} \quad \Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

- Đo sức điện động của nguyên tố ganvanic trong đó xảy ra và phản ứng hóa học và tính ΔG^0 :

$$\Delta G^0 = -nE^0F$$

n : số e mà một phân tử chất oxi hoá nhận hay một phân tử khử nhường.

F : số Faraday, $F = 96.500 \text{Coulomb}$

E^0 : sức điện động của pin

CHƯƠNG V

ĐỘNG HOÁ HỌC

Động hoá học nghiên cứu tốc độ của các phản ứng hoá học và các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ như: nồng độ, nhiệt độ, chất xúc tác ... Từ đó cho phép tìm hiểu về cơ chế của các phản ứng hoá học.

I. Một số khái niệm

1. Tốc độ phản ứng

Để biểu thị mức độ nhanh hay chậm của một phản ứng người ta dùng khái niệm tốc độ phản ứng.

Tốc độ của một phản ứng hoá học được biểu thị bằng biến thiên nồng độ của chất tham gia phản ứng hay sản phẩm của phản ứng trong một đơn vị thời gian.

Ví dụ:



Nếu phản ứng thực hiện ở nhiệt độ và thể tích không đổi, tại các điểm t_1 và t_2 , ta lấy nồng độ chất A tương ứng là C_1 và C_2 thì tốc độ trung bình của các phản ứng trên trong khoảng thời gian $(t_2 - t_1)$ là:

$$\bar{v} = - \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Vì nồng độ của các chất biến đổi liên tục, nên để chính xác hơn người ta sử dụng tốc độ tức thời của phản ứng (nghĩa là tốc độ tại thời điểm t xác định).

Lúc đó tốc độ tức thời của phản ứng được tính bằng đạo hàm bậc nhất của nồng độ theo thời gian.

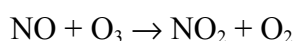
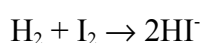
$$v = \pm \frac{dC}{dt}$$

Ở đây nếu C là nồng độ chất tham gia phản ứng ta phải đặt thêm dấu trừ, nếu C là nồng độ sản phẩm thì lấy dấu (+) để đảm bảo tốc độ phản ứng là một đại lượng luôn luôn dương.

2. Phản ứng đơn giản và phản ứng phức tạp

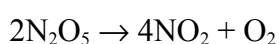
- Phản ứng đơn giản: là phản ứng chỉ diễn ra qua một giai đoạn.

Ví dụ:

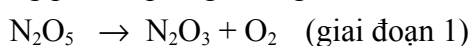


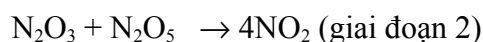
- Phản ứng phức tạp: là phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn

Ví dụ:



là phản ứng phức tạp vì gồm 2 giai đoạn nối tiếp nhau:





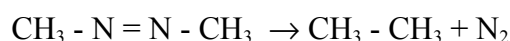
3. Phân tử số và bậc phản ứng

Để tìm ra các qui luật chung về tốc độ phản ứng, người ta phân loại phản ứng dựa theo bậc và phân tử số.

* Phân tử số

Là số tiểu phân (phân tử, nguyên tử hay ion) đồng thời tương tác với nhau trong một giai đoạn của phản ứng. Vì vậy phân tử số là một số nguyên.

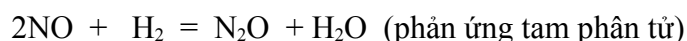
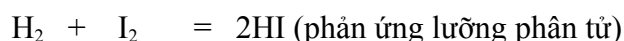
Ví dụ:



tham gia vào tương tác chỉ có một phân tử. Vì vậy phân tử số là một và được gọi là phản ứng đơn phân tử.

Nếu sự tương tác xảy ra khi có sự tham gia của 2,3 phân tử thì được gọi là phản ứng lưỡng phân tử, tam phân tử.

Ví dụ:

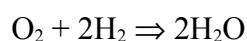


Phản ứng 4 phân tử trở lên thường không gặp trong thực tế vì muốn có xác phản ứng các phân tử phải va chạm nhau và xác suất va chạm của 4 phân tử trở lên thường rất hiếm nên đại đa số phản ứng hoá học là đơn hoặc lưỡng phân tử.

* Bậc phản ứng

Bậc phản ứng là tổng các số mũ của nồng độ viết trong biểu thức của định luật tác dụng khối lượng của một phương trình động học thực nghiệm (yếu tố nồng độ thực sự quyết định tốc độ của một phản ứng).

Ví dụ:

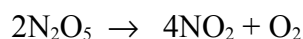


là phản ứng bậc 3 như vậy bậc phản ứng có thể là số nguyên nhưng cũng có thể là phân số.

* Chú ý:

Đối với phản ứng đơn giản, bậc phản ứng trùng với phân tử số, đối với phản ứng phức tạp bậc phản ứng được xác định dựa trên giai đoạn nào xảy ra chậm nhất, lúc đó có thể bậc phản ứng không trùng với phân tử số của phản ứng.

Ví dụ:

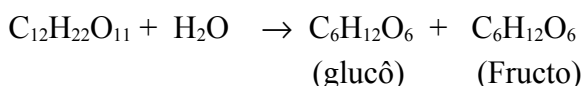


là phản ứng bậc 1 mặc dù có phân tử số là 2 vì bậc phản ứng này được xác định đưa vào giai đoạn 1 là giai đoạn xảy ra chậm hơn.



Ngoài ra khi nồng độ của các chất rất khác nhau thì bậc của chúng cũng không trùng với hệ số tỷ lượng của các chất phản ứng.

Ví dụ: phản ứng thủy phân đường saccoza

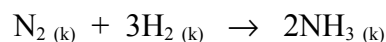


là phản ứng bậc 1 vì lượng nước thủy phân rất lớn, nên ảnh hưởng của nước đến quá trình hầu như không đổi nên không cần chú ý đến.

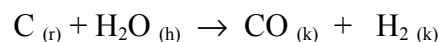
4. Phản ứng đồng thể và phản ứng dị thể

* Phản ứng đồng thể: là phản ứng xảy ra trong hệ đồng thể.

Ví dụ:



* Phản ứng dị thể: là phản ứng xảy ra trong hệ dị thể.



Phản ứng dị thể xảy ra phức tạp luôn phản ứng đồng thể vì ngoài quá trình chuyển hoá học còn phải tính đến quá trình chuyển vật thể đến biên giới tiếp xúc giữa hai pha và ngược lại.

II. Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng

1. Ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ phản ứng

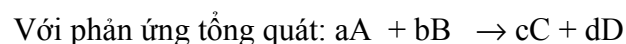
1.1. Định luật tác dụng khối lượng

Một phản ứng hoá học muốn xảy ra, các chất tham gia phản ứng va chạm nhau, những va chạm dẫn đến xảy ra phản ứng gọi là các va chạm có hiệu quả. Khi nồng độ các chất tăng, số va chạm có hiệu quả cũng tăng dần nên phản ứng xảy ra nhanh hơn.

1867 Gulberg và Waager đã đưa định luật tác dụng khối lượng nên ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ của phản ứng có nội dung sau:

"Ở nhiệt độ xác định, tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với tích số nồng độ của các chất tham gia phản ứng, mỗi nồng độ có số mũ là hệ số tỷ lượng của các chất đó trong phương trình phản ứng".

Ví dụ:



Theo định luật này ta có: $v = kC_A^a C_B^b$ hay $v = [\text{A}]^a [\text{B}]^b$

(Biểu thức này là phương trình động học của phản ứng trên).

Trong đó:

- k: hằng số tốc độ, nó phụ thuộc vào bản chất của chất phản ứng và nhiệt độ.
- C_A, C_B : nồng độ của các chất tham gia phản ứng tính theo đơn vị mol/l
- Nếu $C_A = C_B = 1$ thì lúc đó $v = k$ lúc này k được gọi là vận tốc riêng của phản ứng.

* Chú ý:

- Đối với phản ứng phức tạp, bậc của phản ứng được xác định dựa vào giai đoạn nào xảy ra chậm nhất do đó v của phản ứng sẽ được xác định bằng v của giai đoạn chậm nhất.

Nghĩa là:

$$v = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n$$

Các lũy thừa m, n sẽ được xác định bằng con đường thực nghiệm cho giai đoạn chậm nhất, còn trong trường hợp phản ứng đơn giản thì nó trùng với hệ số a và b của [A] và [B] trong phương trình phản ứng.

Đối với phản ứng thuận nghịch: $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$

Tốc độ phản ứng tại 1 thời điểm nhất định bằng hiệu số các tốc độ của phản ứng thuận nghịch.

$$v = v_t - v_n$$

Tại thời điểm cân bằng thì

$$v_t = v_n \rightarrow v_{\text{phản ứng}} = 0$$

2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến vận tốc phản ứng

Nói chung tốc độ của các phản ứng hoá học thường tăng lên khi nhiệt độ tăng.

2.1. Quy tắc Van't Hoff

"Khi nhiệt độ của phản ứng tăng lên 10^0 thì hằng số tốc độ của phản ứng (hay là tốc độ phản ứng) tăng lên từ 2 đến 4 lần.

$$\gamma = \frac{k_t + 10}{k_t} = 2 - 4$$

với $k_t = 10$: hằng số tốc độ ở nhiệt độ $t + 10^0$

k_t : hằng số tốc độ ở nhiệt độ t

γ : hệ số nhiệt độ của phản ứng

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

$$\gamma^n = \frac{k_t + n.10}{k_t}$$

Ví dụ: một phản ứng có hệ số nhiệt độ là $v = 3$. Hỏi khi tăng nhiệt độ lên 40^0 thì tốc độ của phản ứng tăng lên bao nhiêu lần.

Giải: theo quy tắc Van't Hoff ta có:

$$\frac{k_t + 4.10}{k_t} = 3^4 = 81$$

Vậy v phản ứng tăng lên 81 lần

2.2. Biểu thức Arrhenius

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng được biểu thị chính xác hơn và áp dụng được trong một khoảng nhiệt độ rộng hơn qua biểu thức Arrhenius:

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

R: hằng số khí lí tưởng ($R = 1,98 \text{ cal/mol.k}$)

A: hằng số

E^* : hằng số đối với một phản ứng xác định còn được gọi là năng lượng hoạt hoá của phản ứng, nó phụ thuộc vào bản chất của chất phản ứng.

e: cơ số logarit tự nhiên ($e = 2,71$)

Từ biểu thức này ta thấy khi nhiệt độ tăng, tốc độ phản ứng tăng và phản ứng có năng lượng hoạt hoá càng bé thì phản ứng càng dễ dàng xảy ra.

2.3. Thuyết hoạt hoá (thuyết va chạm hoạt động) và năng lượng hoạt hoá

Theo thuyết này thì không phải tất cả mọi va chạm đều xảy ra phản ứng mà chỉ có những va chạm của các nguyên tử hay phân tử hoạt động mới dẫn đến phản ứng.

Các nguyên tử hay phân tử hoạt động là các nguyên tử hay phân tử có một năng lượng dư đủ lớn so với năng lượng trung bình của chúng.

Vậy "năng lượng hoạt hoá của một phản ứng là năng lượng tối thiểu mà một mol chất phản ứng phải có để chuyển phân tử của chúng từ trạng thái bình thường sang trạng thái hoạt động".

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

Đơn vị năng lượng hoạt hoá là kcal/mol hoặc kJ/mol.

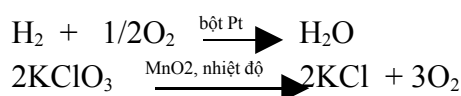
3. Ảnh hưởng của các chất xúc tác đến v phản ứng

3.1. Một số khái niệm về xúc tác

3.1.1. Xúc tác là hiện tượng làm thay đổi tốc độ của các phản ứng hoá học được thực hiện bởi một số chất đặc biệt gọi là chất xúc tác, các chất này sau khi phản ứng xảy ra nó được hoàn trở lại về lượng và chất.

Thông thường "chất xúc tác" được dùng để chỉ các chất làm tăng tốc độ phản ứng (gọi là chất xúc tác dương).

Ví dụ:



Chất xúc tác làm giảm tốc độ phản ứng gọi là chất xúc tác âm (hay chất ức chế).

Ví dụ:

Na_2SO_3 để lâu trong không khí dễ bị ôxi hoá theo phản ứng.



Nhưng nếu cho đường hoặc SnCl_4 thì sẽ làm giảm vận tốc của phản ứng này rất nhiều.

Tuy nhiên khi nói đến sự xúc tác, chủ yếu ng ta vẫn quan tâm đến các chất xúc tác dương.

3.1.2. Xúc tác đồng thể và xúc tác dị thể

* Xúc tác đồng thể:

Chất xúc tác và chất phản ứng ở cùng một pha (lỏng hoặc khí) phản ứng xảy ra trong toàn bộ thể tích của hệ phản ứng nghĩa là trong không gian ba chiều.

Ví dụ:



* Xúc tác dị thể:

Chất xúc tác và chất phản ứng ở các pha khác nhau.

Thường thì chất xúc tác ở pha rắn còn các chất phản ứng

ở pha lỏng hoặc khí. Phản ứng chỉ xảy ra trong không gian hai chiều, trên bề mặt của chất xúc tác. Tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với bề mặt chất xúc tác.

Ví dụ: $2\text{H}_2\text{O}_2(l) \xrightarrow{\text{MnO}_2} 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(k)$ dị thể lỏng - rắn

3.2. Đặc điểm của chất xúc tác

- Lượng chất xúc tác sử dụng rất bé so với lượng chất phản ứng.

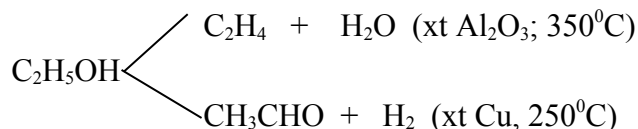
- Chất xúc tác không gây ra được phản ứng hoá học - Nghĩa là đối với những phản ứng không có khả năng xảy ra về mặt nhiệt động học thì không thể dùng chất xúc tác nào để làm cho phản ứng xảy ra được.

- Trong phản ứng thuận nghịch, chất xúc tác làm biến đổi tốc độ phản ứng thuận và phản ứng nghịch một số lần như nhau nên nó chỉ làm cho quá trình mau đạt đến trạng thái cân bằng.

- Chất xúc tác có tính chọn lọc. một chất xúc tác thường chỉ có thể xúc tác cho một phản ứng hoặc một loại phản ứng nhất định. .

Ví dụ:

Từ C_2H_5-OH có thể điều chế C_2H_4 hoặc CH_3CHO tùy theo chất xúc tác đem sử dụng.



* *Chú ý:*

Khi sử dụng chất xúc tác ta còn gặp các chất sau:

- *Chất tăng hoạt:* chất làm tăng hoạt tính của xúc tác.

Ví dụ:

Khi thêm một ít Na_2SO_4 vào V_2O_5 thì hoạt tính xúc tác của V_2O_5 tăng mạnh.

- *Chất độc xúc tác:* là chất mà khi trộn nó vào chất xúc tác thì hoạt tính của chất xúc tác mất đi.

Ví dụ:

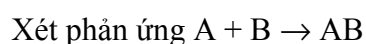
HCN là chất độc của xúc tác As_2S_5 .

3.3. Cơ chế xúc tác

3.3.1. Cơ chế xúc tác đồng thể

Vai trò của chất xúc tác là làm giảm năng lượng hoạt hoá của phản ứng hoá học, khi các phản ứng xúc tác xảy ra, các chất xúc tác tham gia tạo các hợp chất trung gian với các chất phản ứng, sau đó các hợp chất trung gian sẽ phản ứng tiếp với các chất còn lại hoặc tự phân huỷ để tạo nên sản phẩm. Mặc dù phản ứng có xúc tác đồng thể xảy ra theo nhiều giai đoạn hơn, nhưng mỗi giai đoạn lại có năng lượng hoạt hoá bé nên vận tốc chung của phản ứng tăng.

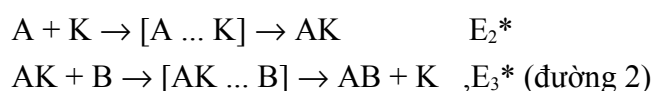
Ví dụ:



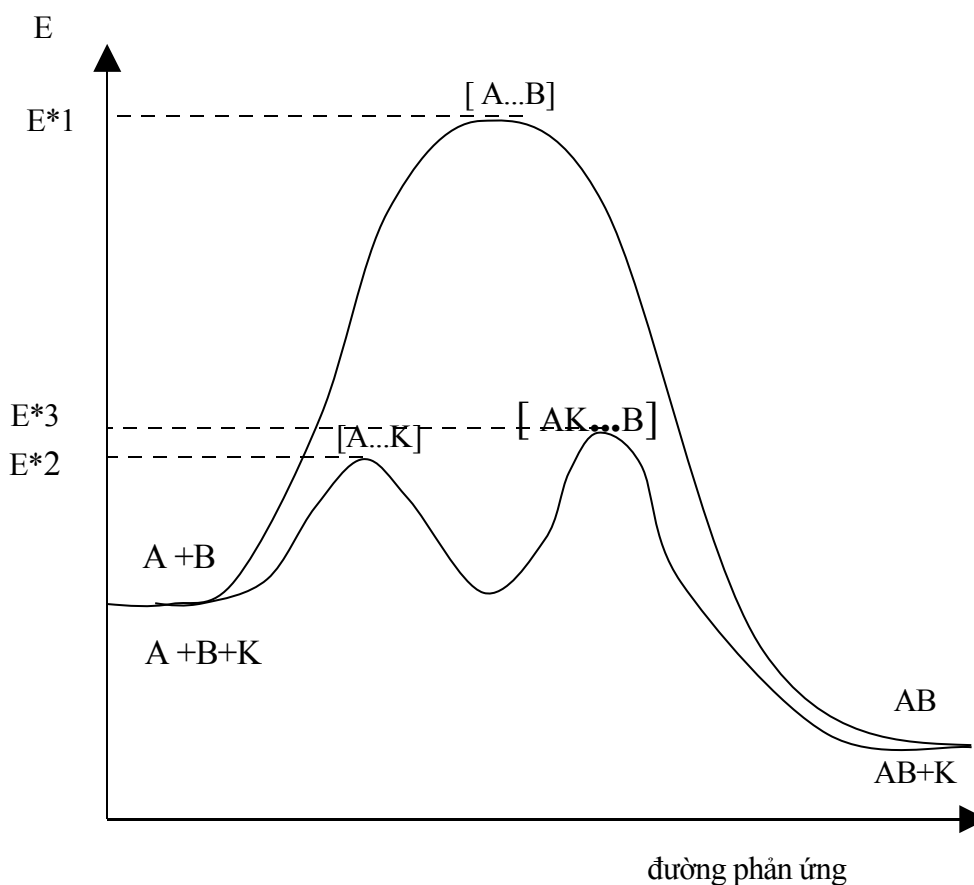
* Khi chưa có xúc tác



* Khi có mặt xúc tác K , quá trình xảy ra qua nhiều giai đoạn



Các đại lượng E_2^* , E_3^* đều rất nhỏ so với E_1^* nên các phản ứng này xảy ra nhanh hơn do đó tốc độ phản ứng tăng (sản phẩm cuối cùng vẫn là AB , còn chất xúc tác K được khôi phục như cũ).



Điều này được mô tả qua giản đồ năng lượng như trên

3.3.2. Cơ chế xúc tác dị thể

Cơ chế xúc tác dị thể phức tạp hơn và có nhiều thuyết để giải thích, trong đó thuyết hấp phụ là dễ dàng nhận hơn cả. Ta biết bề mặt chất xúc tác có khả năng hấp phụ các chất phản ứng, làm cho các chất phản ứng tiến lại gần nhau và dưới trường lực các tiểu phân ở bề mặt xúc tác, hoạt tính hoá học của các phân tử tăng lên, làm cho năng lượng hoạt hoá của phản ứng giảm xuống. Kết quả là phản ứng xảy ra trên bề mặt chất xúc tác với vận tốc lớn hơn rất nhiều so với khi không có xúc tác.

Không phải tất cả các phân tử trên bề mặt chất xúc tác đều có khả năng làm cho các phân tử chất phản ứng trở nên hoạt động mà chỉ có một số trung tâm hoạt động ở bề mặt xúc tác tạo được hợp chất trung gian hoạt động giữa chất xúc tác và chất phản ứng, các hợp chất này sẽ phản ứng với các chất còn lại để tạo nên sản phẩm. Để tăng thêm số trung tâm hoạt động, người ta tăng diện tích bề mặt của chất xúc tác bằng cách nghiền nhỏ xúc tác, hoặc cho xúc tác ở dạng xốp hoặc kéo sợi rất mảnh.

Cơ chế xúc tác dị thể gồm các giai đoạn sau:

- Các chất phản ứng khuếch tán đến bề mặt chất xúc tác sẽ hấp phụ một trong các chất phản ứng để tăng hoạt tính của chất phản ứng.

- Phản ứng xảy ra trên bề mặt chất xúc tác.
- Các sản phẩm phản ứng tạo thành và tách khỏi bề mặt chất xúc tác và đi vào trong hệ.

3.4. Xúc tác enzym (xúc tác men)

Các phản ứng hoá học xảy ra trong cơ thể sống thường có sự tham gia của các chất xúc tác, đó là các men hay enzym gọi là xúc tác men.

Enzim là chất xúc tác sinh học, có bản chất protein. Trong xúc tác enzym các chất phản ứng được gọi là cơ chất. Phản ứng giữa enzym và cơ chất được thực hiện ở các trung tâm hoạt động của chất xúc tác.

Xúc tác enzym có một số đặc điểm sau:

- Khả năng xúc tác của enzym không xảy ra trên toàn bộ phân tử mà xảy ra ở các trung tâm hoạt động đặc biệt. Những trung tâm có tính xúc tác thường chứa các hoạt động như: -SH, -OH, -NH₂, -NH- ... hoặc các nguyên tố chuyển tiếp như Co, Mn, Mo, Fe ... số trung tâm hoạt động càng tăng thì khả năng xúc tác của enzym càng lớn.

- Sự tồn tại và khả năng hoạt động của men phụ thuộc vào nhiệt độ, độ pH của môi trường, sự có mặt của các chất xạ ... ở 100⁰C hầu hết các men đều bị phân huỷ.

- Một phản ứng xảy ra trong sinh học thường có một xúc tác men riêng nên việc tìm ra các enzym đặc hiệu thúc đẩy các quá trình sinh học theo hướng có lợi là một trong những mục tiêu của công nghệ sinh học vì vậy xúc tác men có tính chọn lọc cao.

Ví dụ:

Men ureaza xúc tác cho phản ứng thủy phân ure



- Xúc tác enzym xảy ra ở nhiệt độ và áp suất bình thường với hiệu suất phản ứng rất cao. Nếu sử dụng chúng trong sản xuất thì hiệu quả kinh tế sẽ rất lớn.

III. Phương trình động học của phản ứng

Phương trình động học mô tả quan hệ định lượng giữa nồng độ của các chất phản ứng và thời gian - Dựa vào phương trình này ta có thể xác định được một số thông số quan trọng của phản ứng như hằng số tốc độ, bậc phản ứng, chu kỳ bán huỷ của phản ứng ...

1. Phản ứng bậc một

Phản ứng bậc một có dạng tổng quát: $A \rightarrow \text{sản phẩm}$

Theo định khối lượng ta có:

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

Từ đó ta có: $-\frac{d[A]}{[A]} = k_t dt$

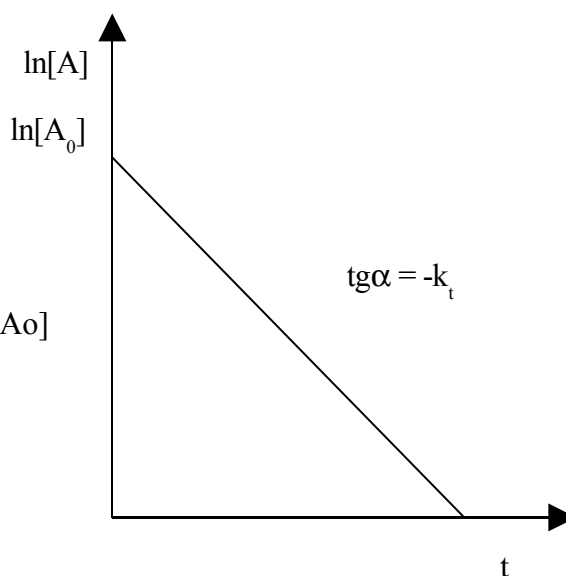
Giải phương trình vi phân này ta được

$-\ln[A] + \ln[A_0] = k_t t$ hay $\ln[A] = k_t t + \ln[A_0]$

hay có thể viết dưới dạng:

$$k_t = \frac{1}{T} \ln \frac{[A_0]}{[A]}$$

Trong đó

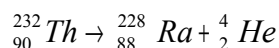
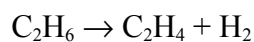


[A]: nồng độ chất A tại thời điểm t

[A₀]: nồng độ chất A khi t = 0

Đồ thị $\ln[A] = f(t)$ là một đường thẳng mà hệ số góc sẽ cho biết giá trị của hằng số tốc độ k của phản ứng. Hằng số tốc độ của phản ứng bậc 1 có thứ nguyên là 1/t. Phản ứng bậc 1 thường là phản ứng phân huỷ các chất.

Ví dụ:



Khi nghiên cứu các phản ứng bậc 1 người ta thường chú ý đến đại lượng chu kỳ bán huỷ của phản ứng là thời gian mà một nửa lượng ban đầu của chất phản ứng đã bị tiêu thụ.

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

$$[A] = 1/2[A_0] \text{ thay vào phương trình (III.1)}$$

ta có:

$$\ln = \frac{[A_0]}{1/2[A_0]} = kt_{1/2} = \ln 2$$

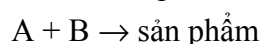
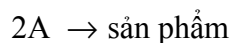
hay

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Nghĩa là thời gian bán huỷ của phản ứng bậc 1 không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu mà phụ thuộc vào bản chất phản ứng.

2. Phản ứng bậc 2

Phản ứng bậc 2 có các dạng:



* Dạng $2A \xrightarrow{k_2} \text{sản phẩm}$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2 \rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^2} = k_2 dt$$

Giải phương trình vi phân trên ta được:

$$\frac{1}{[A]} = k_2 t + \frac{1}{[A_0]} \quad (\text{III.2})$$

$$\text{hay } k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} \right) \quad (\text{III.3})$$

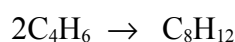
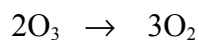
hằng số tốc độ của phản ứng bậc 2 có thứ nguyên lít/mol -1/t-1

khi $t = t_{1/2}$ ta có:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2[A_0]} \quad (\text{III.4})$$

Vậy thời gian bán huỷ của phản ứng bậc 2 phụ thuộc vào nồng độ đầu của chất phản ứng.

Ví dụ về phản ứng bậc 2:



* Dạng $A + B \xrightarrow{k_2}$ sản phẩm

Nếu $[A_0] = [B_0]$ thì tại mọi thời điểm $[A] = [B]$ vì vậy

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B] = k_2[A]^2$$

Do đó có thể áp dụng các phương trình (III.2), (III.3); (III.4)

Nếu $[A] = [B]$ thì

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B] \rightarrow -\frac{d[A]}{[A][B]} = k_2 dt$$

Giải phương trình vi phân này ta được

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

3. Phản ứng bậc 3

Các phản ứng bậc 3 có dạng $3A \xrightarrow{k_3}$ sản phẩm
 $2A + B \xrightarrow{\quad}$ sản phẩm
 $A + B + C \xrightarrow{\quad}$ sản phẩm

Xét trường hợp đơn giản nhất: $3A \xrightarrow{\quad}$ sản phẩm

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

Giải phương trình vi phân trên ta được

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

4. Phản ứng bậc 0 $A \xrightarrow{k_0}$ sản phẩm

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

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

Giải phương trình trên ta được

$$[A] = -k_0 t + [A_0]$$

IV. Một số phản ứng khác

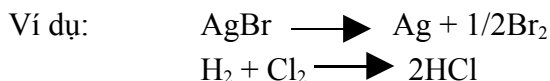
1. Phản ứng quang hoá

1.1. Định nghĩa

Phản ứng quang hoá là phản ứng hoá học xảy ra dưới tác dụng của ánh sáng.

Ánh sáng ở đây có thể là ánh sáng trông thấy, bức xạ hồng ngoại và bức xạ tử ngoại. Bức xạ có bước sóng càng ngắn có năng lượng càng lớn thì sẽ có tác dụng mạnh đến các chất phản ứng.

Trong vùng quang phổ nhìn thấy, bức xạ đỏ có tác dụng yếu nhất, bức xạ tím có tác dụng mạnh nhất, bức xạ tử ngoại có tác dụng mạnh hơn nhiều.



1.2. Định luật đương lượng quang hoá

Quan hệ giữa năng lượng ánh sáng được hấp thụ và lượng chất phản ứng được mô tả theo định luật đương lượng quang hoá của Einstein đưa ra vào năm 1912:

"Một phân tử chất phản ứng có thể được hoạt hoá và trở nên có khả năng phản ứng do hấp thụ một lượng tử năng lượng của ánh sáng".

$$e = hv$$

Từ đây ta tính được năng lượng E cần thiết mà một mol chất phản ứng đã hấp thụ từ một bức xạ nào đó.

$$E = N^0 hv$$

$$\rightarrow E = N^0 h \frac{C}{\lambda}$$

$$v = \frac{C}{\lambda}$$

$$C = 3,10^{10} \text{ cm/s}$$

$$h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J/s}$$

$$\text{hay } h = 1,58 \cdot 10^{-34} \text{ cal/s}$$

$$N^0 = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ phân tử}$$

Thay giá trị các hằng số vào, ta có:

$$E = \frac{2,859}{\lambda} \text{ cal / mol}$$

Từ đây ta thấy:

- Dựa vào bức xạ đã hấp thụ ta tính được năng lượng cần thiết để một phân tử gam chất tham gia phản ứng.

- Mỗi phản ứng xảy ra cần có một năng lượng xác định nên phản ứng quang hoá có tính chọn lọc.

- Khối lượng chất phản ứng tỷ lệ thuận với năng lượng bức xạ bị hấp thụ.

1.3. Phản ứng cảm quang, sự tăng nhạy

Một số phản ứng quang hoá chỉ xảy ra khi trong hệ có mặt một chất khác, chất này có vai trò giúp cho chất tham gia phản ứng hấp thụ năng lượng của bức xạ.

Chất này được gọi là chất tăng nhạy.

Phản ứng quang hoá có chất tăng nhạy gọi là phản ứng cảm quang.

Ví dụ:

Phản ứng quang hợp cây xanh, tổng hợp đường Glucôza từ CO_2 và H_2O với chất tăng nhạy là chlorophin (diệp lục).

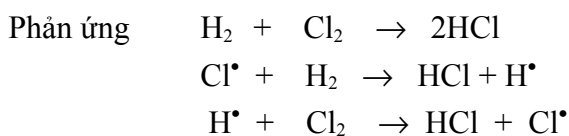


Đây là phản ứng quan trọng nhất xảy ra trên trái đất vì nhờ nó mà tạo ra oxi, tổng hợp được các hydrocarbon là các chất hữu cơ, nguồn năng lượng cho tất cả các quá trình sống của sinh vật.

2. Phản ứng dây chuyền

Phản ứng dây chuyền có liên quan đến sự xuất hiện các gốc tự do. Vì vậy người ta còn gọi là phản ứng gốc tự do.

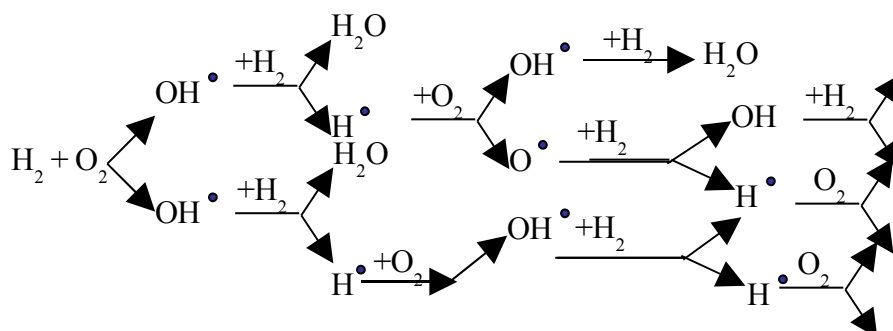
Ví dụ:



Đây là phản ứng dây chuyền dạng không phân nhánh

Ví dụ 2:

Phản ứng dây chuyền phân nhánh



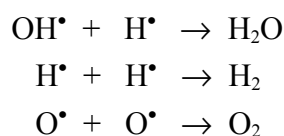
Giai đoạn khơi mào

Giai đoạn phát triển mạch

Một phản ứng gốc tự do thường có 3 giai đoạn: khơi mào, phát triển mạnh và ngắt mạch.

Giai đoạn ngắt mạch là kết quả phản ứng giữa các gốc tự do

Ví dụ:

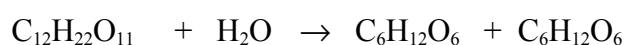
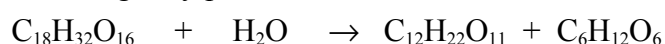


3. Phản ứng nối tiếp

Là phản ứng diễn ra theo nhiều giai đoạn nối tiếp nhau:

Ví dụ:

Phản ứng thủy phân trisaccarit $C_{18}H_{32}O_{16}$



Glucoza Fructoza

Tốc độ của phản ứng nối tiếp là tốc độ của giai đoạn nào chậm nhất trong các phản ứng thành phần.

4. Phản ứng song song

Từ những chất ban đầu phản ứng diễn ra theo một số hướng để tạo ra các sản phẩm khác nhau.

Ví dụ: Khi nitro hoá phenol ta thu được đồng thời ba sản phẩm khác nhau: orto, meta và para nitro phenol. Trong loại phản ứng này nồng độ của các sản phẩm tỷ lệ với tốc độ của các phản ứng thành phần.

CHƯƠNG VI

CÂN BẰNG HOÁ HỌC

I. Phản ứng thuận nghịch và phản ứng một chiều

1. Phản ứng một chiều

Là phản ứng xảy ra đến cùng cho đến khi tiêu thụ hết hoàn toàn một trong các chất tham gia phản ứng.

Ví dụ:

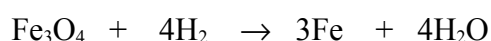
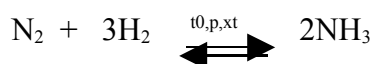


Khi lượng axit HNO_3 đặc thì phản ứng sẽ kết thúc khi lượng kẽm tan hết, ngược lại nếu sục khí NO_2 vào dung dịch thì cũng không thu được kim loại và axit.

2. Phản ứng thuận nghịch

Có những phản ứng mà sau một thời gian phản ứng ta còn tìm thấy cả chất đầu và sản phẩm, nghĩa là phản ứng không xảy ra đến cùng.

Ví dụ:



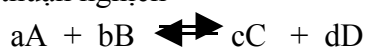
Những phản ứng này gọi là phản ứng thuận nghịch. Trong loại phản ứng này người ta dùng dấu hai mũi tên ngược chiều nhau (\rightleftharpoons) thường chiều từ trái sang phải là chiều thuận, chiều ngược lại là chiều nghịch.

Đặc điểm của phản ứng thuận nghịch là không bao giờ hết các chất ban đầu vì vậy nói phản ứng thuận nghịch là phản ứng không hoàn toàn.

II. Cân bằng hoá học - hằng số cân bằng

1. Khái niệm về cân bằng hoá học

Xét phản ứng thuận nghịch



Tại thời điểm ban đầu: $C_A, C_B \neq 0$ còn $C_C, C_D = 0$

$$\text{Ta có: } v_t = k_t C_A^a C_B^b \text{ hay } v_t = k_t [A]^a [B]^b$$

Tại thời điểm $t \neq 0$, xuất hiện sản phẩm nghĩa là có phản ứng nghịch xảy ra.

$$v_n = k_n C_C^c C_D^d \text{ hay } v_n = k_n [C]^c [D]^d$$

Người ta gọi trạng thái của phản ứng thuận nghịch khi có $v_t = v_n$ là trạng thái cân bằng hoá học.

Khi hệ đạt trạng thái cân bằng hoá học thì các phản ứng thuận nghịch vẫn xảy ra với vận tốc bằng nhau nên trạng thái cân bằng hoá học là trạng thái cân bằng động.

2. Hằng số cân bằng

2.1. Hằng số cân bằng

Khi hệ đạt trạng thái cân bằng ta có $v_t = v_n$

$$k_t = [A]^a [B]^b = k_n [C]^c [D]^d$$

$$\text{Từ đó ta có: } K_C = \frac{k_t}{k_n} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (\text{II.1})$$

Vậy K là tỉ số giữa tích số nồng độ các chất sản phẩm phản ứng và tích nồng độ của các chất tham gia phản ứng.

Ở một nhiệt độ xác định k_t , k_n là hằng số nên K_C cũng là một hằng số và được gọi là hằng số cân bằng của phản ứng.

[II.1] là biểu thức của định luật tác dụng khối lượng áp dụng cho cân bằng hoá học.

"Khi hệ đạt trạng thái cân bằng, tích số nồng độ của sản phẩm phản ứng với số mũ là hệ số tỷ lệ của chúng chia cho tích số nồng độ của các chất tham gia phản ứng với số mũ là hệ số tỷ lệ tương ứng luôn luôn là một hằng số ở một nhiệt độ xác định gọi là hằng số cân bằng".

K là đại lượng đặc trưng cho một cân bằng, K càng lớn cân bằng càng chuyển theo chiều thuận.

Kí hiệu:

K_C : khi hằng số cân bằng được biểu thị qua nồng độ các chất

K_p : Khi hằng số cân bằng được biểu thị qua áp suất

$$\text{Khi đó: } K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

Trong đó: P_A, P_B, P_C, P_D là áp suất lúc cân bằng của A, B, C, D trong hệ.

2.2. Quan hệ giữa K_C và K_p

Từ phương trình:

$$PV = nRT$$

với p_i : áp suất riêng phần của khí i

$$\text{Ta có: } p_i V = n_i RT \quad \rightarrow \quad p_i = \frac{n_i}{V} RT$$

$$\rightarrow \quad p_i = c_i RT$$

Thay các giá trị của p_i vào biểu thức tính K_p ta có:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{[(C)RT]^c [(D)RT]^d}{[(A)RT]^a [(B)RT]^b}$$

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot (RT)^{(c+d) - (a+b)}$$

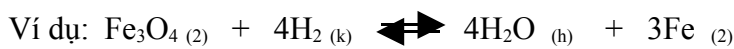
$$\text{Vậy } K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$$

Với $\Delta n = (c + d) - (a + b)$

Khi $\Delta n = 0$ tức là số phân tử khí ở 2 vế bằng nhau thì $K_p = K_c$

Khi $\Delta n \neq 0$ thì $K_p \neq K_c$

* Nếu chất phản ứng hoặc sản phẩm là chất rắn thì nồng độ hoặc áp suất riêng phần xem như không đổi nên các chất này không có mặt trong biểu thức hằng số cân bằng.



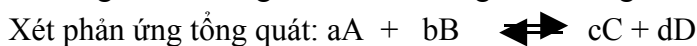
$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{H}_2]^4} \quad \text{và} \quad K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^4}{P_{\text{H}_2}^4}$$

* *Chú ý:*

Đối với các loại cân bằng khác nhau thì hằng số cân bằng có tên gọi khác nhau.

- Đối với cân bằng axit bazơ, ta có K_a, K_b
- Đối với cân bằng kết tủa ta có tích số tan T
- Đối với chất điện li ta có hằng số điện li: K_{dl}
- Đối với phức chất ta có hằng số không bền: $K_{\text{không bền}}$

2.3. Hằng số cân bằng và các đại lượng nhiệt động



* Nếu A, B, C, D là các chất tan trong dung dịch loãng của chúng người ta đã chứng minh được:

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

hay $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_p$

Chuyển sang logarit thập phân ta có:

$$\Delta G = \Delta G^0 + 2,3 RT \lg K_p$$

Khi đạt hệ trạng thái cân bằng ΔG phản ứng = 0 thì

$$\Delta G^0 = -2,3 RT \lg K_p$$

Thay $R = 1,98$ vào ta có: $\Delta G^0 = -4,56 T \lg K_p$

Đây là biểu thức quan hệ giữa hằng số cân bằng và các đại lượng nhiệt động như sau:

$$\lg K_p = - \frac{\Delta G^0}{4,56 T}$$

hay

$$K_p = 10^{-\Delta G^0 / 4,56 T}$$

III. Sự chuyển dịch cân bằng và nguyên lý chuyển dịch cân bằng

1. Khái niệm về sự chuyển dịch cân bằng. Nguyên lý chuyển dịch cân bằng

Ta thấy một hệ cân bằng được đặc trưng bằng các giá trị xác định của các đại lượng nhiệt động như: nhiệt độ, áp suất, số mol ... Nếu ta thay đổi các yếu tố này thì cân bằng của hệ sẽ thay đổi và hệ sẽ chuyển sang trạng thái cân bằng mới.

Mọi sự chuyển dịch cân bằng đều tuân theo nguyên lí chuyển dịch cân bằng lechaterlier như sau: "Khi một hệ đang ở trạng thái cân bằng nếu ta thay đổi một trong các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng như nhiệt độ, áp suất, số mol ... cân bằng sẽ chuyển về phía chống lại sự thay đổi đó".

Ta có thể cụ thể hoá sự chuyển dịch cân bằng như sau:

Yếu tố tác dụng	Cân bằng chuyển về phía
- Tăng nhiệt độ	- Chiều phản ứng thu nhiệt
- Hạ nhiệt độ	- Chiều phản ứng phát nhiệt
- Tăng nồng độ chất tham gia	- Chiều thuận
- Tăng nồng độ sản phẩm	- Chiều nghịch
- Tăng áp suất	- Chiều giảm số ph tử khí (giảm P)
- Hạ áp suất	- Chiều tăng số phân tử khí (tăng P)

2. Xét một số ví dụ về chuyển dịch cân bằng

2.1. Ảnh hưởng của nồng độ



đang ở trạng thái cân bằng.

Nếu tăng nồng độ FeCl_3 hoặc KSCN thì tốc độ phản ứng thuận tăng còn tốc độ phản ứng nghịch chưa tăng do đó tạo thành nhiều Fe(SCN)_3 hơn nên ta thấy màu đỏ của dung dịch tăng lên, cân bằng chuyển theo chiều giảm nồng độ của FeCl_3 và KSCN .

Khi cho KCl vào, tốc độ của phản ứng nghịch tăng nên màu đỏ của dung dịch giảm hơn so với ban đầu vì vậy cân bằng chuyển theo chiều nghịch, chiều giảm nồng độ KCl .

2.2. Ảnh hưởng của áp suất

Xét phản ứng thuận nghịch



đang ở trạng thái cân bằng.

Cân bằng sẽ chuyển theo chiều nào nếu ta tăng áp suất của hệ lên 2 lần và giảm áp suất của hệ xuống 2 lần?

Giả sử hệ đang ở trạng thái cân bằng nào đó ứng với nồng độ các chất là:

$$[\text{NO}] = a; \quad [\text{O}_2] = b; \quad [\text{NO}_2] = c$$

khi đó ta có:

$$v_t = k_t [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

$$v_n = k_n [\text{NO}_2]^2$$

tại trạng thái cân bằng: $v_t = v_n$

$$\text{nên} \quad k_t a^2 b = k_n c^2$$

* Khi tăng áp suất của hệ lên 2 lần thì nồng độ các chất tăng lên gấp đôi nghĩa là:

$$[\text{NO}] = 2a \quad [\text{O}_2] = 2b \quad [\text{NO}_2] = 2c$$

$$\text{khi đó} \quad v_t = k_t (2a)^2 (2b) = 8k_t a^2 b$$

(Tốc độ phản ứng thuận tăng lên 8 lần)

$$v_n = k_n (2c)^2 = 4knc^2$$

(Tốc độ phản ứng nghịch tăng lên 4 lần)

Vậy v_t tăng nhanh hơn v_n và cân bằng chuyển theo chiều thuận.

Ngược lại nếu giảm áp suất của hệ xuống 2 lần, nồng độ của các chất giảm còn 1/2 so với ban đầu, khi đó:

$$[\text{NO}] = a/2 \quad [\text{O}_2] = b/2 \quad [\text{NO}_2] = c/2$$

$$\text{Nên } v_t = k_t (a/2)^2 (b/2) = 1/8k_t a^2 b$$

(Tốc độ phản ứng thuận giảm 8 lần)

$$v_n = k_n (c/2)^2 = 1/4knc^2$$

(Tốc độ phản ứng giảm 4 lần)

Vậy v_n lớn hơn v_t do đó phản ứng chuyển theo chiều nghịch, chiều tăng áp suất của hệ.

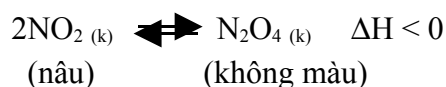
* *Chú ý:*

Trong trường hợp tổng số phân tử khí ở 2 vế của phương trình bằng nhau. Việc tăng hoặc giảm áp suất của hệ không ảnh hưởng đến trạng thái cân bằng.

2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Khi tăng nhiệt độ nghĩa là ta đã cung cấp thêm năng lượng cho hệ, phản ứng thu nhiệt (cần năng lượng) được tăng cường, khi đó vận tốc của phản ứng thu nhiệt tăng hơn tốc độ của phản ứng phát nhiệt, kết quả phản ứng chạy theo chiều phản ứng thu nhiệt.

Ví dụ: Khi tăng nhiệt độ của phản ứng



thì phản ứng sẽ chuyển theo chiều chống lại sự tăng nhiệt độ tức là chiều nghịch (chiều phản ứng thu nhiệt) ta thấy khí NO_2 được tạo nên nhiều hơn, màu nâu đậm dần.

Ngược lại khi hạ nhiệt độ, cân bằng chuyển theo chiều thuận, chiều tăng nhiệt độ (phản ứng phát nhiệt) màu nâu nhạt dần, cân bằng chuyển về phía tạo N_2O_4 nhiều hơn.

CHƯƠNG VII

DUNG DỊCH

Dung dịch là một hệ đồng nhất gồm chất tan và dung môi mà thành phần có thể biến đổi trong một giới hạn rộng

Các phản ứng hóa học thường xảy ra trong dung dịch lỏng với dung môi là nước. Vì vậy việc tìm hiểu các quy luật chi phối các phản ứng xảy ra trong dung dịch nước là điều rất cần thiết.

I. Nồng độ và độ tan của dung dịch

1. Nồng độ

Để biểu thị thành phần của một dung dịch, người ta dùng nồng độ dung dịch. Vậy nồng độ dung dịch là lượng chất tan có trong một lượng xác định dung dịch hoặc dung môi, lượng chất tan lớn tạo dung dịch đặc, ngược lại là dung dịch loãng.

1.1. Nồng độ %

1.1.1. Nồng độ % theo khối lượng

Biểu thị số gam chất tan có trong 100g dung dịch.

m_{ct} : khối lượng chất tan(g)

$$C\% = \frac{m_{ct}}{m_{dd}} \cdot 100 \quad m_{dd}: \text{khối lượng dung dịch (g)}$$

Ví dụ: dung dịch saccarozơ 5% nghĩa là trong 100g dung dịch có 5g saccarozơ và 95g H₂O.

1.1.2. Nồng độ % theo thể tích

Biểu thị số ml chất tan có trong 100ml dung dịch.

Ví dụ: ancol etylic 70% nghĩa là trong 100ml dung dịch rượu này cần có 70ml C₂H₅OH nguyên chất và 30ml H₂O.

1.2. Nồng độ mol / l (M).

Biểu thị số mol chất tan có trong một lít dung dịch.

$$C_M = \frac{n_{ct}}{V_{dd}} \quad V: \text{thể tích (l)}$$

n: số mol

1.3. Nồng độ molan

Biểu thị số mol chất tan có trong 1000g dung môi.

Ví dụ: dung dịch NaCl 0,2 molan: dung dịch chứa 2 mol (=11,7g) NaCl trong 1000 gam nước.

1.4. Nồng độ phần mol (hoặc phân số mol)

Nồng độ phần mol của một chất là tỉ số giữa số mol của chất đó và tổng số mol các chất có trong dung dịch.

$$\chi_A = \frac{n_A}{\sum n} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

* *Chú ý :*

Tổng nồng độ phân mol của các chất có trong dung dịch bằng 1.

1.5. Nồng độ đương lượng gam (N)

Biểu thị số đương lượng gam chất tan có trong một lượng dung dịch.

$$N = \frac{n'}{V}$$

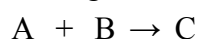
n' : số đương lượng gam chất tan có trong dung dịch.

V : thể tích (l)

Ví dụ: dung dịch HCl 2N: là dung dịch có chứa 2 đương lượng gam hoặc 2x36,5g HCl nguyên chất.

* *Áp dụng định luật đương lượng cho các phản ứng trong dung dịch*

Giả sử phản ứng :



Gọi:

N_A, N_B : Nồng độ đương lượng gam của 2 dung dịch A và B

V_A, V_B : Thể tích của 2 dung dịch A và B phản ứng vừa đủ với nhau

Theo định luật đương lượng ta có:

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$$

Đây là biểu thức toán học áp dụng định luật đương lượng cho dung dịch.

1.6. Mối quan hệ giữa các nồng độ

1.6.1. Giữa nồng độ phân tử gam và nồng độ %

$$C_M = \frac{10dC\%}{M}$$

M : khối lượng phân tử chất tan

C_M : nồng độ mol của dung dịch

D : khối lượng riêng của dung dịch

$C\%$: nồng độ % của dung dịch

1.6.2. Giữa nồng độ đương lượng và nồng độ % của dung dịch

$$C_N = \frac{10dC}{\% \cdot Đ}$$

$C\%$: nồng độ % của dung dịch

$Đ$: đương lượng gam

6.3. Giữa C_M và C_N

$$C_N = n.C_M$$

$n =$ Số điện tích mà 1 ptg chất trao đổi
 hoặc $n =$ Số e mà 1 ptg chất trao đổi

2. Độ tan và các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan

2.1. Khái niệm về độ tan

Ở một nhiệt độ nhất định độ tan của một chất trong một dung môi xác định bằng nồng độ của dung dịch bão hòa chất đó.

Thông thường độ tan của chất rắn trong một chất lỏng được biểu thị bằng số mol chất tan có trong một lít dung dịch.

Đối với chất khí tan trong chất lỏng thì độ tan được biểu diễn bằng thể tích chất khí bão hòa trong một thể tích xác định của dung môi.

Độ tan thường được kí hiệu là S

- Khi dung dịch có nồng độ nhỏ hơn độ tan ta có dung dịch chưa bão hòa, chất tan có thể tan thêm.

- Khi dung dịch có nồng độ lớn hơn độ tan ở cùng nhiệt độ thì ta có dung dịch quá bão hòa.

Các dung dịch quá bão hòa không bền, nếu khuấy, lắc hoặc thêm vào dung dịch một vài tinh thể chất rắn đó sẽ có sự kết tinh chất tan từ dung dịch và dung dịch sẽ trở về trạng thái bão hòa.

2.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan

- Bản chất chất tan và bản chất dung môi:

Cùng một chất tan nhưng có thể tan nhiều hay ít khác nhau trong những dung môi khác nhau.

Thường các chất phân cực hoặc hợp chất ion tan trong các dung môi phân cực, còn dung môi không phân cực hòa tan các chất không phân cực.

- Nhiệt độ :

Độ tan của một chất tăng khi nhiệt độ tăng, nếu quá trình hòa tan đó thu nhiệt.

Ví dụ : NH_4Cl , KNO_3 ... tan nhiều khi đun nóng

Độ tan của chất khí giảm khi nhiệt độ tăng vì quá trình hòa tan của các chất khí phát nhiệt.

Độ tan của các chất khí tỉ lệ với áp suất riêng phần của chất khí đó.

$$S = K.P_i$$

K : hằng số tỉ lệ

P_i : áp suất riêng phần của chất khí

S : độ tan của chất khí trong chất lỏng (g/100g dung môi)

Đây là nội dung của *định luật Henry* về độ tan của chất khí trong chất lỏng .

II. Áp suất hơi bão hòa của dung dịch chứa chất tan không điện li và không bay hơi. Định luật Raoult I

Dung dịch không điện li là dung dịch mà trong đó chứa chất tan tồn tại dưới dạng phân tử. Đây là các dung dịch thực có dung môi lỏng, chất tan có thể là chất rắn, lỏng hoặc khí.

1. Khái niệm về áp suất hơi bão hòa

Do chuyển động nhiệt, các phân tử chất lỏng tinh khiết đựng trong bình kín sẽ tách khỏi bề mặt chất lỏng và biến thành hơi. Quá trình này gọi là quá trình bay hơi. Mặt khác, các phân tử chất lỏng tinh khiết A ở trạng thái hơi cũng chuyển động hỗn loạn, va vào bề mặt chất lỏng và một số phân tử có thể ngưng tụ trở lại, quá trình này gọi là quá trình ngưng tụ. Khi vận tốc hai quá trình này bằng nhau thì tồn tại cân bằng:



Hơi nằm cân bằng với trạng thái lỏng gọi là hơi bão hòa, nó gây ra áp suất hơi bão hòa của chất nguyên chất.

Tại một nhiệt độ xác định, mỗi chất có một giá trị áp suất hơi bão hòa khác nhau, phụ thuộc bản chất của chất.

Quá trình bay hơi là quá trình thu nhiệt, khi tăng nhiệt độ thì áp suất hơi bão hòa của các chất tăng.

2. Áp suất hơi bão hòa của dung dịch chứa chất tan không bay hơi, không điện li

Khi hoà tan một chất tan không điện li và không bay hơi vào một dung môi thì các phân tử chất tan sẽ phân bố đồng đều trong toàn bộ thể tích của dung môi. Một số phân tử dung môi có trên mặt thoáng được thay thế bởi các phân tử chất tan không bay hơi, một số phân tử dung môi bay hơi giảm và do đó áp suất hơi bão hòa của dung môi trong dung dịch bé hơn so với áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất. Số phân tử chất tan càng tăng thì số phân tử dung môi thoát ra càng ít, do đó áp suất hơi bão hòa của dung dịch (P_1) luôn luôn nhỏ hơn áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất (P_0).

Sự giảm áp suất hơi bão hòa của dung dịch tuân theo định luật Raoult I.

"Áp suất hơi bão hòa của dung dịch bằng áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất nhân với phần mol của dung môi trong dung dịch".

$$P_1 = P_0 N_{dm} = P_0 \frac{n_{dm}}{n_{dm} + n_{ct}}$$

P_1 : áp suất hơi bão hòa của dung dịch

P_0 : áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất

N_{dm} : phần mol của dung môi trong dung dịch

Nếu gọi $N_{\text{chất tan}}$ là nồng độ phần mol của chất tan trong dung dịch thì:

$$N_{dm} + N_{ct} = 1$$

ΔP : độ giảm áp suất hơi bão hòa của dung dịch

$\Delta P/P_0$: độ giảm tương đối áp suất hơi bão hòa của dung dịch

$$\Rightarrow N_{ct} = \frac{P_0 - P_1}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0}$$

Do đó, định luật Raoult I có thể phát biểu cách khác:

" Tại một nhiệt độ xác định, độ giảm tương đối áp suất hơi bão hoà của dung dịch chứa chất tan không bay hơi và không điện li bằng nồng độ phần mol của chất tan trong dung dịch ".

III. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch định luật Raoult II

Nhiệt độ của chất lỏng là nhiệt độ mà tại đó áp suất hơi bão hoà của chất lỏng bằng áp suất hơi bão hoà của khí quyển .

- Nhiệt độ đông đặc (kết tinh) của chất lỏng là nhiệt độ mà tại đó áp suất hơi bão hoà của pha lỏng bằng áp suất hơi bão hoà của pha rắn.

- Do dung dịch có áp suất hơi bão hoà nhỏ hơn áp suất hơi bão hoà của dung môi nguyên chất nên muốn cho áp suất hơi bão hoà của dung dịch bằng áp suất khí quyển cần phải tăng nhiệt độ của dung dịch lên nên nhiệt độ sôi của dung dịch lớn hơn nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất .

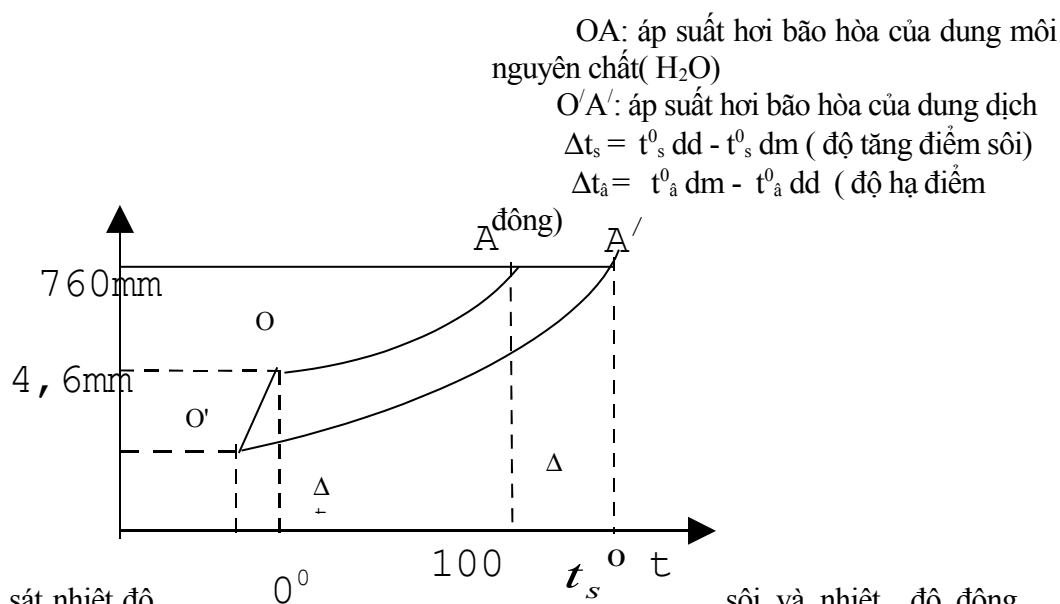
- Do áp suất hơi bão hoà của dung dịch nhỏ hơn áp suất hơi bão hoà của dung môi nguyên chất nên để cho áp suất hơi bão hoà trên pha rắn bằng áp suất hơi bão hoà trên pha lỏng (của dung dịch) cần phải hạ nhiệt độ đông của dung dịch xuống, nghĩa là: nhiệt độ đông của dung dịch nhỏ hơn nhiệt độ đông của dung môi nguyên chất.

Ví dụ:

- Nước sôi ở 100°C , dung dịch sôi ở $t_s^0 > 100^{\circ}\text{C}$

- Nước đông ở 0°C , dung dịch đông ở $t_d^0 < 0^{\circ}\text{C}$

Giản đồ về áp suất hơi bão hoà của dung dịch và dung môi H₂O như sau:



Khi khảo sát nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông của dung môi và dung dịch, Raoult đã đưa ra định luật II như sau:

" Độ tăng điểm sôi và độ hạ điểm đông của dung dịch tỉ lệ với nồng độ molan của chất tan trong dung dịch ".

Định luật này được hệ thức hoá như sau:

$$\Delta t_s = K_s \cdot C_m$$

$$\Delta t_d = K_d \cdot C_m$$

Trong đó

$\Delta t_s, \Delta t_d$ (độ tăng điểm sôi, độ hạ điểm đông của dung dịch so với dung môi nguyên chất

C_m : nồng độ molan của chất tan trong dung dịch

K_s, K_d : hằng số nghiệm sôi và hằng số nghiệm đông của dung môi nguyên chất

Giá trị K_s, K_d chỉ phụ thuộc vào bản chất của dung môi.

Đây là một trong những phương pháp xác định phân tử lượng của chất tan bằng thực nghiệm.

Bảng giá trị K_s, K_d của một số chất:

Chất	K_d (độ / mol)	K_s (độ / mol)
H ₂ O	1,86	0,516
C ₆ H ₆	5,12	2,67
Dietylete	1,79	2,11
Phenol	7,27	3,04
Anilin	5,78	3,22

Ví dụ:

Tính t_s^0, t_d^0 của dung dịch chứa 9g glucoza trong 100g H₂O. Cho $K_s(\text{H}_2\text{O}) = 0,516$;
 $K_d(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$

Giải:

$$C_m = \frac{9 \cdot 1000}{100 \cdot M_{\text{glucoza}}} = \frac{9 \cdot 1000}{100 \cdot 180} = 0,5$$

$$\Delta t_s = 0,516 \cdot 0,5 = 0,26$$

$$\Delta t_d = 1,86 \cdot 0,5 = 0,930$$

Vậy t_0 sôi của dung dịch đó là: $t_s = 100 + 0,26 = 100,26^\circ\text{C}$

t_0 đông của dung dịch đó là: $t_d = 0 - 0,93 = - 0,93^\circ\text{C}$

IV. Áp suất thẩm thấu của dung dịch

1. Hiện tượng thẩm thấu

Hiện tượng thẩm thấu xuất hiện khi cho dung dịch tiếp xúc với dung môi qua một màng bán thấm - là màng chỉ cho các phân tử dung môi đi qua mà không cho các phân tử chất tan đi qua (do kích thước lỗ của màng nhỏ). Đa số các màng tế bào đều có tính chất bán thấm.

- Thí nghiệm:

Dùng một phễu có cuống dài, miệng phễu được bịt kín bằng một màng bán thấm. Cho nước đường bão hoà vào trong phễu, sau đó nhúng phễu vào trong chậu nước, mức nước của phễu và chậu ngang nhau. Sau vài giờ, dung dịch dâng lên trong cuống phễu vì màng bán thấm đã cho các phân tử dung môi đi qua. Khi đạt đến độ cao h nào đó thì nước không dâng lên được nữa, và lượng nước đi qua màng bán thấm từ hai phía là như nhau trong cùng một đơn vị thời gian, lúc này hiện tượng thẩm thấu dừng lại.

- Vậy :

Lực cản tác dụng lên một đơn vị diện tích của màng bán thấm để làm triệt tiêu hiện tượng thẩm thấu gọi là áp suất thẩm thấu (kí hiệu π). Áp suất này bằng áp suất thuỷ tĩnh của cột chất lỏng có chiều cao h gây ra.

2. Định luật Van't Hoff về áp suất thẩm thấu

Năm 1887 Van't Hoff xác định áp suất thẩm thấu của dung dịch hoà mẫn phương trình

$$\pi V = nRT$$

$$V \text{ ; } C = n / V \quad \text{nên ta có} \quad \pi = CRT$$

C: nồng độ mol/l

V: thể tích dung dịch

R: hằng số khí

T: nhiệt độ tuyệt đối

" Áp suất thẩm thấu của chất tan trong dung dịch loãng có độ lớn bằng áp suất gây bởi chất đó nếu như ở cùng nhiệt độ đó nó ở trạng thái khí và chiếm thể tích bằng thể tích dung dịch ".

Định luật này chỉ áp dụng cho dung dịch loãng chứa chất tan không bay hơi vì khi đó không có sự tương tác giữa các chất. Áp suất thẩm thấu chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và nồng độ chất tan.

Ứng dụng: Việc đo áp suất thẩm thấu cũng được sử dụng để xác định khối lượng phân tử chất tan.

$$\pi = CRT = \frac{m}{MV} RT \Rightarrow M = \frac{mRT}{\pi V}$$

Ví dụ: Cho áp suất thẩm thấu của một dung dịch chứa π 0,66g urê $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ trong 250ml dung dịch đó ở 330C bằng 836mmHg. Tính phân tử lượng của urê.

Giải:

$$\pi V = \frac{m}{M} RT \Rightarrow M = \frac{mRT}{\pi V} = \frac{0.66 \cdot 62400 \cdot 306}{836 \cdot 250} = 60,3 \text{ đvC}$$

3. Ứng dụng hiện tượng thẩm thấu và áp suất thẩm thấu

Hiện tượng thẩm thấu và áp suất thẩm thấu có ý nghĩa lớn trong một số quá trình sinh học. Thẩm thấu là nguyên nhân trực tiếp của quá trình hút nước từ môi trường và quá trình vận chuyển nước trong cơ thể sinh vật.

Dịch tế bào của mỗi cơ thể sống có nồng độ các chất dinh dưỡng xác định nên có áp suất thẩm thấu xác định. Khi áp suất thẩm thấu của dịch tế bào lớn hơn của môi trường sẽ gây ra sự thẩm thấu nước ở môi trường vào tế bào và làm cho nước di chuyển từ tế bào nọ sang tế bào kia.

Ví dụ:

Đối với cây trồng, sự thoát hơi nước từ lá làm cho quá trình thẩm thấu nước từ môi trường đến ngọn và lá cây tăng. Ngược lại, khi môi trường có nồng độ chất cao hơn dung dịch tế bào, gây ra sự thẩm thấu nước từ tế bào ra môi trường, tế bào co lại và có thể chết. Mỗi sinh vật chỉ phát triển

bình thường trong môi trường có áp suất thẩm thấu thích hợp. Do đó nếu bón phân với nồng độ quá lớn có thể làm cây chết vì mất nước.

Đối với con người một sự thay đổi nhỏ về áp suất thẩm thấu của máu có thể gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến quá trình trao đổi chất trong cơ thể.

Ví dụ:

Khi tiêm các dung dịch vào máu người bình thường thì dung dịch đó phải có áp suất thẩm thấu bằng áp suất thẩm thấu máu (dung dịch gọi là dung dịch đẳng trương). Nếu lớn hơn hay nhỏ hơn áp suất thẩm thấu máu đều gây ra hiện tượng phá vỡ hồng cầu.

- Nếu dung dịch ưu trương: dung dịch có áp suất thẩm thấu lớn hơn áp suất thẩm thấu máu thì hồng cầu teo lại do nồng độ muối lớn nên nước đi ra khỏi hồng cầu.

- Nếu dung dịch nhược trương: dung dịch có áp suất thẩm thấu nhỏ hơn áp suất thẩm thấu máu thì nước đi vào hồng cầu (do nồng độ muối bé) nên hồng cầu phình ra và vỡ.

CHƯƠNG VIII

DUNG DỊCH ĐIỆN LI

I. Thuyết điện li

1. Tính chất của dung dịch điện li

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

$$\begin{aligned}\pi' &= iCRT = i\pi \\ \Delta t'_s &= i\Delta t_s = iK_s C_m \\ \Delta t'_d &= i\Delta t_d = iK_d C_m\end{aligned}$$

hay

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

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

2. Thuyết điện li

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

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

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

- Các chất khác nhau có mức độ phân li khác nhau nên ta có chất điện li mạnh và chất điện li yếu.

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

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

$$i = \frac{\text{số tiểu phân hòa tan}}{\text{số phân tử chất tan}}$$

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

3. Độ điện li α

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

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

C : nồng độ (số phân tử gam) chất đã điện li

C_0 : nồng độ (số phân tử gam) chất đã hoà tan

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

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

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

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

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

m: số ion mà mỗi phân tử điện li

i: hệ số Van't Hoff

α : độ điện li

II. Cân bằng trong dung dịch chất điện li yếu

1. Hằng số điện li

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

Giả sử có cân bằng: $HA = H^+ + A^-$

Ta có:

H^+, A^- : nồng độ mol

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

2. Mối liên hệ giữa hằng số điện li và độ điện li

- Định luật pha loãng Ostwald

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

	$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$
Ban đầu	C 0 0
Khi có điện li	αC αC αC
Cân bằng	$C - \alpha C$ αC αC

α : độ điện li

αC : số phân tử gam HA đã điện li

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

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

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

Khi $\alpha \ll 1$ thì có thể xem $1 - \alpha \approx 1$

Khi đó ta có biểu thức đơn giản hơn là

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

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

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

III. Đặc điểm điện li của axit và bazơ

1. Quan điểm của Arrhenius

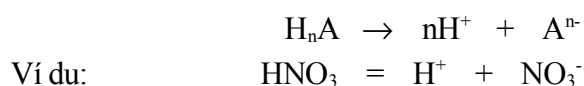
1.1. Chất điện li mạnh và chất điện li yếu

- Chất điện li mạnh: là chất có khả năng chất điện li hoàn toàn thành các ion nghĩa là trong dung dịch không còn phân tử chưa điện li; gồm: axit mạnh, bazơ mạnh và muối của chúng.

- Chất điện li yếu: là chất chỉ điện li một phần thành ion (hoặc chỉ có một số phân tử điện li ra ion); gồm: axit yếu, bazơ yếu, muối của bazơ yếu và axit yếu.

1.2. Axit và sự điện li

- Axit là chất trong dung dịch điện li ra ion H^+ (H_3O^+) và anion gốc axit :



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

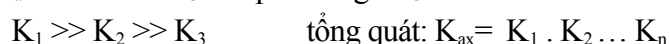
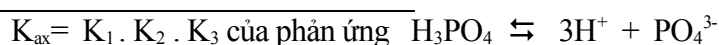
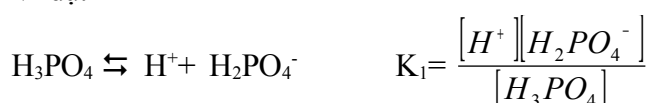
- Axit điện li hoàn toàn là axit mạnh, axit yếu điện li không hoàn toàn.
- Đối với axit yếu:



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

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

Ví dụ:



1.3. Bazo và sự điện li của bazo

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



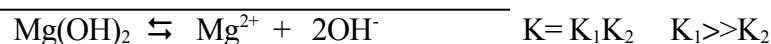
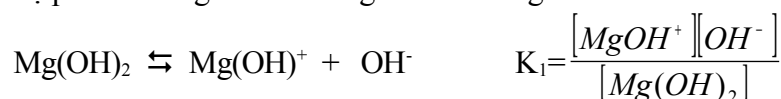
Tính bazo do ion OH^- quyết định, chất điện li càng nhiều ion OH^- thì tính bazo càng mạnh.

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



$$K_B = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

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

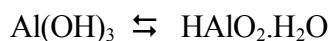


1.4. Sự điện li của các hydroxit lưỡng tính

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

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

Ví dụ:



Các hydroxit lưỡng tính:

$Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Sn(OH)_4$, $Pb(OH)_2$, $Sb(OH)_4$ và $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$,.....

1.5. Muối và sự điện li

- Muối là sản phẩm của sự tác dụng một axit với một bazơ. Trong phân tử có chứa cation kim loại và cation gốc axit..

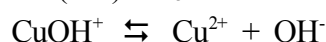
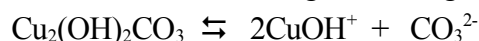
- Muối trung tính điện li cho cation kim loại và anion gốc axit không chứa H có thể thay thế được cation kim loại.



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



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



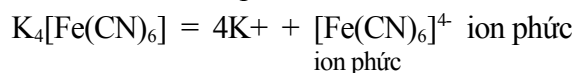
- Muối đơn: Trong phân tử có khả năng điện li hai loại ion đơn.



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



- Muối phức: điện li cho ion phức.



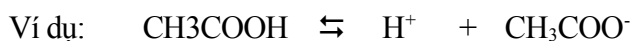
2. Quan điểm axit - bazơ của Bronsted

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

Bronsted mở rộng quan niệm axit - bazơ như sau:

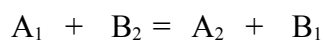
Axit là những chất trong dung dịch có khả năng nhường proton H^+ và bazơ là những chất có khả năng nhận H^+ .



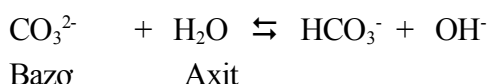
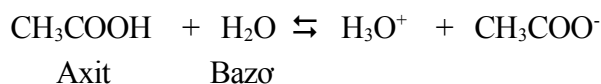


Các axit, bazơ có thể là phân tử trung hoà hoặc ion. Axit nào dễ cho proton H^+ là axit mạnh, bazơ nào dễ nhận proton H^+ là bazơ mạnh.

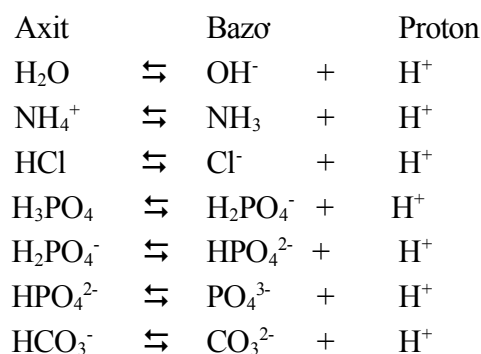
Phương trình tổng quát:



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



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



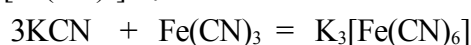
IV. Dung dịch phức chất

1. Định nghĩa

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

Ví dụ:

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: tạo ra từ hai muối đơn.



2. Cấu tạo phức chất

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

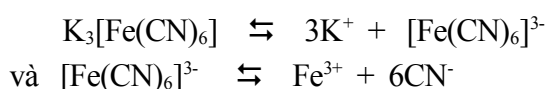
- Phức anion: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

- Phức cation: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

Các phối tử phổ biến: H_2O , NH_3 , NO , CO , OH^-
 aquơ amin nitrozil cacbolxyl hydroxo

3. Hằng số không bền của phức chất

Xét phức $K_3[Fe(CN)_6]$ trong dung dịch, chúng phân li ra ion đơn K^+ và ion phức $[Fe(CN)_6]^{3-}$



$$K_{cb} = \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{3-}}$$

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

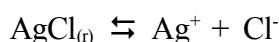
K_{cb} càng nhỏ thì phức càng bền; càng lớn thì phức càng kém bền ion phức phân li ra các ion đơn càng nhiều.

V. Chất điện li ít tan - tích số tan

1. Định nghĩa tích số tan

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

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



Hằng số cân bằng của hệ dị thể này là:

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

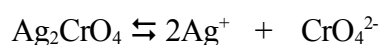
K trong trường hợp này là tích số tan và kí hiệu T . T không phụ thuộc vào nồng độ của Ag^+ và nồng độ của Cl^- mà chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

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

Định nghĩa:

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

Ví dụ:



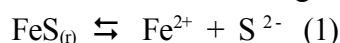
$$T_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

Tích số tan càng lớn thì chất càng dễ tan.

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

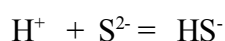
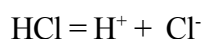
Ví dụ: Xét quá trình hoà tan FeS bằng HCl .

Trong dung dịch FeS tồn tại cân bằng:



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

Khi thêm HCl vào:



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

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

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

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

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

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

1. Tích số ion của nước

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



Áp dụng định luật tác dụng khối lượng ta có:

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

K_n gọi là tích số ion của nước

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

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

Ta có:

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

2. Độ pH

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

PH được gọi là chỉ số hydro hay độ pH.

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

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

- Dung dịch trung tính: $pH=7$
- Dung dịch axit: $pH<7$
- Dung dịch bazơ: $pH>7$

3. Chất chỉ thị về pH

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

3.1. Định nghĩa

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

Ví dụ:

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



Dạng axit

Dạng bazơ

- Nếu môi trường axit thì cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch, cho đến khi $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \geq 10$ thì dung dịch có màu dạng axit.

- Nếu môi trường bazơ thì cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận, cho đến khi $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \geq 10$ thì dung dịch có màu dạng bazơ.

3.2. Khoảng đổi màu của chất chỉ thị

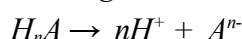
Là khoảng pH từ khi chỉ thị bắt đầu chuyển màu đến chuyển màu hoàn toàn.

Khoảng đổi màu của một số chất chỉ thị

Chất chỉ thị	Khoảng đổi màu	Màu dạng axit	Màu dạng bazơ
Metyl da cam	3,1 - 4,4	Đỏ cam	Vàng
Metyl đỏ	4,4 - 6,2	Đỏ	Vàng
Quỳ	5 - 8	Đỏ	Xanh
Phenolftalein	8 - 10	Không màu	Hồng
Timolftalein	9,4 - 10,6	Không màu	Xanh

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

4. Độ pH của một số dung dịch



4.1. Dung dịch axit

- Axit mạnh:

$$\alpha = 1 \Rightarrow [\text{H}^+] = n C_a$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH} = -\lg(nC_a)$$

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

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

- Axit yếu đơn chức:



nồng độ ban đầu C_a

nồng độ axit đã phân li αC_a αC_a αC_a

nồng độ axit còn lại $C_a(1 - \alpha)$ αC_a αC_a

$$\alpha \ll 1 \Rightarrow 1 - \alpha \rightarrow 1 \Rightarrow [\text{HA}] \rightarrow C_a$$

$$\Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{(1 - \alpha)C_a} = \frac{[\text{H}^+]}{C_a} \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_a}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \lg C_a)$$

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

4.2. Dung dịch bazơ



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

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

C_b : Nồng độ ban đầu của bazơ

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

m: số ion OH^- do một phân tử phân li

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

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

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{pK}_b - \lg C_b)$$

K_b : hằng số bazơ

C_b : nồng độ ban đầu của bazơ

VII. Sự thủy phân của muối

1. Định nghĩa phản ứng thủy phân

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

2. Điều kiện xảy ra phản ứng thủy phân

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

3. Các loại muối thủy phân (thỏa mãn điều kiện thủy phân)

- Muối của bazơ yếu với axit mạnh: thủy phân tạo bazơ yếu và $\text{pH} < 7$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} (\text{pK}_b + \lg C_m)$$

Với C_m : nồng độ ban đầu của muối

Ví dụ:



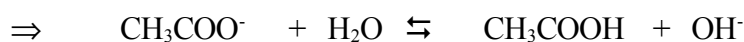
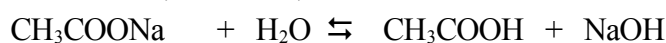
pH của dung dịch được quyết định bởi H^+ tự do $\Rightarrow \text{pH} < 7$

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

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

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \lg C_m)$$

Ví dụ: $\text{CH}_3\text{COONa}, \text{NaHCO}_3, \dots$



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

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

Ví dụ:



VII. Dung dịch đệm

1. Định nghĩa

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

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

2. Phân loại

Có hai loại hệ đệm:

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

Ví dụ: hệ đệm amoni $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$

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

Ví dụ: hệ đệm axetat $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$

Ngoài ra có hệ đệm gồm hỗn hợp hai muối có khả năng trao đổi H^+ như: $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$; $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$; $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{Na}_3\text{PO}_4$, hỗn hợp các axit amin.

3. Cơ chế tác dụng đệm

Xét hệ đệm axit: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$



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

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

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

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

4. pH của hệ đệm

- Hệ đệm axit:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg C_m / C_a$$

- Hệ đệm bazơ:

$$\text{pH} = 14 - (\text{pK}_b + \lg C_m / C_b)$$

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

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

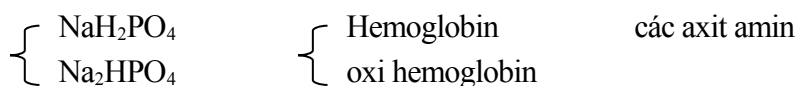
Đối với cây trồng, mỗi loại cây phát triển bình thường trong một môi trường (đất) có độ chua (pH) xác định. Phần lớn các cây chỉ phát triển trong khoảng pH 4- 10. Ngoài giới hạn này chúng sẽ bị chết.

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

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

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

Một số hệ đệm có trong máu:

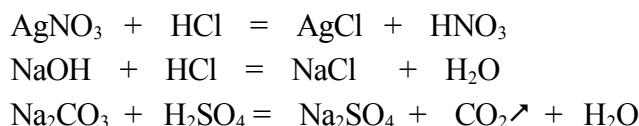


IX. Phản ứng trao đổi và phương pháp phân tích thể tích

1. Điều kiện xảy ra phản ứng trao đổi

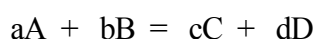
Phản ứng trao đổi chỉ xảy ra khi có sự tạo thành chất điện li yếu, chất dễ bay hơi, hoặc chất ít tan.

Ví dụ:



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

Phương pháp phân tích thể tích dựa trên phản ứng:



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

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

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$$

N: nồng độ đương lượng

V: thể tích (ml, l)

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

Quá trình thực hiện để xác định thể tích dung dịch B phản ứng gọi là quá trình chuẩn độ.

Thời điểm mà tại đó hai chất phản ứng vừa đủ với nhau gọi là điểm tương đương.

Để phát hiện điểm tương đương, trong quá trình chuẩn độ ta dùng các chất chỉ thị màu. Có nhiều loại phản ứng dùng trong phân tích thể tích, mỗi loại có đặc điểm riêng ứng với các chất chỉ thị riêng.



CHƯƠNG IX

HOÁ KEO

Hoá keo là một ngành học khoa học nghiên cứu các hệ phân tán trong đó kích thước của hạt phân tán nằm trong khoảng 10^{-7} - 10^{-5} cm gọi là hệ phân tán keo.

Hoá keo có ý nghĩa lớn trong thổ nhưỡng, canh tác học - Đất là một hệ thống keo phức tạp - kích thước, hình dạng cũng như bản chất của các hạt keo đất quyết định khả năng thấm ướt, khả năng hấp phụ của đất.

Trong công nghiệp, hoá keo được sử dụng rất nhiều:

- Kỹ nghệ đồ gốm sử dụng nguyên liệu đất sét, cao lanh là một loại huyền phù các Aluminosilicat hidrat hoá.

- Các ngành sản xuất giấy, nhuộm, thuốc da.

- Ngành cao su tổng hợp và chất dẻo

- Ngành bào chế thuốc

- Ngành chế biến thức ăn

I. Phân loại

1. Phân loại theo trạng thái tập hợp

1.1. Nếu môi trường phân tán là khí, còn các chất phân tán có thể là rắn, lỏng, khí, người ta gọi đó là AEROSOL.

Ví dụ: hệ bụi (R/K), hệ sương mù (L/K), hệ khói (K/K)

1.2. Nếu môi trường phân tán là lỏng, còn chất tan là rắn, lỏng, khí, người ta gọi đó là LYOSOL.

Ví dụ: dung dịch bùn (R/L), C_6H_6 trong nước (L/L), khí trong nước (K/L).

1.3. Nếu môi trường phân tán là rắn, chất phân tán là rắn, lỏng, khí, người ta gọi đó là XEROSOL.

Ví dụ: Bột khí trong thủy tinh (K/R), thủy ngân trong phosphor (L/R), hợp kim (R/R).

2. Phân loại dựa trên sự tương tác giữa các chất phân tán và môi trường phân tán

2.1. Nếu giữa hạt phân tán và môi trường phân tán có sự tương tác, hệ keo được gọi là hệ keo ưa lưu, khi làm đông tụ thu được một khối đặc gọi là gel.

Ví dụ: Keo protit

2.2. Nếu giữa hạt phân tán và các phân tử dung môi không có sự tương tác, người ta gọi đó là hệ keo ghét lưu

Ví dụ: hệ keo vô cơ

2.3. Nếu một hệ phân tán, trong điều kiện này là hệ phân tán thật, trong điều kiện khác lại là hệ phân tán keo, người ta gọi đó là hệ bán keo.

Ví dụ: dung dịch xà phòng

II. Các phương pháp điều chế và tinh chế keo

Các hệ keo chứa những hạt có kích thước trung gian giữa các phân tử và các hạt thô. Để đạt được độ phân tán keo, người ta có thể sử dụng những phương pháp sau:

- Phương pháp phân tán: chia nhỏ vật chất
- Phương pháp ngưng tụ: liên kết các ion, nguyên tử hay phân tử thành những tập hợp.

1. Phương pháp phân tán

Phân tán là quá trình dùng năng lượng (cơ năng, điện năng, năng lượng của sóng siêu âm ...) để chia nhỏ vật chất rồi phân bố vào một môi trường đồng nhất nào đó. Năng lượng này chủ yếu dùng để thắng lực liên kết giữa các phân tử của tương bị phân tán.

Những phương pháp phân tán thường gặp:

1.1. Phân tán cơ học: nghiền, xay các hạt rắn bằng cối xay keo cho đến khi có kích thước hạt keo.

1.2. Phân tán bằng siêu âm: dao động siêu âm có tần số cao hơn dao động âm thường, dưới tác dụng của dao động siêu âm, tiểu phân thô bị dẫn và nén liên tục, do đó bị gãy thành các tiểu phân có kích thước bằng hạt keo.

1.3. Phương pháp keo tán (sự pepti hoá) làm tan kết tủa do sự keo tụ gây ra - Phương pháp keo tán được thực hiện bằng cách làm giảm lực liên kết giữa các hạt lớn bằng chất điện li nào đó, kết quả những hạt lớn phân tán thành những hạt nhỏ có kích thước hạt keo.

Ví dụ: Cho FeCl_3 vào ống nghiệm đựng keo thô $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và lắc, một lúc sau dung dịch có màu đỏ thẫm và kết tủa biến mất.

Trong thiên nhiên, sự tạo thành các dung dịch keo chủ yếu xảy ra dưới tác dụng của các yếu tố cơ học như sự rửa trôi, sự bào mòn ...

2. Phương pháp ngưng tụ

Hạt keo được hình thành do sự ngưng tụ các phân tử, nguyên tử, ion thành những hạt có kích thước hạt keo (khoảng $1\text{m}\mu$ (10^{-7}cm)). Quá trình ngưng tụ có 2 giai đoạn:

- Giai đoạn tạo mầm trong dung dịch quá bão hoà với vận tốc v_1 : cho các phân tử tập trung với nhau để tạo mầm.
- Giai đoạn phát triển mầm với tốc độ v_2 .

Các phương pháp ngưng tụ thường dùng:

2.1. Phương pháp hoá học

Ngưng tụ bằng phản ứng hoá học

Ví dụ: dung dịch keo sắt (III) được điều chế bằng phản ứng thủy phân FeCl_3 khi đun nóng.



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ thu được không tan trong nước, nhưng không bị lắng xuống thành kết tủa, ở trong dung dịch dưới dạng keo trong suốt có dạng màu nâu đỏ.

2.3. Phương pháp thay thế dung môi

Nếu chất tan A hoà tan trong dung môi B, dung môi B lại tan trong dung môi C nhưng chất A lại không tan trong C. Ta điều chế hệ keo A trong C như sau:

Cho A hoà tan trong B, sau đó dung dịch thật này hoà tan trong C, chỉ có B tan trong C, còn A không tan trong C, nó ngưng tụ lại thành hạt keo.

Ví dụ: điều chế keo lưu huỳnh trong nước

S tan trong rượu nhưng không tan trong nước. Lấy một ít S hoà tan trong rượu sau đó cho dung dịch này vào bình đựng nước, lắc đều, do rượu ít, nước nhiều nên nước là dung môi, các phân tử S không tan trong nước, kết hợp lại thành keo S.

3. Tinh chế dung dịch keo

Trong dung dịch keo mới điều chế còn lẫn tiểu phân dung dịch thật hay tiểu phân thô làm cho dung dịch kém bền, nên phải tiến hành tinh chế, tức loại bỏ các tiểu phân nói trên.

3.1. Loại tiểu phân thô

Do kích thước tiểu phân thô lớn hơn tiểu phân keo nên để loại tiểu phân thô, phải dùng giấy lọc hoặc phễu lọc xốp có kích thước khoảng 10^{-5} cm, khi đó hạt keo và dung dịch thật đi qua, còn tiểu phân thô bị giữ lại.

Ngoài ra người ta dùng phương pháp sàng để loại bỏ những tiểu phân thô.

3.2. Loại tiểu phân dung dịch thật (phân tử hay ion) Dùng phương pháp thẩm tích

Cho dung dịch keo vào túi thẩm tích (thường là túi bằng giấy bóng kính), nhúng vào cốc nước cất, các tiểu phân dung dịch thật sẽ đi ra khỏi túi (do túi có kích thước lỗ nhỏ), các hạt keo bị giữ lại. Cứ như vậy, thay nước cất trong cốc cho đến khi dung dịch trong túi đã tinh khiết.

Ngoài ra người ta còn dùng phương pháp siêu lọc, lọc dưới áp suất rất thấp, dùng phễu có lỗ rất nhỏ, nhỏ hơn kích thước hạt keo.

III. Tính chất động học của hệ keo

1. Chuyển động Brown

Chuyển động Brown là kết quả các va chạm giữa tiểu phân keo và tiểu phân dung môi đang chuyển động nhiệt.

Với kính hiển vi có độ phóng đại cao, ông Brown đã quan sát được đường đi của các hạt keo trong dung dịch, đó là đường gấp khúc và không có qui luật rõ rệt, gọi là chuyển động Brown.

Mỗi hạt keo trong dung dịch, ngoài chuyển động và dao động rất yếu (do khối lượng lớn), nó còn chịu tác dụng của các phân tử dung môi theo những lực không đồng nhất về mọi phía nên hướng của hạt keo thay đổi liên tục (10^6 lần/giây)

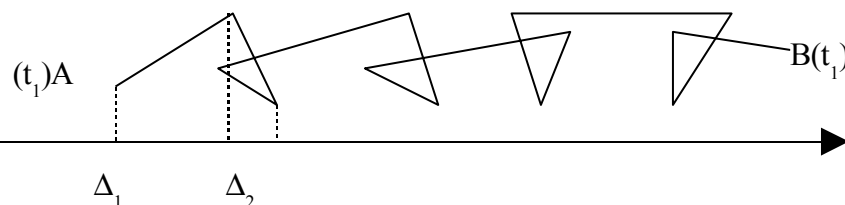
Để đặc trưng cho khả năng di chuyển của hạt keo, người ta dùng khái niệm độ dịch chuyển bình phương trung bình.

$$\overline{\Delta^2} = 2Dt \quad (\text{do Einstein tìm ra})$$

$\overline{\Delta^2}$: độ dịch chuyển bình phương trung bình của hạt

D: hệ số khuếch tán

t: thời gian hạt dịch chuyển từ điểm A đến điểm B



$$\overline{\Delta^2} = \frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}$$

* Hệ số khuếch tán D là lượng chất khuếch tán trong một giây qua một tiết diện thẳng 1cm^2 khi gradient nồng độ (biến thiên nồng độ) bằng đơn vị.

Do từ định luật Fich:

$$dm = -D \frac{dC}{dx} S dt$$

nếu $\frac{dC}{dx}$ không phụ thuộc thời gian $m = -D \frac{dC}{dx} St$

nếu $\frac{dC}{dx} = 1$, $S = 1$, $t = 1$ $m = -D \frac{dC}{dx} St$

$$\Rightarrow D = -m$$

$$D = \frac{kT}{6\pi \eta r} \quad (k = \frac{N}{R} = \text{const})$$

η : độ nhớt môi trường

R: hằng số khí

r: bán kính hạt keo

N: số Avogadro

T: nhiệt độ

Bán kính tăng thì hệ số khuếch tán giảm, hạt càng lớn thì khuếch tán chuyển động càng khó.

Đối với hạt keo tròn $D = \frac{A}{\sqrt[3]{M}}$

A: hằng số phụ thuộc nhiệt độ và dung môi

M: khối lượng phân tử chất tan

Khối lượng phân tử chất tan tăng \rightarrow hệ số khuếch tán giảm

	M	D(20 ⁰)
Ure	60	0,81
Saccharose	342	0,31
Hemoglobin	63000	0,059

2. Áp suất thẩm thấu

Theo định luật Van't Hoff: $\pi = CRT$

Nếu trong một lít dung dịch có n' tiểu phân

$$C = \frac{n'}{N} \Rightarrow \pi = \frac{n'RT}{N} = kn'RT \quad (k = \frac{R}{N})$$

Vậy π phụ thuộc số tiểu phân chất tan có trong một đơn vị thể tích và nhiệt độ T.

Khi dung dịch thật và dung dịch keo có nồng độ khối lượng chất tan như nhau thì trong cùng một đơn vị thể tích, số phân tử thật lớn hơn số phân tử keo rất nhiều $\Rightarrow \pi$ dung dịch thật $>$ π dung dịch keo. Tương tự, Δt_s và Δt_d của dung dịch keo đều nhỏ hơn dung dịch thật ở cùng điều kiện rất nhiều.

3. Ứng dụng của hiện tượng khuếch tán và áp suất thẩm thấu

Hiện tượng khuếch tán và áp suất thẩm thấu π có ý nghĩa lớn trong sự trao đổi chất điện li qua màng sinh vật Donan.

Giả thiết màng sinh vật là màng thấm tích ngăn đôi bình, một bên là dung dịch nước của keo protein RNA, bên kia là dung dịch điện li NaCl. Màng này cho phép dung môi và những ion chất điện giải đi qua, không cho hạt keo đi qua.

I. dung dịch RNA(C1)	Màng sinh vật	II. dung dịch NaCl (C2)
R ⁻ Na ⁺ Cl ⁻		Na ⁺ Cl ⁻
Đầu C ₁ C ₁ O		C ₂ C ₂
CĐầu C ₁ C _{1+x} x		C _{2-x} C _{2-x}

(x: lượng ion chạy từ II->I)

Theo Donan, tại cân bằng ta có:

$$[\text{Na}^+]_I [\text{Cl}^-]_I = [\text{Na}^+]_{II} [\text{Cl}^-]_{II}$$

$$(C_1 + x)x = (C_2 - x)^2$$

$$C_1x + x^2 = C_2^2 + \bar{x}^2 - 2C_2\bar{x}$$

$$\Rightarrow x(C_1 + 2C_2) = C_2^2$$

$$x = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2} \text{ hay } \frac{x}{C_2} = \frac{C_2}{C_1 + 2C_2}$$

$\frac{x}{C_2}$: số phần chất điện li di chuyển từ II đến I

Có hai trường hợp xảy ra:

* Khi $C_2 \ll C_1$ (nồng độ chất điện li \ll nồng độ chất keo)

$\Rightarrow \frac{x}{C_2} \rightarrow 0$: Hầu như không có chất điện li đi qua màng. Vậy khi yêu cầu về dinh dưỡng

của sinh vật cao, sự cung cấp dinh dưỡng của môi trường quá kém thì sinh vật khó tồn tại hoặc không có năng suất cao.

* Khi $C_2 \gg C_1$ (nồng độ chất điện li \gg nồng độ chất keo)

$\Rightarrow \frac{x}{C_2} \rightarrow 1/2$: chất điện li hầu như không có chất điện li đi qua màng. Như vậy trong điều

kiện môi trường cung cấp dinh dưỡng ở mức tối đa, lượng chất dinh dưỡng sinh vật có thể hấp thụ được không quá 1/2. Vậy muốn tăng năng suất cây trồng hay vật nuôi, cần chăm sóc chúng một cách hợp lý để chúng phát triển tốt và tránh lãng phí.

IV. Tính chất quang học của hệ keo

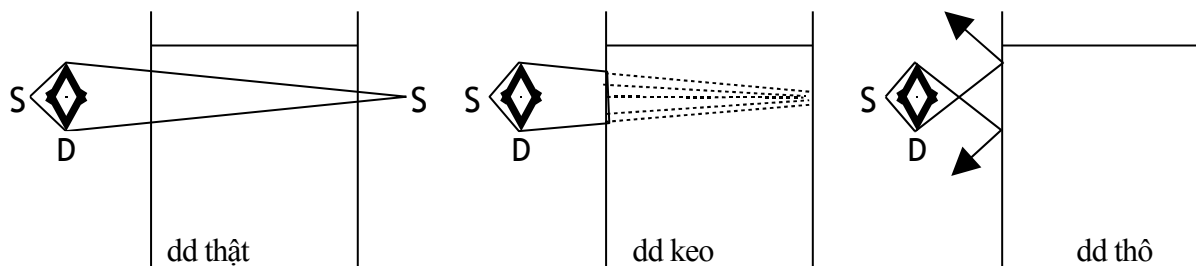
1. Sự phân tán ánh sáng

1.1. Hiện tượng

- Khi chiếu một chùm tia sáng qua một dung dịch thật, một phần bị dung dịch hấp thụ, một phần đi qua hoàn toàn và ta hứng được ảnh của nguồn sáng ở phía sau dung dịch.

- Khi chiếu một chùm sáng qua dung dịch keo, ta luôn được một giải sáng hình nón cụt trong dung dịch keo, gọi là hình nón Tyndahl. Hiện tượng này gọi là hiện tượng Tyndahl.

- Khi chiếu một chùm sáng qua dung dịch thô, một phần bị hấp thụ, phần còn lại bị phản xạ trở lại.



1.2. Giải thích hiện tượng

- Ở dung dịch thật, kích thước hạt phân tử tán nhỏ hơn bước sóng của ánh sáng, nên ánh sáng truyền qua dễ dàng.

- Ở dung dịch thô, kích thước hạt phân tử lớn hơn bước sóng của ánh sáng chiếu vào nên ánh sáng không đi qua được, trừ phần bị hấp thụ, phần còn lại bị phản xạ hoàn toàn.

- Với dung dịch keo, kích thước hạt phân tử bằng kích thước của bước sóng ánh sáng chiếu vào nên khi các hạt keo nhận được năng lượng của bức xạ, chúng trở thành các nguồn sáng thứ cấp phát sáng theo mọi phương, gọi là ánh sáng phân tán, vì thế hình thành hình nón cụt Tyndahl trong dung dịch keo.

Rayleigh đưa ra công thức tính cường độ ánh sáng phân tán đối với hạt keo tròn:

$$I_{pt} = KI_0 \frac{vV^2}{\lambda^4}$$

I_{pt} : cường độ ánh sáng phân tán

I_0 : cường độ ánh sáng tới

K : hằng số

v : nồng độ hạt

V : Thể tích của hạt phân tán

λ : bước sóng của ánh sáng tới

Đối với dung dịch keo, nếu ta dùng nguồn sáng nhất định (I_0 và λ không đổi) chiếu vào dung dịch keo có tiêu phân như nhau (V không đổi) thì cường độ ánh sáng khuếch tán chỉ phụ thuộc vào nồng độ hạt, đây là cơ sở xác định nồng độ dung dịch keo bằng phương pháp đo độ đục.

Dựa vào hiện tượng Tyndahl, người ta dùng kính hiển vi để quan sát tiêu phân keo mà mắt thường không nhìn thấy được. Trên nền tối các điểm sáng chuyển động hỗn loạn. Dùng kính này ta đếm được số hạt trong một thể tích nhất định, tức là xác định được nồng độ keo. Biết nồng độ khối lượng của dung dịch keo, ta biết được khối lượng hạt keo và thể tích hạt keo. Nếu hạt keo hình cầu, ta tính được bán kính.

2. Sự hấp thụ ánh sáng

Trên đây ta nói đến sự phân tán ánh sáng bởi các hạt keo không dẫn điện. Đối với hạt keo dẫn điện, ngoài hiện tượng phân tán ánh sáng trên bề mặt hạt, tuân theo phương trình Rayleigh mà hiệu ứng này thường nhỏ, còn có hiện tượng hấp thụ ánh sáng. Thường thì hiệu ứng này thể hiện mạnh hơn hiệu ứng trên. Xét toàn bộ, do cả hai hiệu ứng này chồng lên nhau, do đó đối với hệ chứa các hạt dẫn điện, việc dùng phương trình Rayleigh không còn nghiệm đúng nữa.

Khi có sự hấp thụ đặc biệt một tia sáng nào đó, sự phụ thuộc giữa I_{pt} vào λ^4 và V^2 bị phá vỡ, mức độ phân cực của ánh sáng phân tán cũng thay đổi. Trong hạt dẫn điện, từ trường biến thiên của sóng ánh sáng làm xuất hiện một sức điện động cảm ứng, do đó trong hạt xuất hiện dòng điện xoay chiều với tần số của sóng điện từ - Vì có dòng điện đó, điện năng biến thành nhiệt năng - Đó là sự hấp thụ ánh sáng.

3. Màu sắc của hệ keo

Các hệ keo thường có màu sắc. Những đá quý có màu vì trong đá có một lượng rất nhỏ kim loại nặng, hoặc oxit của chúng phân tán dưới dạng keo. Ví dụ trong ngọc đỏ tía có hợp chất sắt, trong ngọc bích có hợp chất crom.

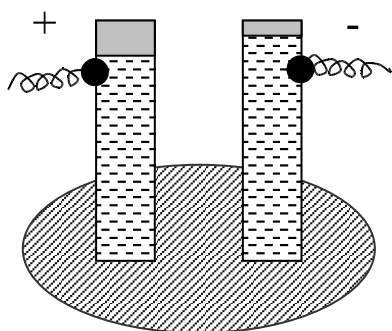
Nguyên nhân màu sắc của hệ keo rất phức tạp - Bản chất của tương phân tán, môi trường phân tán, độ phân tán của hạt, hình dạng và cấu tạo của chúng đều ảnh hưởng đến màu sắc của hệ keo vì những yếu tố đó đều ảnh hưởng đến sự phân tán và hấp thụ ánh sáng - màu sắc của các hệ còn phụ thuộc vào điều kiện quan sát và cách điều chế chúng.

V. Tính chất điện của hệ keo

1. Các hiện tượng điện động học

1808, giáo sư Rêit, nhà vật lý Nga, đã phát hiện các hạt trong hệ keo có mang điện tích.

Ông làm thí nghiệm như sau:



Sơ đồ thí nghiệm của Rêit

Cắm hai ống thủy tinh trên một tảng đất sét nhào, đổ nước đều và cắm hai điện cực vào hai ống rồi cho dòng điện một chiều chạy qua. Một lát sau, ông thấy ống cắm dương cực đục, còn ống cắm cực âm vẫn trong nhưng mực nước có cao hơn trong ống cắm cực dương một ít - Quá trình vận chuyển các hạt keo đất chứng tỏ nó tích điện âm.

- Quá trình vận chuyển hạt keo gọi là sự điện li
- Song song với quá trình vận chuyển hạt keo còn có sự chuyển môi trường, quá trình đó gọi là sự điện thẩm.

2. Cấu tạo của hạt keo - Tính bền của các dung dịch keo

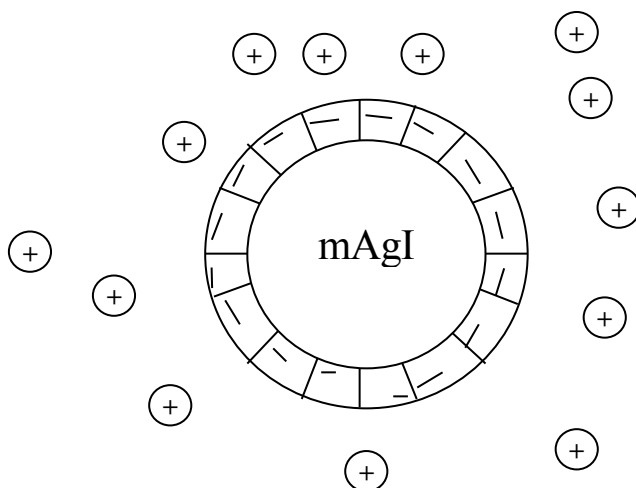
Các hạt keo có bề mặt lớn nên về mặt nhiệt động học là không bền. Trong thực tế, trong những điều kiện nhất định, dung dịch keo có thể tồn tại trong thời gian dài do cấu trúc hạt keo có những đặc điểm của nó.

Ví dụ: khi cho $AgNO_3$ tác dụng với dung dịch KI dư, ta được dung dịch keo AgI. Quá trình hình thành được mô tả như sau:

Đầu tiên có sự hình thành phân tử AgI, các phân tử này tập hợp với nhau thành hạt có kích thước lớn nào đó đủ làm xuất hiện bề mặt dị thể giữa hạt AgI và môi trường phân tán.

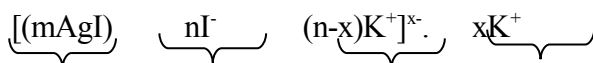
Các hạt này đóng vai trò là nhân keo. Trường hợp này dung dịch dư KI, nhân keo sẽ hấp phụ một lượng lớn ion I^- lên bề mặt (ion I^- có trong thành phần nhân keo, bề mặt nhân keo sẽ hấp phụ ưu tiên những ion nào trong thành phần của nó) và làm nhân keo tích điện âm, và ta được keo âm (Ion I^- được gọi là ion quyết định thế hiệu). Để trung hoà điện, bề mặt nhân keo hút một lượng lớn ion trái dấu (K^+) đến gần bề mặt và các ion này gắn bó tương đối chặt chẽ với bề mặt nhân keo, hình thành lớp điện kép trên bề mặt nhân keo, đó cũng là quá trình hình thành ion keo.

Toàn bộ ion keo sẽ được trung hoà điện bằng một lượng tương đương các ion K^+ nằm rải rác trong dung dịch, lớp ion K^+ này làm thành tầng khuếch tán, toàn bộ ion keo (hạt keo) và ion tầng khuếch tán tạo thành mixen keo trong dung dịch.



Sơ đồ cấu tạo mixen keo AgI

Công thức cấu tạo keo AgI âm



Nhân keo ion quyết định tầng ion đôi tầng khuếch tán
thế hiệu bị hấp phụ

mixen keo AgI

Các hạt keo tích điện cùng dấu sẽ đẩy nhau. Đó là nguyên nhân tại sao dung dịch keo lại bền vững.

Như vậy, tính bền vững của keo ghé lưu là do sự tích điện cùng dấu của các ion keo quyết định. Đối với keo ưa lưu, tính bền vững chủ yếu do lớp vỏ sonvat quyết định. Lớp vỏ này ngăn cản không cho các hạt keo dính lại.

Ngoài các nguyên nhân trên, tính bền vững của các dung dịch keo còn do sự chuyển động nhiệt của ion keo, nhưng nguyên nhân này là thứ yếu.

3. Các loại thể xuất hiện trên bề mặt mixen keo

3.1. Thể nhiệt động φ

Khi khảo sát sự hình thành mixen keo, ta thấy giữa bề mặt tích điện của nhân keo với các ion đối có trong dung dịch (theo một lượng tương đương) tạo nên một lớp điện kép và do đó xuất

hiện một bước nhảy thế giữa bề mặt nhân keo (pha rắn) với dung dịch. Thế đó được gọi là thế nhiệt động φ .

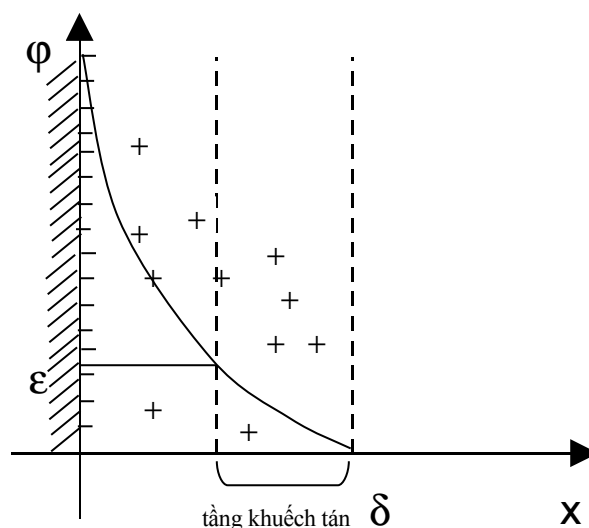
Độ lớn của thế này chỉ phụ thuộc vào các đặc trưng nhiệt động của mixen keo và dung dịch, đặc biệt phụ thuộc vào mật độ ion quyết định thế trên bề mặt nhân keo.

Thế nhiệt động φ không ảnh hưởng nhiều đến tính bền của hệ keo, giá trị của nó tương đối ổn định và được quyết định chủ yếu ở tầng hấp phụ.

3.2. Thế điện động ε

Trong cấu tạo của mixen keo, giữa hạt keo và ion tầng khuếch tán gắn bó không thật chặt chẽ với nhau. Dưới tác dụng của những yếu tố nhiệt động của hệ, các hạt keo và ion tầng khuếch tán luôn chuyển động tương đối với nhau, ta có thể xem hạt keo là phần tĩnh, các ion tầng khuếch tán là phần động. Giữa phần tĩnh và phần động tương đối, xuất hiện một lớp điện kép và một thế tương ứng. Thế này thay đổi theo sự chuyển động tương đối so với nhau giữa hạt keo và tầng khuếch tán, gọi là thế điện động ε .

Vậy thế điện động ε là thế xuất hiện giữa tầng hấp phụ và tầng khuếch tán khi chúng chuyển động tương đối so với nhau.



Độ lớn của thế điện động ε phụ thuộc vào bề dày của tầng khuếch tán, vào sự có mặt của các chất điện li trong môi trường phân tán.

$$\varepsilon = k \cdot \delta \quad \text{và} \quad \delta = \sqrt{\frac{K'}{2\mu}} = \sqrt{\frac{K'}{\sum c_i Z_i^2}}$$

δ : bề dày tầng khuếch tán

μ : lực ion của dạng dung dịch

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$$

Thế điện động ε tỷ lệ thuận với bề dày tầng khuếch tán, tỷ lệ nghịch với lực ion của dung dịch. Vì thế, muốn làm giảm bề dày tầng khuếch tán, ta tăng lực ion của dung dịch bằng cách thêm chất điện giải vào hệ keo.

VI. Đặc tính bề mặt và sự hấp phụ của dung dịch keo

1. Sức căng bề mặt

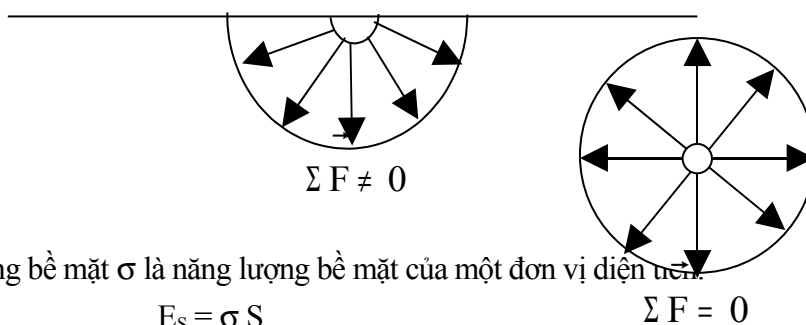
Các phân tử ở trong lòng pha ngưng tụ (rắn, lỏng) chịu tác dụng trung bình về mọi phía các lực như nhau nên lực tổng hợp tác dụng lên một phân tử bằng không, trong khi đó, với các phân tử ở trên bề mặt hay sát bề mặt, tổng hợp lực tác dụng vào nó khác không và hướng trong lòng chất lỏng theo phương vuông góc với bề mặt của pha ngưng tụ.

Vậy năng lượng "dư" của các phân tử trên bề mặt so với các phân tử nằm sâu trong lòng chất đó gọi là năng lượng bề mặt.

Giả sử một chất có bề mặt S , năng lượng bề mặt của nó là E_s thì:

$$E_s = k.S$$

Trong đó k là một hằng số phụ thuộc vào nhiệt độ và bản chất chất của chất đó, gọi là sức căng bề mặt, kí hiệu là σ .



Vậy, sức căng bề mặt σ là năng lượng bề mặt của một đơn vị diện tích.

$$E_s = \sigma.S$$

$$\text{Hay } \sigma = \frac{E_s}{S}$$

Nếu năng lượng bề mặt đo bằng erg, diện tích đo bằng cm^2 .

$$\sigma = \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{dyn.cm}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$$

Vậy sức căng bề mặt có thứ nguyên bằng lực tác dụng trên một đơn vị chiều dài của bề mặt. Đó chính là lực cần thiết (erg) để tách các phân tử nằm trên 1cm chiều dài trên bề mặt khỏi lực hút của các phân tử trong lòng chất đó.

Thực nghiệm cho thấy rằng: sức căng bề mặt của chất rắn là lớn nhất, sau đó đến các chất khác theo thứ tự:

$$\sigma_{\text{rắn}} > \sigma_{\text{lỏng}} > \sigma_{\text{khí}}$$

Vì lực giữa các phân tử là nhỏ nên sức căng bề mặt của các hợp chất phân tử nhỏ và giảm theo chiều: phân cực + liên kết hidro > phân cực > không phân cực.

Vì lý do này mà sức căng bề mặt của nước rất lớn và các hydrocarbon có sức căng bề mặt nhỏ. Các chất điện li nóng chảy và các kim loại có sức căng bề mặt lớn vì liên kết giữa các phân tử bền.

2. Sự hấp phụ

2.1. Khái niệm về sự hấp phụ

Những chất mà sự tồn tại của nó có hình thành bề mặt sẽ có năng lượng dự trữ cao hơn những chất không tồn tại bề mặt. Theo nguyên lý II, các hệ có tồn tại bề mặt không bền, khi gặp các điều kiện có thể, chúng sẽ tự diễn biến để trở về trạng thái có năng lượng thấp hơn.

Theo biểu thức: $E_s = \sigma \cdot S$, muốn làm giảm năng lượng bề mặt có thể tự làm giảm bề mặt S hay làm giảm sức căng bề mặt σ .

Sự tự làm giảm bề mặt S đã giải thích tại sao trong quá trình rơi tự do, các chất lỏng tự biến toàn khối cầu vì khối cầu có bề mặt nhỏ nhất, ứng với cùng một khối lượng vật chất.

Khi không có khả năng làm giảm bề mặt S , hệ có thể tự diễn để giảm sức căng bề mặt bằng cách hấp phụ các chất khác có sức căng bề mặt nhỏ hơn.

Vậy sự hấp phụ là sự tập trung (tự diễn biến) một chất này lên bề mặt chất khác thường làm giảm năng lượng bề mặt.

- Nếu quá trình hấp phụ dẫn đến sự giảm năng lượng bề mặt của vật hấp gọi là sự hấp phụ dương (ví dụ nước hấp phụ rượu).

- Nếu sự hấp phụ dẫn đến sự tăng năng lượng bề mặt của vật hấp gọi là sự hấp phụ âm (ví dụ: dầu hấp phụ rượu).

2.2. Độ hấp phụ

Độ hấp phụ là lượng chất được hấp phụ trên một đơn vị diện tích hay một đơn vị khối lượng vật hấp ở trạng thái cân bằng hấp phụ.

Chất bị hấp phụ chỉ tạo một lớp trên bề mặt chất hấp phụ gọi là sự hấp phụ đơn lớp.

Nếu lực hấp phụ giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ quá lớn khiến cho sự hấp phụ tạo nên nhiều lớp chất bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ gọi là sự hấp phụ đa lớp.

Tuỳ thuộc vào bản chất của lực tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ người ta chia ra sự hấp phụ lý học và sự hấp phụ hoá học.

2.3. Sự hấp phụ lý học

Thực chất của sự hấp phụ lý học là sự hấp phụ phân tử. Sự hấp phụ xảy ra do lực hút phân tử (lực Vander Waals) quyết định.

Ví dụ: than hoạt tính hấp phụ khí Clo trong các mặt nạ phòng độc.

Sự hấp phụ lý học có những đặc điểm sau:

- Lực hấp phụ nhỏ nên sự hấp phụ mang tính thuận nghịch.
- Sự hấp phụ toả nhiệt nên khi nhiệt độ tăng, độ hấp phụ giảm và quá trình phản hấp phụ được tăng cường. Đó là nguyên tắc để phục hồi lại các mặt nạ phòng độc.

2.4. Sự hấp phụ hoá học

Thực chất của sự hấp phụ hoá học là sự hấp phụ ion. Các ion bị hấp phụ tạo nên các hợp chất hoá học khó tan trên bề mặt chất hấp phụ.

Sự hấp phụ hoá học có các đặc điểm sau:

- Bề mặt chất hấp phụ bị hấp phụ những ion có điện tích trái dấu với điện tích của bề mặt chất hấp phụ.

- Lực hấp phụ rất lớn, nên sự hấp phụ hoá học có tính chất bất thuận nghịch, nhiệt hấp phụ tương đương với nhiệt của phản ứng hoá học. Nói chung khi nhiệt độ tăng, độ hấp phụ tăng.

- Sự hấp phụ hoá học mang tính chất hoá học, sự chọn lọc tuân theo những quy tắc sau đây:

- Với những ion có cùng điện tích, chất hấp phụ ưu tiên hấp phụ các ion có trong thành phần của chất hấp phụ - Việc hấp phụ những ion có trong thành phần chất hấp phụ tạo điều kiện thuận lợi cho việc xây dựng mạng lưới tinh thể.

- Với những ion có điện tích khác nhau, bề mặt ưu tiên hấp phụ có ion điện tích trái dấu với điện tích bề mặt.

Cần lưu ý là giữa hấp phụ lý học và hấp phụ hoá học không có ranh giới rõ rệt mà sự phân chia chỉ có tính tương đối.

2.5. Sự hấp phụ trên ranh giới phân chia dung dịch - khí. Chất hoạt động bề mặt

Tuỳ theo khả năng bị hấp phụ trên ranh giới phân chia dung dịch - khí mà người ta chia ra làm chất hoạt động bề mặt (viết tắt là HĐBM) và chất không hoạt động bề mặt (KHĐBM).

- Chất HĐBM là chất có khả năng bị hấp phụ trên bề mặt phân chia hai pha.

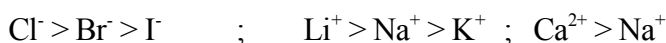
Sự hấp phụ chất HĐBM là hiện tượng bề mặt nên nó chỉ xảy ra khi chất HĐBM làm giảm sức căng bề mặt của dung môi. Do đó có thể định nghĩa chất HĐBM là chất làm giảm sức căng bề mặt của dung môi. Vậy chất HĐBM phải có sức căng bề mặt nhỏ hơn so với dung môi và ít hoà tan, vì nếu không, nó có xu hướng rời khỏi bề mặt mà tan sâu vào trong chất lỏng.

Các chất HĐBM đối với nước thường là các hợp chất hữu cơ mà phân tử của chúng có nhóm phân cực $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$... và nhóm không phân cực C_nH_m (với n khá lớn). Nhóm phân cực ưa nước nên quay vào bề mặt của nước, trong khi đó nhóm không phân cực kỵ nước nên bị đẩy ra ngoài. Từ đó ta hiểu vì sao các chất HĐBM rất ít tan trong nước.

Các chất HĐBM được ứng dụng rộng rãi không những để làm bền các hệ nhũ tương, huyền phù ... mà còn được dùng làm chất tẩy rửa, làm chất ăn mòn (pha thêm một lượng nhỏ của một số chất HĐBM vào trong dầu, mỡ sẽ làm giảm tốc độ ăn mòn của thép nhiều lần).

Nếu các phân tử của chất tan không tập trung ở trên bề mặt mà đi sâu vào trong lòng dung môi và làm tăng sức căng bề mặt của dung môi thì gọi là chất không hoạt động bề mặt. Đó là các chất có sức căng bề mặt lớn hơn dung môi và tan nhiều trong dung môi đó. Nếu dung môi là nước thì đó là các axit, bazơ và muối vô cơ tan. Trong phân tử các chất này không có phần kỵ nước (đảm bảo cho chúng đi sâu vào trong lòng của nước và làm tăng sức căng bề mặt của nước), từ đó suy ra rằng:

Ion bị hidrat hoá càng mạnh thì khả năng làm tăng sức căng bề mặt dung môi của nó càng lớn.



Ngoài ra còn có những chất tan không làm biến đổi sức căng bề mặt, vì có sức căng bề mặt gần bằng sức căng bề mặt của dung môi. Ví dụ đường saccharose hầu như không làm biến đổi sức căng bề mặt của nước.

2.6. Sự hấp phụ trao đổi

Các ion ở tầng khuếch tán cũng như các ion bị vật rắn hấp phụ rất có thể tham gia trao đổi với các ion có trong môi trường - người ta gọi đó là sự hấp phụ trao đổi.

Sự hấp phụ trao đổi có những đặc điểm sau:

a. Sự hấp phụ trao đổi chỉ xảy ra đối với một số ion xác định.

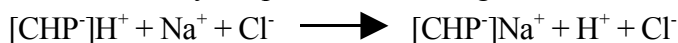
Người ta phân biệt chất hấp phụ axit và chất hấp phụ bazơ

- Chất hấp phụ axit, ví dụ SiO_2 , SnO_2 xử sự như axit, có khả năng trao đổi với cation.

- Chất hấp phụ bazơ, ví dụ $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, xử sự như bazơ, có khả năng trao đổi với anion.

Đối với chất hấp phụ lưỡng tính, tùy theo pH của môi trường mà nó có khả năng hấp phụ trao đổi với cation và anion- ví dụ Aluminosilicat.

- b. Sự hấp phụ trao đổi không phải luôn luôn thuận nghịch
- c. Xảy ra chậm hơn nhiều so với hấp phụ phân tử, nhất là đối với các ion nằm sâu trong chất hấp phụ.
- d. Có thể làm thay đổi pH của môi trường khi ion trao đổi là H^+ hay OH^- .



Sự hấp phụ trao đổi có ý nghĩa rất lớn trong việc nghiên cứu đất trong sinh vật học cũng như trong kỹ thuật. Trong đất có keo lưỡng tính, do sự hấp phụ trao đổi, đất có khả năng giúp cây trồng giữ được phân bón và giải phóng dần cung cấp cho cây trong điều kiện cần thiết, do đó phân bón không bị rửa trôi - Với đất bạc màu, keo đất dạng hữu cơ có ít nên khả năng giữ phân bón kém, phân dễ bị rửa trôi.

Trong kỹ thuật, sự hấp phụ trao đổi có ý nghĩa rất lớn. Ví dụ trong quá trình nhuộm những sợi bông thực vật hấp phụ từ môi trường các cation màu và đẩy vào dung dịch các ion Ca^{2+} . Những chất có khả năng hấp phụ trao đổi với cation gọi là Cationit, những chất có khả năng hấp phụ trao đổi với anion gọi là Anionit - Việc sử dụng các cationit và anionit đang được áp dụng rộng rãi để làm sạch nước, thu hồi các kim loại quý từ dung dịch vô cùng loãng các kim loại đó.

VII. Sự động tụ keo

Về nguyên tắc, nếu ta loại bỏ các yếu tố duy trì tính bền của hệ keo sẽ dẫn đến sự keo tụ, các hạt keo dính lại với nhau và tạo thành kết tủa.

Các kết tủa keo có kiến trúc khác nhau. Loại keo ghét lưu khi lắng xuống không kéo theo dung môi và kết tủa dưới dạng bột rất nhỏ hoặc dưới dạng như bông. Ngược lại, các keo ưa lưu, khi lắng xuống kéo theo một lượng dung môi tương đối lớn nên kết tủa có tính nhầy. Một số keo ưa lưu khi đông tụ, tất cả trở thành một khối nhầy. Nếu dung môi là nước thì gọi là hidrogel. Thịt đông là một ví dụ điển hình về hidrogel.

Sau đây ta xét một số phương pháp làm đông tụ keo.

1. Sự làm đông tụ keo bằng chất điện li

1.1 Đối với keo ghét lưu

Khi cho một chất điện li vào dung dịch keo ghét lưu, do nồng độ ion trong dung dịch tăng lên, các hạt keo sẽ hấp phụ thêm các ion trái dấu do đó điện tích của chúng giảm nhanh, kết quả là keo sẽ đông tụ.

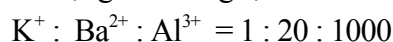
Thí dụ: Sự tạo thành các châu thổ cửa sông đổ ra biển là kết quả của sự đông tụ keo bằng chất điện li kéo dài trong nhiều năm.

1.2. Đối với keo ưa lưu, sự làm đông tụ keo khó hơn nhiều vì lớp vỏ solvat rất bền vững. Muốn làm đông tụ keo ưa lưu phải thêm một lượng lớn chất điện li để lấy mất lớp vỏ solvat.

Thí dụ: Trong nhà máy xà phòng, người ta phá keo xà phòng bằng cách cho một lượng lớn tinh thể muối ăn vào.

Tác dụng làm đông tụ keo của các chất điện li phụ thuộc nhiều vào điện tích của ion ngược dấu với hạt keo. Điện tích của ion này càng cao thì tác dụng làm đông tụ keo càng mạnh, do đó lượng chất điện li dùng để làm đông tụ keo càng nhỏ.

Thí dụ: tác dụng làm đông tụ keo âm As_2S_3 của các cation như sau:



2. Sự làm đông tụ keo bằng keo tích điện trái dấu

Khi trộn hai dung dịch keo tích điện trái dấu thì các keo tích điện trái dấu sẽ trung hoà lẫn nhau và kết tủa lắng xuống. Trong trường hợp này cần chú ý rằng muốn đông tụ keo hoàn toàn phải dùng một tỷ lệ nhất định các dung dịch keo.

Thí dụ: Người ta dùng phèn nhôm ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$) để làm trong nước. Các hạt đất sét, cát ... trong nước sông tích điện âm khi gặp các hạt keo nhôm hidroxit (do sự thủy phân của ion Al^{3+}) tích điện dương sẽ lắng xuống thành kết tủa.

3. Sự làm đông tụ keo bằng cách đun nóng

Khi nhiệt độ tăng làm tăng tốc độ chuyển động nhiệt của các hạt keo, do đó làm giảm khả năng hấp phụ của lớp hấp phụ và làm hạt keo tích điện kém. Vì vậy khi va chạm chúng dễ kết hợp và đông tụ.

Tuy nhiên, tính bền của các dung dịch keo đối với nhiệt là khác nhau.

Thí dụ: keo As_2S_3 dễ bị đông tụ khi đun nóng nhưng keo $Fe(OH)_3$ không biến đổi khi đun nóng.

VIII. Sự pepti hóa

Các kết tủa keo khi tiếp xúc với nước tự chuyển thành dung dịch keo gọi là các keo thuận nghịch. Ngược lại, các kết tủa keo khi tiếp xúc với nước không thể chuyển lại thành dung dịch keo gọi là keo bất thuận nghịch (thí dụ: keo $Fe(OH)_3$).

Tuy nhiên, đôi khi thêm vào một lượng nhỏ các chất điện li, kết tủa keo bất thuận nghịch có thể chuyển thành dung dịch keo.

Sự tạo thành dung dịch keo bằng cách cho một lượng nhỏ chất điện li tác dụng với kết tủa keo bất thuận nghịch được gọi là sự peptit hoá.

Hiện tượng này được giải thích như sau:

Khi cho một chất điện li vào thì các hạt của kết tủa keo sẽ hấp phụ cùng một loại ion, do đó chúng tích điện cùng dấu. Các hạt điện tích cùng dấu này sẽ đẩy nhau và đi vào dung dịch.

Sự pepti hoá là một trong những phương pháp phân tán quan trọng nhất để điều chế các dung dịch keo.

CHƯƠNG X

ĐIỆN HÓA HỌC

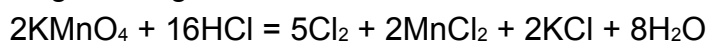
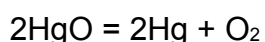
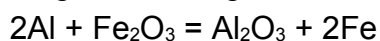
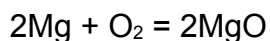
Năng lượng hóa học có thể chuyển thành điện năng trong các pin. Ngược lại, dưới tác dụng của dòng điện (sự điện phân), một phản ứng hóa học có thể được thực hiện. Đó là hai mặt tương quan giữa hóa năng và điện năng.

I. Phản ứng oxi hóa khử

1. Phản ứng oxi hóa khử

Là các phản ứng hóa học trong đó có sự thay đổi số oxi hóa của các nguyên tố trước và sau phản ứng.

Ví dụ:



Trong một phản ứng oxi hóa khử có hai quá trình xảy ra đồng thời

- Sự oxi hóa là sự nhường electron của các chất
- Sự khử là sự nhận electron của các chất

Và tương ứng ta có

- Chất khử là chất nhường electron (tăng số oxi hóa)

- Chất oxi hóa là chất nhận electron (giảm số oxi hóa)

Trong các ví dụ trên các chất oxi hóa là: O_2 , Fe_2O_3 , KMnO_4 và chất khử là Mg, Al, HCl...

Những chất oxi hóa điển hình như: HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , PbO_2 v.v...

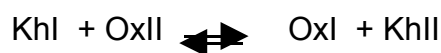
Những chất khử điển hình như các ion: SO_3^{2-} , NO_2^- , những cation có số oxi hóa thấp như Sn^{2+} , Fe^{2+} và một số chất ở nhiệt độ cao như C, H_2 , CO, Al.

2. Cặp oxi hóa khử

Hai dạng trước và sau phản ứng tạo thành một cặp oxi hoá khử liên hợp.

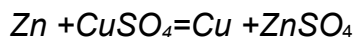
Dạng oxi hóa (có số oxi hóa cao hơn) được viết ở trên và dạng khử (có số oxi hóa thấp) được viết ở dưới.

Sau phản ứng dạng oxi hóa chuyển thành dạng khử tương ứng và ngược lại



OxI và Khl, OxII và KhII được gọi là cặp oxi hóa khử của các chất I và II và được viết là OxI/Khl và OxII/KhII

Ví dụ:



Trong phản ứng này ta có: Zn^{2+}/Zn và Cu^{2+}/Cu được gọi là cặp oxi hóa khử của kẽm và đồng.

Vậy trong một phản ứng oxi hóa khử dạng oxi hóa của cặp oxi hóa khử này phản ứng với dạng khử của cặp oxi hóa khử kia.

3. Cân bằng phương trình oxi hóa khử

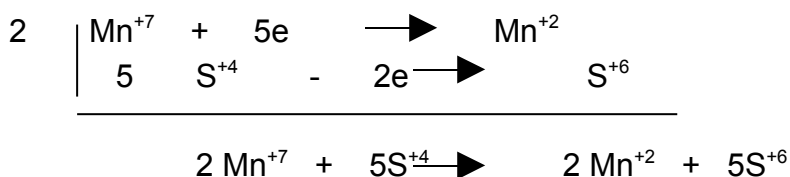
Nguyên tắc: “tổng số electron mà các chất khử mất đi bằng tổng số electron mà các chất oxi hóa thu vào”

Ta thực hiện các bước sau:

- Xét sự thay đổi số oxi hóa của các nguyên tố.
- Viết phương trình thu, nhận electron để từ đó xác định hệ số của phương trình

- Cân bằng phương trình phân tử.

Ví dụ: cân bằng phương trình phản ứng



Phương trình phân tử:



4.Đương lượng gam của phản ứng oxi hóa khử

Đương lượng gam của chất oxi hóa hoặc chất khử được tính phân tử gam của chất đó chia cho số electron mà một phân tử chất đó cho hoặc nhận.

Trong ví dụ trên:

$$D_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{2}$$

$$D_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}{2}$$

II. Phản ứng hóa học và dòng điện. Nguyên tố Galvani

Định nghĩa:

Nguyên tố Galvani là thiết bị biến đổi hóa năng thành điện năng. Dòng điện sinh ra trong pin là do những phản ứng oxi hóa khử xảy ra trên bề mặt tiếp xúc giữa kim loại và dung dịch chất điện li.

1. Sự xuất hiện thế điện cực

Khi nhúng một thanh kim loại vào nước, dưới tác dụng của các phân tử nước lưỡng cực, các ion sẽ tách khỏi bề mặt kim loại và đi vào dung dịch dưới dạng các ion bị hydrat hóa, khi đó các electron còn lại trên bề mặt làm bản kim loại tích điện âm. Các ion M^{n+} của kim loại sẽ bị bản điện âm này hút và ta có cân bằng động sau đây:



Số ion này không lan truyền ra xa và chúng tạo thành một lớp điện kép trên ranh giới tiếp xúc giữa nước và bản kim loại.

Lớp điện kép cũng xuất hiện khi nhúng thanh kim loại vào dung dịch muối của nó. Vậy khi nhúng một thanh kim loại vào nước hay vào dung dịch muối của nó thì trên ranh giới tiếp xúc giữa kim loại và dung dịch sẽ hình thành một lớp điện kép, tại đây xuất hiện một hiệu điện thế gọi là thế điện cực.

2. Nguyên tố Daniel – Jacobi (pin Cu-Zn)

Xét nguyên tố Galvani đơn giản là pin (Cu-Zn).

Gồm một điện cực Zn và một điện cực Cu nhúng vào dung dịch muối sulfat của chúng. Hai dung dịch này được nối với nhau bởi cầu muối dẫn điện KCl. Khi nối hai điện cực bằng một dây dẫn có mắc Vôn kế, ta thấy có một dòng điện chạy từ cực Cu sang cực Zn.

Khi đó, trên điện cực Zn xảy ra phản ứng oxi hóa:



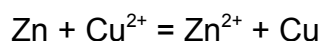
Zn tan vào dung dịch dưới dạng ion để lại các electron trên điện cực, các electron này theo dây dẫn chuyển sang điện cực Cu.

Trên điện cực Cu xảy ra phản ứng khử:



Như vậy, các ion Cu^{2+} đã đi từ dung dịch vào điện cực, nhận electron để chuyển thành Cu kim loại bám trên điện cực.

Ta có phương trình phản ứng tổng cộng:



Do phản ứng này mà xuất hiện dòng điện trong pin. Nguyên nhân sinh ra dòng điện trong pin là do sự chênh lệch về thế điện cực của kim loại. Sự chênh lệch này càng lớn nghĩa là độ hoạt động của các kim loại càng khác nhau thì phản ứng oxi hóa khử xảy ra trong pin càng mạnh.

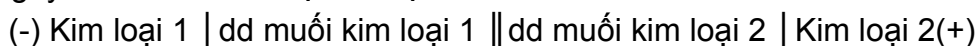
Điện cực mà ở đó xảy ra quá trình oxi hóa (mất electron) là cực âm.

Trong phản ứng trên, điện cực Zn là cực âm.

Điện cực mà ở đó xảy ra quá trình khử là (nhận electron) là cực dương.

Trong phản ứng trên, điện cực Cu là cực dương.

Nguyên tố Galvani được kí hiệu như sau:



Ví dụ:

Pin (Cu-Zn)



3. Sức điện động của nguyên tố Galvani

Nếu ta ghép 2 bán phản ứng xảy ra trong pin để tạo thành một nguyên tố Galvani thì sức điện động E của một nguyên tố Galvani bất kỳ bằng hiệu số thế điện cực của hai điện cực trong pin.

$$E = \mathcal{E}_{(+)} - \mathcal{E}_{(-)}$$

Với E: là sức điện động của pin

$\mathcal{E}_{(+)}$: thế điện cực của điện cực dương (điện cực xảy ra quá trình khử)

$\mathcal{E}_{(-)}$: thế điện cực của điện cực âm (điện cực xảy ra quá trình oxi hóa)

Sức điện động tiêu chuẩn của pin là sức điện động của pin đó đo ở điều kiện tiêu chuẩn (P= 1atm, t= 25°C, C= 1 M)

Ví dụ: Pin (Cu – Zn)

$$E^0 = \mathcal{E}_{(+)}^0 - \mathcal{E}_{(-)}^0 = 0,34V - (-0,76) = 1,1V$$

4. Liên hệ giữa sức điện động của nguyên tố Galvani và năng lượng tự do (ΔG)

ΔG của phản ứng cho biết phản ứng có thể xảy ra hay không.

Giữa ΔG của phản ứng và sức điện động của pin có mối liên hệ sau:

$$\Delta G^0 = -nE^0F$$

Như vậy dựa vào giá trị sức điện động của pin ta có thể biết phản ứng oxi hóa khử có thể xảy ra hay không.

Ở điều kiện tiêu chuẩn ta có thể có:

$$\Delta G^0 = -nE^0F$$

Với n: số e mà 1 phân tử trao đổi trong phản ứng trao đổi điện cực

F: là số Faraday = 96500 Coulomb

E^0 : là sức điện động tiêu chuẩn của pin

Vì vậy có thể nói E^0 của nguyên tố Galvani là thước đo chiều xảy ra của phản ứng oxi hóa khử ở điều kiện tiêu chuẩn.

Nếu $E^0 > 0$ thì ΔG^0 và phản ứng xảy ra theo chiều thuận.

5. Chiều của phản ứng oxi hóa khử

Nguyên tắc: Khi cho 2 cặp oxi hóa khử tiếp xúc với nhau thì dạng oxi hóa của cặp có thế điện cực cao phản ứng với dạng khử của cặp có thế điện cực thấp.

6. Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa khử



Trong đó OxI/ KhI có thế điện cực là \mathcal{E}^0_1 và OxII/KhII có thế điện cực là \mathcal{E}^0_2

Ta có:

$$\Delta G^0 = -nE F = -RT \ln K$$

Vậy: $-\ln K = -nE^0 F / RT$

$$\Rightarrow \ln K = nE^0 F / RT$$

Ở 25°C và chuyển sang logarit thập phân:

$$\lg K = nE^0 / 0.059$$

$$K = 10^{nE^0 / 0.059}$$

$$K = 10^{n(\mathcal{E}^0_{0(+)} - \mathcal{E}^0_{0(-)}) / 0.059}$$

Với: $\mathcal{E}^0_{(+)}$: thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực dương

$\mathcal{E}^0_{(-)}$: thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực âm

7. Xác định thế điện cực, thế oxi hóa khử, sức điện động của pin ở điều kiện khác chuẩn. Phương trình Nersnt

Khi xét ở điều kiện khác chuẩn, Nersnt đã đưa ra phương trình nêu lên mối liên hệ giữa thế điện cực kim loại và cặp oxi hóa khử với nồng độ của các ion có trong dung dịch như sau:

7.1 Thế điện cực của điện cực kim loại ở 25°C và nồng độ của ion kim loại $\neq 1M$.

$$\mathcal{E}_{\text{Mn}^+/M} = \mathcal{E}^0_{\text{Mn}^+/M} + \frac{0.059}{n} \lg[M^{n+}]$$

Ví dụ :



$$\mathcal{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \mathcal{E}^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0.059}{n} \lg[\text{Zn}^{2+}]$$

7.2 Thế oxi khử của một cặp oxi hoá khử .

Trong một cặp oxi hoá khử có phương trình liên hệ như sau



Ta có:

$$\mathcal{E}_{Ox/Kh} = \mathcal{E}_{Ox/Kh}^0 + \frac{0.059}{n} \frac{[Ox]^a}{[Kh]^b}$$

Ví dụ :



$$\mathcal{E}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \mathcal{E}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

7.3 Thế oxi hóa khử của một cặp oxi hoá khử có môi trường tham gia.

Phương trình liên hệ có dạng:



$$\mathcal{E}_{Ox/Kh} = \mathcal{E}_{Ox/Kh}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[Ox]^a [H^+]^c}{[Kh]^b}$$

Ví dụ:



$$\mathcal{E}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = \mathcal{E}_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

7.4 Suất điện động của nguyên tố galvanic ở điều kiện chuẩn.

Đối với một phản ứng oxi hóa khử tổng quát ta có:

$$E_{pin} = E^0_{pin} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[Ox]^a}{[Kh]^b}$$

Ví dụ : pin (Cu-Zn) ở 25°C có suất điện động là

$$E_{pin} = E^0_{pin} + \lg \frac{0.059}{2} \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$

Với $[Cu^{2+}]$ và $[Zn^{2+}] \neq 1M$

Hoặc tính theo công thức.

$$E_{pin} = \mathcal{E}_{(+)} - \mathcal{E}_{(-)}$$

Với $\mathcal{E}_{(+)}$: thế của điện cực xảy ra quá trình khử

$\mathcal{E}_{(-)}$: thế của điện cực xảy ra quá trình oxi hóa

Một số ví dụ:

Ví dụ 1:

Xét xem thiếc kim loại có thể tan trong dung dịch axit mạnh có nồng độ = 1 mol/l) hay không?

Qua bảng các thế điện cực chuẩn, ta thấy ở nhiệt độ thường:

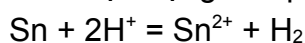
Nửa phản ứng: $\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$ có thế điện cực chuẩn $\mathcal{E}^0 = -0,14 \text{ V}$

Và nửa phản ứng: $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ có thế điện cực chuẩn $\mathcal{E}^0 = 0,00\text{V}$

Như vậy, trong pin thiếc - hiđro, điện cực hiđro là điện cực dương và điện cực thiếc là điện cực âm, nghĩa là Sn chuyển electron sang điện cực Hiđro và pin có sức điện động:

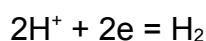
$$E^0 = 0,00 - (-0,14) = 0,14 \text{ V}$$

Sức điện động của pin có giá trị dương ($E > 0$ hay $\Delta G < 0$) cho thấy phản ứng:



Xảy ra một cách tự phát, nghĩa là thiếc kim loại có thể tan trong axit có nồng độ 1N.

Khi ghép hai điện cực với nhau, ở điện cực có thế lớn, nửa phản ứng xảy ra theo chiều thuận và ở điện cực có thế bé, nửa phản ứng xảy ra theo chiều nghịch. Trong trường hợp pin thiếc - hiđro ta có:



Và: $\text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + 2e$

Qua ví dụ này rút ra một kết luận chung: Những kim loại có thế điện cực chuẩn $\mathcal{E}^0 < 0$ có thể tan trong dung dịch axit giải phóng hiđro.

Ví dụ 2:

Crom kim loại có thể đẩy được sắt ra khỏi dung dịch của muối sắt (III) hay không?

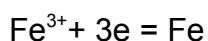
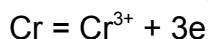
Qua bảng các thế điện cực chuẩn ta thấy:

Nửa phản ứng: $\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$ có thế điện cực chuẩn $\mathcal{E}^0 = -0,74 \text{ V}$

Và nửa phản ứng: $\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$ có thế điện cực $\mathcal{E}^0 = 0,04 \text{ V}$

Vì $-0,04 \text{ V} > -0,74$

Nên nửa phản ứng thứ hai xảy ra theo chiều thuận và nửa phản ứng thứ nhất xảy ra theo chiều nghịch:



Hay phản ứng: $\text{Cr} + \text{Fe}^{3+} = \text{Fe} + \text{Cr}^{3+}$

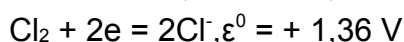
Xảy ra, nghĩa là crom kim loại tan và sắt kim loại được kết tủa vì phản ứng đó có: $E^0 = -0,04 + (-0,74) = 0,70 \text{ V}$

Vậy: Kim loại có thế điện cực chuẩn bé đẩy được kim loại có thế điện cực chuẩn lớn hơn ra khỏi dung dịch muối của nó.

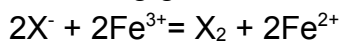
Ví dụ 3:

Trong các muối kali halogenua (kí hiệu KX), muối nào sẽ tác dụng với FeCl_3 ?

Qua bảng các thế điện cực chuẩn, ta thấy:



Phản ứng giữa KX và FeCl₃ nếu có xảy ra thì theo phương trình ion sau đây:



Trong trường hợp KX là KF, thì $\varepsilon^0 = 0,77 - 2,86 = - 2,09 \text{ V}$

Trong trường hợp KX là KCl, thì $\varepsilon^0 = 0,77 - 1,36 = - 0,59 \text{ V}$

Trong trường hợp KX là KBr, thì $\varepsilon^0 = 0,77 - 1,07 = - 0,30 \text{ V}$

Trong trường hợp KX là KI, thì $\varepsilon^0 = 0,77 - 0,54 = 0,23 \text{ V}$

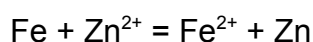
Vậy chỉ có KI có thể khử được FeCl₃ = 2FeCl₂ + I₂ + 2KCl

Vì phản ứng đó có $E^0 > 0$ nghĩa là $\Delta G^0 < 0$

Ví dụ 4:

Tính nồng độ cân bằng của ion Fe²⁺ khi nhúng một thanh sắt vào dung dịch ZnSO₄ 1M

Phản ứng có thể xảy ra là



Suất điện động chuẩn giả thiết của pin là:

$$E^0 = \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = - 0,76 - (- 0,44) = - 0,32 \text{ V}$$

Hằng số cân bằng của phản ứng là:

$$K_C = C_{\text{Fe}^{2+}} = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

$$K_C = 1,4 \cdot 10^{-11}$$

Nghĩa là khi:

$$C_{\text{Zn}^{2+}} = 1 \text{ M} \quad \text{thì} \quad C_{\text{Fe}^{2+}} = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

Như thế phản ứng thuận hầu như không xảy ra. Trên thực tế, Zn đẩy được Fe ra khỏi dung dịch chứa ion Fe²⁺, nghĩa là xảy ra phản ứng ngược lại với phản ứng giả thiết ở trên.

III. Các loại điện cực

Điện cực là hệ gồm một thanh dẫn điện tiếp xúc với một cặp oxi hóa khử

Thường gặp các loại điện cực sau:

1. Điện cực kim loại - ion kim loại

Gồm một thanh kim loại tiếp xúc với dung dịch chứa ion của nó.

Trên điện cực xảy ra phản ứng:



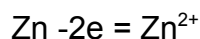
Thế điện cực được tính theo phương trình sau:

$$\mathcal{E}_{M^{n+}/M} = \mathcal{E}_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0.059}{n} \lg [M^{n+}]$$

Ví dụ:

Thanh kẽm tiếp xúc với dung dịch ZnSO₄.

Phản ứng điện cực là:



Kí hiệu: Zn²⁺ | Zn

$$\mathcal{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \mathcal{E}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}]$$

Nếu nồng độ dung dịch Zn²⁺ = 1M thì ta có điện cực Zn tiêu chuẩn.

2. Điện cực oxi hóa khử

Gồm một dây kim loại trơ (Pt) tiếp xúc với dung dịch chứa đồng thời 2 dạng oxi hóa và khử của một cặp oxi hóa khử.

Kim loại trơ đóng vai trò tiếp nhận và chuyển electron giữa 2 dạng oxi hóa và khử.

$$\mathcal{E}_{\text{Ox/Kh}} = \mathcal{E}_{\text{Ox/Kh}}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Kh}]^b}$$

Ví dụ: Điện cực Fe³⁺/Fe²⁺

Giữa tấm Pt và dung dịch xuất hiện một hiệu số điện thế do cân bằng:



$$\mathcal{E}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \mathcal{E}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Nếu C_{Fe³⁺} = C_{Fe²⁺} = 1M, t⁰=25⁰C, ta có điện cực oxi hóa khử tiêu chuẩn của cặp Fe³⁺/Fe²⁺

3. Điện cực khí - ion

Là điện cực gồm chất khí tiếp xúc với cation của nó trong dung dịch.

Ví dụ:

Điện cực hydro: Gồm 1 bản Pt phủ muối Pt được phun khí H₂ tiếp xúc với dung dịch chứa ion H⁺. Như vậy có thể xem điện cực hydro như một tấm hydro nhúng vào dung dịch chứa ion H⁺.

Phản ứng điện cực:



$$\mathcal{E}_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = \mathcal{E}_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0.059}{2} \lg [\text{H}^+]^2$$

Nếu C_{H⁺} = 1 mol/l ⇒ ta có điện cực hydro tiêu chuẩn:

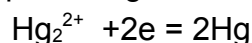
$$\mathcal{E}^0 (\text{H}_2/2\text{H}^+ = 0,00\text{V})$$

Người ta dùng điện cực hydro tiêu chuẩn để xác định thế điện cực của các điện cực khác bằng cách ghép điện cực hydro tiêu chuẩn với điện cực cần xác định thế điện cực tiêu chuẩn rồi đo hiệu điện thế giữa hai điện cực.

4. Điện cực calomen: $Hg/Hg_2Cl_2, Cl^-$

Điện cực calomen có thể có hình dạng khác nhau nhưng luôn luôn gồm thủy ngân nằm cân bằng với ion Cl^- gián tiếp qua muối khó tan Hg_2Cl_2 (calomen)

Trên điện cực xảy ra phản ứng:



Thế của điện cực Hg được tính theo công thức:

$$\mathcal{E}_{Hg_2^{2+}} = \mathcal{E}^0 + \frac{0.059}{2} \lg [Hg_2^{2+}]$$

Nhưng trong lớp calomen có cân bằng:



Ta lại có: $[Hg_2^{2+}] = T_{Hg_2Cl_2} / [Cl^-]^2$.

Thay nồng độ này vào công thức trên, sau khi rút gọn ta được công thức thế điện cực của điện cực calomen là:

$$\mathcal{E}_{cal} = \mathcal{E}_{cal}^0 - 0,059 \lg [Cl^-]$$

Vì vậy muốn giữ cho nồng độ Cl^- cố định thì thế của điện cực calomen không đổi.

Khi $[Cl^-]$ bão hòa thì $\mathcal{E}_{cal} = 0,25V$

Điện cực calomen thường được dùng làm điện cực so sánh trong các phương pháp chuẩn độ đo thế hay xác định pH bằng phương pháp điện hóa. Nó cũng được dùng thay cho điện cực hydro tiêu chuẩn.

5. Điện cực thủy tinh

Gồm một ống thủy tinh đầu được thổi thành một bầu hình cầu rất mỏng, bên trong chứa dung dịch có nồng độ H^+ xác định và một điện cực Ag phủ $AgCl$. Khi nhúng điện cực này vào một dung dịch thì ở mặt phân cách thủy tinh - dung dịch phát sinh một điện thế mà trị số của nó phụ thuộc vào nồng độ ion H^+ theo phương trình:

$$\mathcal{E}_{tt} = \mathcal{E}_{tt}^0 + 0,059 \lg [H^+]$$

Trong đó \mathcal{E}_{tt}^0 là một hằng số đối với mỗi điện cực. Vì vậy trước khi dùng cần phải xác định lại thế của chúng bằng những dung dịch đệm đã biết pH

IV. Ứng dụng của nguyên tố Galvani

1. Xác định thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực kim loại và điện cực oxi hóa khử tiêu chuẩn

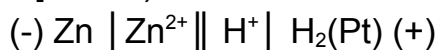
Cho đến nay chưa có cách nào để xác định chính xác thế điện cực mà người ta chỉ xác định thế điện cực tương đối của một điện cực khi so sánh nó với một điện cực khác mà điện cực này qui ước có $\mathcal{E}^0 = 0$. Đó là điện cực hydro tiêu chuẩn.

1.1. Xác định thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực kim loại

Ghép điện cực kim loại tiêu chuẩn với điện cực hydro tiêu chuẩn thành một nguyên tố Galvani, đo suất điện động của nguyên tố đó và xác định chiều của dòng điện.

Ví dụ: Đo thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực Zn

Lập pin gồm điện cực kẽm tiêu chuẩn và điện cực hydro tiêu chuẩn ($[H^+] = [Zn^{2+}] = 1M$)



Thực nghiệm cho thấy phi kim hoạt động thì điện cực hydro tiêu chuẩn là cực dương và điện cực kẽm tiêu chuẩn là cực âm. Đo suất điện động của pin này ta có $E^0 = 0,736V$

$$E^0 \text{ pin} = \epsilon^0_{2H^+/H_2} - \epsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} = 0,736V$$

$$\text{Vậy } \epsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} = \epsilon^0_{2H^+/H_2} - E^0 \text{ pin} = 0 - 0,763 = -0,763V$$

1.2 Xác định thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực oxi hóa khử: ta lập pin gồm điện cực oxi hóa khử tiêu chuẩn và điện cực hydro tiêu chuẩn.

Ví dụ:

Điện cực Fe^{3+}/Fe^{2+} thực nghiệm cho thấy $E^0 \text{ pin} = 0,77V$ và khi pin hoạt động thì ở mạch ngoài electron chuyển từ điện cực hydro tiêu chuẩn sang điện cực oxi hóa khử tiêu chuẩn. Vậy điện cực oxi hóa khử tiêu chuẩn là cực dương.

$$E^0 \text{ pin} = \epsilon^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \epsilon^0_{2H^+/H_2} = 0,77 - 0 = 0,77V$$

Bằng cách tương tự người ta xác định được thế điện cực tiêu chuẩn của các điện cực kim loại và các cặp oxi hóa khử rồi xếp thành bảng thế điện cực tiêu chuẩn của kim loại và các cặp oxi hóa khử (xem phần phụ lục)

Dựa vào bảng này ta thấy:

- Kim loại đứng trước hydro có thế điện cực chuẩn âm nên đẩy được hydro ra khỏi dung dịch axit.
- Kim loại có thế điện cực càng bé thì càng dễ mất electron để trở thành cation.
- Kim loại xếp sau hydro có thế điện cực dương không đẩy được hydro ra khỏi axit.
- Kim loại có thế điện cực thấp đẩy được kim loại có thế điện cực cao ra khỏi dung dịch muối.

Trong một cặp oxi hóa khử nếu dạng oxi hóa càng mạnh thì dạng khử càng yếu và ngược lại

2. Xác định PH bằng phương pháp điện hóa

Về nguyên tắc, để đo PH của một dung dịch bằng phương pháp này, người ta cần sử dụng hai điện cực thích hợp. Trong đó, một thế điện cực phụ thuộc vào nồng độ ion H^+ (nghĩa là phụ thuộc vào độ PH) như điện cực hydro, điện cực thủy tinh, còn điện cực kia có thế xác định và không đổi, thường là điện cực calomen. Hai điện cực này ghép thành nguyên tố Galvani. Đo suất điện động của pin và suy ra PH.

Ví dụ: Đo PH bằng cặp hidro – calomen

Nhúng vào dung dịch cần đo PH một điện cực calomen và một điện cực Pt.

Thổi một luồng khí hydro có áp suất 1 atm vào điện cực Pt. Khi đó ta được nguyên tố Galvani sau



Suất điện động của nguyên tố này là ϵ

$$E = \mathcal{E}_{\text{cal}} - \mathcal{E}_{\text{H}_2}$$

Mà thế của điện cực hydro ở 25°C là $\mathcal{E}_{\text{H}_2} = 0,059 \lg C_{\text{H}^+}$

Nên $E = \mathcal{E}_{\text{cal}} + 0,059 \text{ PH}$

Từ đó ta có:
$$\text{PH} = \frac{E - \mathcal{E}_{\text{cal}}}{0,059}$$

Ví dụ 2:

Đo PH bằng cặp điện cực thủy tinh – calomen

Lập nguyên tố Galvani gồm điện cực thủy tinh (bầu thủy tinh nhúng trong dung dịch cần đo PH) và điện cực calomen. Trong nguyên tố này, điện cực calomen là cực dương. Suất điện động của nguyên tố là

$$E = \mathcal{E}_{\text{cal}} - \mathcal{E}_{\text{tt}} = \mathcal{E}_{\text{cal}} - \mathcal{E}_{\text{tt}}^0 + 0,059 \text{ PH}$$

Từ đó ta có:

$$\text{PH} = \frac{E - \mathcal{E}_{\text{cal}} - \mathcal{E}_{\text{tt}}^0}{0,059}$$

3. Xác định biến thiên thế đẳng áp tiêu chuẩn (ΔG^0) của một phản ứng

Ta biết biến thiên thế đẳng áp tiêu chuẩn của phản ứng oxi hóa khử liên hệ với suất điện động của pin như sau:

$$\Delta G^0 = - nE^0F$$

Do đó nếu biết thế oxi hóa tiêu chuẩn của các cặp oxi hóa khử trong một phản ứng ta có thể tính được biến thiên thế đẳng áp của phản ứng đó

4. Phương pháp chuẩn độ đo thế

Trong phương pháp này, điểm tương đương được phát hiện qua sự phát hiện đột ngột về thế, tạo ra một bước nhảy thế trên đường cong chuẩn độ.

Về nguyên tắc, để tiến hành chuẩn độ người ta thiết lập một nguyên tố Galvani gồm một điện cực có thế phụ thuộc vào nồng độ ion muốn chuẩn (gọi là điện cực chỉ thị) và thế điện cực không đổi (gọi là điện cực so sánh). Đo suất điện động của nó trong suốt quá trình chuẩn độ. Vẽ đường cong chuẩn độ từ đó xác định điểm tương đương

Ví dụ:

Xác định nồng độ của dung dịch NaCl bằng phương pháp chuẩn độ đo thế với dung dịch chuẩn là dung dịch AgNO_3

Thiết lập nguyên tố Galvani gồm một điện cực bạc nhúng trong một thể tích xác định dung dịch AgNO_3 và một điện cực calomen chuẩn. Từ buret chứa dung dịch NaCl chưa biết nồng độ, thêm dần vào cốc chứa hai điện cực. Sau mỗi lần thêm NaCl lại đo suất điện động.

$$E = \mathcal{E}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \mathcal{E}_{\text{Cal}}$$

$$E = \mathcal{E}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] - \mathcal{E}_{\text{Cat}}$$

Trong quá trình chuẩn độ, nồng độ $[\text{Ag}^+]$ giảm dần. Do đó E đo được giảm dần. Tại điểm tương đương nồng độ Ag^+ vô cùng bé làm cho suất điện động giảm một cách đột ngột. Vẽ đường cong chuẩn độ và tìm điểm tương đương trên đường cong đó. Từ đó xác định được nồng độ của dung dịch NaCl .

III. Sự điện phân

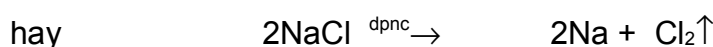
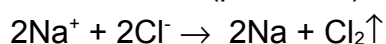
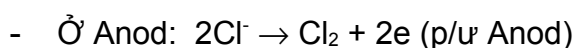
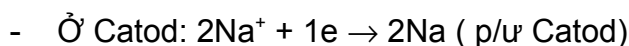
1. Định nghĩa

Sự điện phân là quá trình oxy hóa - khử xảy ra trên bề mặt điện cực khi cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch chất điện ly hay qua chất điện ly nóng chảy và có kèm theo sự biến đổi điện năng thành hóa năng.

2. *Hiện tượng điện phân*: để hiểu rõ bản chất sự điện phân, ta quan sát hiện tượng xảy ra khi điện phân NaCl nóng chảy.

Khi nóng chảy, NaCl phân li thành các ion Na^+ và Cl^- chuyển động hỗn loạn.

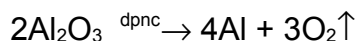
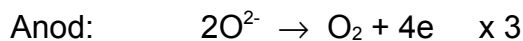
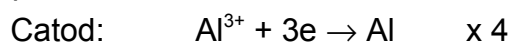
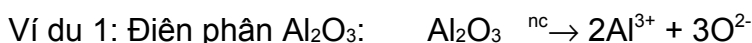
- Trong bình điện phân, nếu ta áp đặt vào bình 1 điện trường tức là nối với nguồn điện một chiều thì các ion không chuyển động tự do mà chuyển động định hướng: các cation hướng về Catod (cực âm) và các anion về Anod (cực dương).



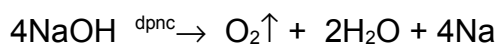
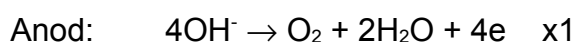
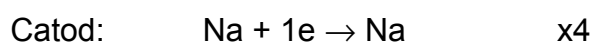
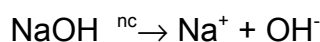
Các ion Na^+ và Cl^- đóng vai trò dẫn điện giữa các điện cực, khí Cl_2 thoát ra khỏi bình điện phân, còn Na nóng chảy bị tách ra ở vùng Catod.

3. Các trường hợp điện phân

3.1 Điện phân nóng chảy: điện phân nóng chảy dùng để điện phân một số muối (chủ yếu muối halogenua), oxit, hiđrôxit của kim loại kiềm, kiềm thổ, nhôm nhằm mục đích điều chế những kim loại đó và một số phi kim như F_2 .



Ví dụ 2: Điện phân NaOH :



3.2 Điện phân dung dịch:

Ví dụ:

Điện phân dung dịch NaCl, có những quá trình điện hóa nào xảy ra ở các điện cực?

Cơ sở để giải đáp các vấn đề đặt ra là so sánh các đại lượng thế điện cực của những cặp oxi hóa - khử tương ứng có khả năng tham gia vào các quá trình oxi hóa hay khử trên điện cực khi điện phân vì đại lượng thế điện cực đặc trưng cho khả năng oxi hóa hay khử của các cặp oxi hóa - khử.

Ở Catod: trong quá trình điện phân sẽ diễn ra quá trình khử dạng oxi hóa của cặp oxi hóa - khử.

Khi có mặt nhiều dạng oxi hóa thì trước hết phải bị khử (+ne) dạng oxi hóa của cặp oxi hóa - khử nào có khả năng oxi hóa mạnh nhất, nghĩa là có thế điện cực lớn nhất.

Dạng oxi hóa là các Me^{n+} và H^+ của dung dịch chất điện li

Muốn biết quá trình nào xảy ra (ion nào sẽ phóng điện) cần so sánh thế điện cực (thế kim loại) của kim loại với thế điện cực của Hidrô. ($C_{H^+} = 10^{-7}M$)

$$\varepsilon_{H_2} = \varepsilon_{H_2}^0 + \frac{0.059}{1} \lg [H^+] = -0,059 \text{ pH} = -0,059 \times 7 = -0,41 \text{ V}$$

Trong dung dịch trung tính, nếu kim loại có thế lớn hơn -0,41V thì nó sẽ kết tủa (so với dãy thế điện cực của kim loại điều này chỉ có thể xảy ra đối với những kim loại từ Sn trở về cuối dãy)



Nếu kim loại có thế nhỏ hơn -0,41V thì H_2 sẽ bay lên (những kim loại từ Ti trở về đầu dãy): $2H^+ + 2e = H_2\uparrow$ (đối với môi trường axit)

Hay $2H_2O + 2e = H_2\uparrow + 2OH^-$ (đối với môi trường trung tính hay bazơ)

Còn nếu kim loại có thế tương đương -0,41V thì có thể kim loại kết tủa hay khí H_2 bay lên tùy theo nồng độ và điều kiện tiến hành (đối với kim loại từ Zn \rightarrow Ni)

Ở Anod: trong trường hợp này dạng khử chính là các anion gốc axit và hydroxyl của dung dịch chất điện li. Ngoài ra cần lưu ý tùy vật liệu dùng làm điện cực mà nó có thể bị oxi hóa (-ne) khi điện phân. Vì vậy cần xét quá trình anod theo 2 điện cực: anod trơ (không bị oxi hóa như graphit, platin...) và anod tan (bị oxi hóa như niken...)

- Đối với anod trơ: dựa theo thế điện cực của các cặp oxi hóa - khử tương ứng cũng như một số yếu tố khác, ta có nhận xét:

+ Bị oxi hóa trước hết là các anion không chứa oxi (I^- , Br^- , Cl^- ...)

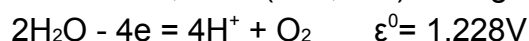
+ Sau đó đến OH^-

+ Cuối cùng là anion chứa oxi (SO_3^{2-} , SO_4^{2-} ...)

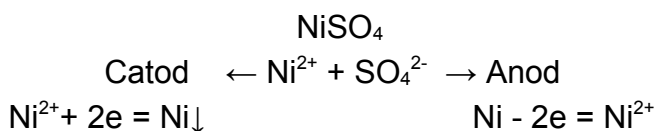
Chú ý: Trong trường hợp này anion không chứa oxi chỉ bị oxi hóa (-ne) khi sử dụng thế hiệu điện phân rất lớn), còn khi điện phân dung dịch nước của axit và muối không chứa oxi (từ axit HF và muối của nó), thì các anion gốc axit sẽ bị oxi hóa.

Ví dụ 3: Điện phân dung dịch nước $NiSO_4$ với anod tan Niken

$\varepsilon_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,250V$ ($> -0,41V$) nhưng kém hơn thế oxi hóa nước nhiều:



nên ở catod xuất hiện kết tủa Niken, còn ở anod điện cực Niken sẽ hòa tan.



- Đối với anod tan: có thể xảy ra quá trình phóng điện (-ne) của anion (quá trình oxi hóa amin) hay hòa tan anod.

Quá trình nào sẽ xảy ra tùy thuộc vị trí của cặp oxi hóa - khử tương ứng trong bảng thế điện cực tiêu chuẩn.

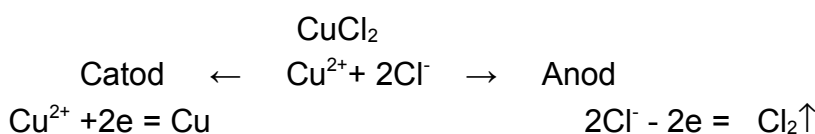
- Nếu kim loại anod có thế nhỏ hơn (tính khử mạnh hơn) thế điện cực của các cặp oxi hóa - khử thì anod sẽ bị hòa tan:



Còn nếu ngược lại thì hoặc anion gốc axit hay anion OH^- bị oxi hóa .

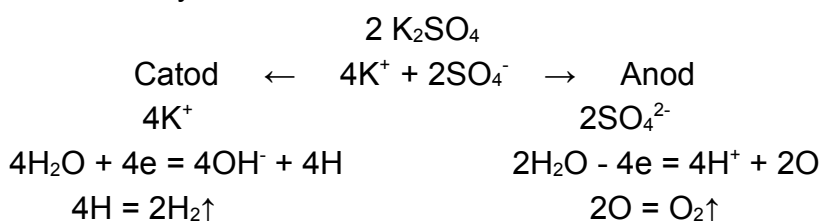
V í d ụ 4: Điện phân dung dịch muối CuCl_2 với anod trơ:

Cu có thế 0,34V, lớn hơn -0,41V nhiều:



V í d ụ 5: Điện phân dung dịch muối K_2SO_4 với anod trơ:

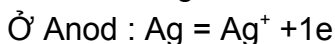
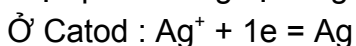
Ở catod kim loại K có thế $-2,92\text{V} < -0,41\text{V}$ nhiều, do đó H^+ bị khử cho H_2 bay ra và trong không gian catod tạo thành KOH do sự tích lũy các ion K^+ và OH^- . Còn ở anod có oxi bay ra do ion OH^- bị oxi hóa (- ne) và trong không gian anod tạo thành H_2SO_4 nhờ sự tích lũy các ion H^+ và SO_4^- .



V í d ụ 6: điện phân với anod tan.

Nếu khi điện phân ta dùng anod làm bằng kim loại hay hợp kim thì lúc đó anod bị tan dần do kim loại bị ôxi hóa thành ion kim loại.

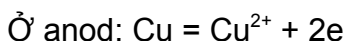
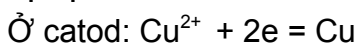
Điện phân dung dịch AgNO_3 với anod là bạc thì các phản ứng điện cực là:



Dựa trên nguyên tắc này người ta tinh luyện kim loại.

V í d ụ:

Để có đồng nguyên chất thì từ đồng bị lẫn các kim loại quý như Ag, Au, Pt... ta tiến hành điện phân dung dịch CuSO_4 với anod đồng có lẫn tạp chất, lúc đó phản ứng điện cực là:



4. Định luật Faraday

Lượng chất thoát ra ở điện cực tỷ lệ thuận với khối lượng mol nguyên tử hay khối lượng mol phân tử của chất thoát ra ở điện cực, với điện lượng đi qua dung dịch và tỷ lệ nghịch với số electron tham gia phản ứng điện cực.

Định luật Faraday được viết dưới dạng biểu thức như sau:

$$m = \frac{MIt}{n_0F}$$

m : khối lượng chất thoát ra ở điện cực (tính theo gam)

M : khối lượng mol khí hay mol phân tử của chất thoát ra ở điện cực

t : thời gian điện phân (giờ, s)

I : cường độ dòng điện (Ampe)

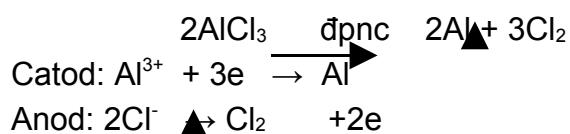
$Q = It$: điện lượng (Coulomb)

F : số Faraday (=96500 coulomb/mol)

n_0 : số electron tham gia phản ứng điện cực

Ví dụ: tính khối lượng Al thu được ở catod và thể tích khí clo thu được ở anod sau khi điện phân 2 giờ với cường độ dòng điện 20A, khi điện phân nóng chảy AlCl_3 .

Ta có phương trình phản ứng điện phân:



$$\text{Khối lượng Al: } m = \frac{27 \cdot 20 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 3600}{3 \cdot 96500} = 14,43 \text{ g}$$

Số mol Cl_2 bay ra:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{It}{n_0F} = \frac{20 \cdot 2 \cdot 3600}{2 \cdot 96500} = 0,746 \text{ mol}$$

Thể tích khí Clo = $0,746 \cdot 22,4 = 16,71 \text{ l}$

5. Ứng dụng của sự điện phân

Điện phân có ứng dụng rất rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau

- Điều chế nhiều chất vô cơ cũng như hữu cơ như H_2 , O_2 , Cl_2 , NaOH , H_2O_2 ...
- Điều chế các kim loại
- Tinh luyện các kim loại
- Mạ điện

PHỤ LỤC

BẢNG 1

Sinh nhiệt tiêu chuẩn của một số hợp chất

Chất	Trạng thái	ΔH^0_s (kcal/mol)	Chất	Trạng thái	ΔH^0_s (kcal/mol)
H ₂ O	k	-57,800	Na ₂ SO ₄	r	-330.500
H ₂ O	l	-68,320	KCl	r	-104.180
CO	k	-26,420	KOH	r	-102.000
CO ₂	k	-94,050	NaI	r	-69.3
SO ₂	k	-70,96	MgO	r	-143.84
SO ₃	k	-94,45	Mg(OH) ₂	r	-221.00
SO ₃	l	-110,52	MgCl ₂	r	-153.4
NO	k	+21,600	MgCO ₃	r	-266
NO ₂	k	+8,090	MgSO ₄	r	-305.5
NH ₃	k	-11,040	CaO	r	-151.9
HCl	k	-22,060	Ca(OH) ₂	r	-235.8
HI	k	+6,200	CaCO ₃	r	-288.45
			canxit		
H ₂ S	k	-4.820	CaF ₂	r	-290.3
CH ₄	k	-17,890	CaCl ₂	r	-190.0
C ₂ H ₆	k	-20,240	Al ₂ O ₃	r	-399.09
C ₂ H ₄	k	+12,500	Al ₂ (SO ₄) ₃	r	-820.98
C ₂ H ₂	k	+54,190	FeO	r	-64.30
nC ₆ H ₄	l	-39,96	Fe ₂ O ₃	r	-196.50
C ₆ H ₆	k	+19,89	FeS	r	-22.80
C ₆ H ₆	l	+11,720	FeSO ₄	r	-220,5
CH ₃ OH	l	-57,02	CuO	r	-37.1
C ₂ H ₅ OH	l	-66,35	CuSO ₄	r	-184.0
CH ₃ COOH	l	-115,7	MnO	r	-92.1
NaOH	r	-102,00	MnSO ₄	r	-254,2
NaF	r	-136,5	AgNO ₃	r	-29,400
NaCl	r	-98,23	BaCO ₃	r	-290,703
NaBr	r	-86,45	BaSO ₄	r	-352,103
			Fe ₂ O ₃	r	-77,486
			ZnO	r	-82,036

BẢNG 2

Nhiệt đốt cháy tiêu chuẩn của một số hợp chất hữu cơ

Chất	Công thức	Trạng thái	ΔH°_c (kcal/mol)
Metan	CH ₄	k	-212.800
Eptan	C ₂ H ₆	k	-372.820
Protan	C ₃ H ₈	k	-530.600
n-Butan	C ₄ H ₁₀	k	-678.980
n-Pentan	C ₅ H ₁₂	k	-845.16
Etylen	C ₂ H ₄	k	-337.230
Axetylen	C ₂ H ₂	k	-310.620
Benzen	C ₆ H ₆	k	-787.200
	C ₆ H ₆	l	-780.980
Toluen	C ₇ H ₈	l	-934.500
Naptalen	C ₁₀ H ₈	r	-1228.18
Saccaroz	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	r	-1348.900
Metanol	CH ₃ OH	l	-173.670
Etanol	C ₂ H ₅ OH	l	-326.700
Axit axetic	CH ₃ COOH	l	-208.340
Axit benzonc	C ₅ H ₅ COOH	r	-771.200

BẢNG 3

Entropy tiêu chuẩn của một số chất

Chất	Trạng thái	S ^o (Cal/mol độ)	Chất	Trạng thái	S ^o (Cal/mol độ)
H	k	27.391	F	k	37.917
H ₂	k	31.208	F ₂	k	48.439
C	k	37.759	S	k	56.917
C ₂	k	47.636	Cl	k	39.457
N	k	36.613	Cl ₂	k	53.288
N ₂	k	45.769	Br	k	41.805
O	k	38.476	Br ₂	k	58.641
O ₂	k	49.003	I	k	43.184
O ₃	k	57.079	I ₂	K	62.280

BẢNG 4

Entropy tiêu chuẩn của một số chất

Đơn chất rắn

Chất	Trạng thái	S° (Cal/mol độ)
C _{graphit}	r	1.372
C _{kim cương}	r	0.568
Na _{tt}	r	12.239
S _{thoi}	r	7.600
S _{đơn tà}	r	7.832

Chất	Trạng thái	S° (Cal/mol độ)
Ca _{tt}	r	9.900
Fe _{tt}	r	6.520
Cu _{tt}	r	7.923
Zn _{tt}	r	9.950
Ag _{tt}	r	10.170

Hợp chất vô cơ khí

Chất	Trạng thái	S° (Cal/mol độ)
H ₂ O	k	45.104
H ₂ O ₂	k	55.593
NH ₃	k	45.970
HCl	k	44.646
HI	k	49.351
CO	k	47.219
CO ₂	k	51.059

Chất	Trạng thái	S° (Cal/mol độ)
NO	k	50.347
NO ₂	k	57.349
N ₂ O	k	52.519
SO ₂	k	59.300
SO ₃	k	61.367
ClO	k	54.140
ClO ₂	k	61.386

Hợp chất vô cơ lỏng - rắn

Chất	Trạng thái	S° (Cal/mol độ)
H ₂ O	L	16.709
H ₂ O ₂	L	26.915
SO ₃	L	27.199

Chất	Trạng thái	S° (Cal/mol độ)
CaO _{tt}	r	9.500
Ca(OH) _{2tt}	r	19.931
CaCO _{3,canxit}	r	22.204
BaCO ₃	r	26.793
BaSO _{4tt}	r	31.597
Fe ₂ O _{3,hematit}	r	20.889
CuO _{tt}	r	10.189

			ZnO _{tt}	r	10.430
			AgCl _{tt}	r	22.922

Hợp chất hữu cơ khí

Chất	Trạng thái	S° (Cal/mol độ)
CH ₄ (metan)	k	44.998
C ₂ H ₆ (etan)	k	54.760
C ₂ H ₄ (etilen)	k	52.390
C ₂ H ₂ (axetilen)	k	47.990
C ₃ H ₈ (propan)	k	47.421
C ₃ H ₆ (propylen)	k	63.719
C ₄ H ₁₀ (isobutan)	k	70.600
C ₄ H ₈ (1-buten)	k	73.573
C ₄ H ₈ (cis-2-buten)	k	71.869
C ₄ H ₈ (trans-2-buten)	k	70.698
C ₆ H ₆ (benzen)	k	64.400

Hợp chất hữu cơ lỏng

Chất	Trạng thái	S° (Cal/mol độ)
CH ₃ OH (metanol)	l	30.306
C ₂ H ₅ oh (etanol)	l	38.408
CH ₃ COOH (axit axetic)	l	38.193
C ₆ H ₆ (benzen)	l	64.400

BẢNG 5

Thế đẳng áp tạo thành tiêu chuẩn $\Delta G^{\circ}_{298,tt}$ (kcal/mol)

Chất	Trạng thái	ΔG°_{tt} (kcal/mol)	Chất	Trạng thái	ΔG°_{tt} (kcal/mol)
H	k	48.51	F	k	14.806
H ₂	k	0	F ₂	k	0
C	k	160.442	S	k	56.946
C ₂	k	185.449	Cl	k	25.262
N	k	108.886	Cl ₂	k	0
N ₂	k	0	Br	k	19.701
O	k	55.389	Br ₂	k	0.751
O ₂	k	0	I	k	16.789
O ₃	k	39.006	I ₂	k	4.627
H ₂ O	k	-54.634	NO	k	20.686
H ₂ O ₂	k	-25.239	NO ₂	k	12.259
NH ₃	k	-3.939	N ₂ O	k	24.900
HCl	k	-22.777	SO	k	-4.693
HI	k	0.411	SO ₂	k	-71.748
CO	k	-32.780	SO ₃	k	-88.689
CO ₂	k	-94.254	ClO	k	23.449
			ClO ₂	k	28.800
H ₂ O	L	-56.687			
H ₂ O ₂	L	-28.781			
SO ₃	L	-89.340			
CaO _{tt}	r	-44.371	Fe ₂ O ₃	r	-177.39
Ca(OH) _{2tt}	r	-214.76	Hematit	r	
CaCO ₃	r	-269.80	CuO _{tt}	r	-31.00
Canxit	r		ZnO _{tt}	r	-76.08
BaCO ₃	r	-271.89	AgCl _{tt}	r	-26.244
BaSO _{4tt}	r	-325.57			

BẢNG 6

Thế đẳng áp tạo thành tiêu chuẩn của một số hợp chất hữu cơ

Chất	Trạng thái	ΔG°_{tt} (kcal/mol)
CH ₄ (metan)	k	-12.146
C ₂ H ₆ (etan)	k	-7.636
C ₂ H ₄ (etilen)	k	16.355
C ₂ H ₂ (axetilen)	k	50.184
C ₃ H ₈ (propan)	k	-5.832
C ₃ H ₆ (propylen)	k	14.847
C ₄ H ₁₀ (n-butan)	k	-3.958
C ₄ H ₁₀ (isobutan)	k	-4.962
C ₄ H ₈ (1-buten)	k	16.788
C ₄ H ₈ (cis-2-buten)	k	15.655
C ₄ H ₈ (trans-2-buten)	k	15.153
C ₆ H ₆ (benzen)	k	30.987
CH ₃ OH (Metanol)	l	-39.759
C ₂ H ₅ OH (Etanol)	l	-41.800
CH ₃ COOH (Axit axetic)	l	-93.212
C ₅ H ₅ COOH (Axit benzonc)	l	29.737

BẢNG 7

Hằng số điện li của một số axit và bazơ trong dung dịch nước ở 25°C

Chất điện ly	Phương trình điện ly	Ka và Kb
HNO ₂	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSeO}_4$	$K_1 = 5,1 \cdot 10^{-4}$
C ₆ H ₅ COOH	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}^+$	$K_1 = 2,0 \cdot 10^{-5}$
H ₃ BO ₃	$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$
H ₂ B ₄ O ₇	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HB}_4\text{O}_7^-$	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-4}$
	$\text{HB}_4\text{O}_7^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	$K_2 = 1,5 \cdot 10^{-5}$
H ₂ GeO ₃	$\text{H}_2\text{GeO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{GeO}_3^-$	$K_1 = 5,0 \cdot 10^{-10}$
	$\text{HGeO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{GeO}_3^{2-}$	$K_2 = 2,0 \cdot 10^{-13}$
HIO ₃	$\text{HIO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{IO}_3^-$	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-1}$
HCOOH	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-4}$

H ₃ AsO ₄	H ₃ AsO ₄	$\rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_4$	$K_1 = 6,0 \cdot 10^{-3}$
	H ₂ AsO ₄ ⁻	$\rightleftharpoons H^+ + HAsO_4^{2-}$	$K_2 = 1,1 \cdot 10^{-7}$
	HAsO ₄ ⁻	$\rightleftharpoons H^+ + AsO_4^{3-}$	$K_3 = 4,0 \cdot 10^{-12}$
H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	$\rightleftharpoons H^+ + HO_2^-$	$K_1 = 2,0 \cdot 10^{-12}$
HF	HF	$\rightleftharpoons H^+ + F^-$	$K_1 = 6,8 \cdot 10^{-4}$
CH ₃ COOH	CH ₃ COOH	$\rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$
CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ COOH	$\rightleftharpoons CH_3CH_2COO^- + H^+$	$K_1 = 2,0 \cdot 10^{-5}$
HCNS	HCNS	$\rightleftharpoons H^+ + CNS^-$	$K_1 = 1,4 \cdot 10^{-1}$
H ₂ SeO ₃	H ₂ SeO ₃	$\rightleftharpoons H^+ + HSeO_3^-$	$K_1 = 2,4 \cdot 10^{-3}$
	HSeO ₃ ⁻	$\rightleftharpoons H^+ + SeO_3^{2-}$	$K_2 = 4,8 \cdot 10^{-9}$
H ₂ SeO ₄	H ₂ SeO ₄	$\rightleftharpoons H^+ + HSeO_4^-$	
	HSeO ₄ ⁻	$\rightleftharpoons H^+ + SeO_4^{2-}$	$K_2 = 8,9 \cdot 10^{-3}$
H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	$\rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$	Điện ly hoàn toàn
	HSO ₄ ⁻	$\rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	$K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$
H ₂ SO ₃	H ₂ SO ₃	$\rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-2}$
	HSO ₃ ⁻	$\rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$	$K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$
H ₂ S	H ₂ S	$\rightleftharpoons H^+ + HS^-$	$K_1 = 8,9 \cdot 10^{-8}$
	HS ⁻	$\rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}$
H ₂ TeO ₃	H ₂ TeO ₃	$\rightleftharpoons H^+ + HTeO_3^-$	$K_1 = 3,2 \cdot 10^{-3}$
	HTeO ₃ ⁻	$\rightleftharpoons H^+ + TeO_3^{3-}$	$K_2 = 2,0 \cdot 10^{-8}$
H ₂ TeO ₄	H ₂ TeO ₄	$\rightleftharpoons H^+ + HTeO_4^-$	$K_1 = 2,5 \cdot 10^{-9}$
	HTeO ₄ ⁻	$\rightleftharpoons H^+ + TeO_4^{2-}$	$K_2 = 4,1 \cdot 10^{-11}$
H ₂ S ₂ O ₃	H ₂ S ₂ O ₃	$\rightleftharpoons H^+ + HS_2O_3^-$	$K_1 = 2,5 \cdot 10^{-1}$
	HS ₂ O ₃ ⁻	$\rightleftharpoons H^+ + S_2O_3^{2-}$	$K_2 = 1,9 \cdot 10^{-2}$
H ₂ CO ₃	H ₂ CO ₃	$\rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$
	HCO ₃ ⁻	$\rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$
C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ OH	$\rightleftharpoons C_6H_5O^- + H^+$	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-10}$
H ₃ PO ₃	H ₃ PO ₃	$\rightleftharpoons H^+ + H_2PO_3^-$	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$

	$\text{H}_2\text{PO}_3^{2-}$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_3^{2-}$	$K_2 = 2,0 \cdot 10^{-7}$
H_3PO_4	H_3PO_4	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$
	H_2PO_3^-	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$
	HPO_4^{2-}	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$	$K_1 = 3,0 \cdot 10^{-2}$
	$\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	$K_2 = 4,4 \cdot 10^{-3}$
	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	$K_3 = 2,5 \cdot 10^{-7}$
	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$K_4 = 5,6 \cdot 10^{-10}$
HClO	HClO	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	$K_1 = 3,0 \cdot 10^{-8}$
HClO_2	HClO_2	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_2^-$	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-2}$
H_2CrO_4	H_2CrO_4	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4^-$	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-1}$
	HCrO_4^-	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	$K_2 = 3,2 \cdot 10^{-7}$
	2HCrO_4^-	$\rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$
	HC_2O_4^-	$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$K_2 = 5,1 \cdot 10^{-5}$
NH_4OH	NH_4OH	$\rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3 + \text{OH}^-$	$K_1 = 4,2 \cdot 10^{-10}$
CH_3NH_2	CH_3NH_2	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3 + \text{OH}^-$	$K_1 = 4,8 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$K_1 = 4,7 \cdot 10^{-4}$

BẢNG 7

Tích số tan trong nước của một số chất ở 25⁰C

Chất điện li	Phương trình điện li	K _a và K _b
AgCl	$\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	$1,1 \cdot 10^{-11}$
AgBr	$\text{AgBr} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	$6,3 \cdot 10^{-13}$
AgI	$\text{AgI} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^-$	$1,5 \cdot 10^{-16}$
AgCN	$\text{AgCN} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{CN}^-$	$7 \cdot 10^{-15}$
AgIO ₃	$\text{AgIO} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{IO}_3^-$	$3,2 \cdot 10^{-8}$
Ag ₂ S	$\text{Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{S}_2^-$	$5,7 \cdot 10^{-51}$
Al(OH) ₃	$\text{Al(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1,9 \cdot 10^{-33}$
Al(OH) ₃	$\text{Al(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + (\text{AlO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})^-$	$1,1 \cdot 10^{-15}$
As ₂ S ₃	$\text{As}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons 2\text{As}^{3+} + 3\text{S}^{2-}$	$4 \cdot 10^{-29}$ (ở 18 ⁰ C)
BaCO ₃	$\text{BaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$7 \cdot 10^{-9}$
BaCO ₄	$\text{BaCO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$
BaSO ₄	$\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$1,08 \cdot 10^{-10}$
Be(OH) ₂	$\text{Be(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Be}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$2,7 \cdot 10^{-10}$
H ₂ BeO ₂	$\text{H}_2\text{BeO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{BeO}_2^{2-}$	$2 \cdot 10^{-30}$
Bi(OH) ₃	$\text{Bi(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1,3 \cdot 10^{-31}$ (ở 18 ⁰ C)
BiOCl	$\text{BiOCl} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{BiO}^+$	$7 \cdot 10^{-9}$
Bi ₂ S ₃	$\text{Bi}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons 2\text{Bi}^{3+} + 3\text{S}^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{-72}$ (ở 18 ⁰ C)
CaCO ₃	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$
Ca(OH) ₂	$\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HO}^-$	$3,1 \cdot 10^{-5}$
CaSO ₄	$\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$6,26 \cdot 10^{-5}$

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$1 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{Cd}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$2,4 \cdot 10^{-13}$ (ở 18°C)
$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1,6 \cdot 10^{-18}$ (ở 18°C)
$\text{Co}(\text{OH})_3$	$\text{Co}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$2,5 \cdot 10^{-43}$
CoS	$\text{CoS} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$3,1 \cdot 10^{-23}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$6,7 \cdot 10^{-31}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{CrO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$9 \cdot 10^{-17}$
CuCO_3	$\text{CuCO}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$5,6 \cdot 10^{-20}$
Cu_2Cl_2	$\text{CuCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_2^{2+} + 2\text{Cl}^-$	$1,8 \cdot 10^{-7}$
Cu_2I_2	$\text{Cu}_2\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_2^{2+} + 2\text{I}^-$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Cu_2S	$\text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Cu}_2^{2+} + \text{S}^{2-}$	$2 \cdot 10^{-47}$ (ở 18°C)
CuS	$\text{CuS} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$4 \cdot 10^{-38}$
FeCO_3	$\text{FeCO}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$2,11 \cdot 10^{-11}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$4,8 \cdot 10^{-16}$ (ở 18°C)
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$3,8 \cdot 10^{-38}$ (ở 18°C)
FeS	$\text{FeS} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$3,7 \cdot 10^{-19}$
Hg_2Cl_2	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^-$	$1,1 \cdot 10^{-18}$
Hg_2I_2	$\text{Hg}_2\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{I}^-$	$3,7 \cdot 10^{-29}$
Hg_2O	$\text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1,6 \cdot 10^{-23}$

HgO	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1,7 \cdot 10^{-26}$
Hg ₂ S	$\text{Hg}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-47}$ (ở 18°C)
HgS	$\text{HgS} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-53}$ (ở 18°C)
KClO ₄	$\text{KClO}_4 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{ClO}_4^-$	$1,07 \cdot 10^{-2}$
Li ₂ CO ₃	$\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Li}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$1,66 \cdot 10^{-3}$
MgCO ₃ ·3H ₂ O	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
MgS	$\text{MgS} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$
Mg(OH) ₂	$\text{Mg(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$5,5 \cdot 10^{-12}$
MnCO ₂	$\text{MnCO}_2 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$5,05 \cdot 10^{-10}$
Mn(OH) ₂	$\text{Mn(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$4 \cdot 10^{-14}$ (ở 18°C)
MnS	$\text{MnS} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$5,6 \cdot 10^{-16}$ (ở 18°C)
Ni(OH) ₂	$\text{Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
NiS	$\text{NiS} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$3 \cdot 10^{-21}$ (ở 18°C)
PbCO ₃	$\text{PbCO}_3 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$
PbCl ₂	$\text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
PbBr ₂	$\text{PbBr}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Br}^-$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
PbI ₂	$\text{PbI}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$	$8,7 \cdot 10^{-9}$
PbCrO ₄	$\text{PbCrO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	$1,77 \cdot 10^{-14}$
PbO	$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$5,5 \cdot 10^{-16}$
PbS	$\text{PbS} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$	$1,1 \cdot 10^{-29}$
PbSO ₄	$\text{PbSO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$

Pt(OH) ₂	Pt(OH) ₂	\rightleftharpoons	Pt ²⁺ + 2OH ⁻	10 ⁻²⁵
Sb(OH) ₃	Sb(OH) ₃	\rightleftharpoons	Sb ³⁺ + 3OH ⁻	4,0.10 ⁻⁴²
Sb ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃	\rightleftharpoons	2Sb ³⁺ + 3S ²⁻	1.10 ⁻³⁰
H ₂ SiO ₃	H ₂ SiO ₃	\rightleftharpoons	HSiO ₃ ⁺ + H ⁻	1.10 ⁻³⁰
Sn(OH) ₂	Sn(OH) ₂	\rightleftharpoons	Sn ⁴⁺ + 4OH ⁻	5.10 ⁻²⁶
Sn(OH) ₄	Sn(OH) ₄	\rightleftharpoons	Sn ⁴⁺ + 4OH ⁻	1..10 ⁻⁵⁶
SnS	SnS	\rightleftharpoons	Sn ²⁺ + S ²⁻	1.10 ⁻²⁸
SrCO ₃	SrCO ₃	\rightleftharpoons	Sr ²⁺ + CO ₃ ²⁻	9,42.10 ⁻¹⁰
SrSO ₄	SrSO ₄	\rightleftharpoons	Sr ²⁺ + SO ₄ ²⁻	2,8.10 ⁻⁷
TeO(OH) ₂	TeO(OH) ₂	\rightleftharpoons	TeO ²⁺ + 2OH ⁻	1.10 ⁻¹¹
Te(OH) ₄	Te(OH) ₄	\rightleftharpoons	Te ⁴⁺ + 4OH ⁻	7.10 - 53 (ở 18 ⁰ C)
TiO(OH) ₂	TiO(OH) ₂	\rightleftharpoons	TiO ²⁺ + 2OH ⁻	1.10 ⁻³⁰
ZnCO ₃	ZnCO ₃	\rightleftharpoons	Zn ²⁺ + CO ₃ ²⁻	6.10 ⁻¹¹
Zn(OH) ₂	Zn(OH) ₂	\rightleftharpoons	Zn ²⁺ + 2OH ⁻	4.10 ⁻¹⁶
ZnS	ZnS	\rightleftharpoons	Zn ²⁺ + S ²⁻	6,9.10 ⁻²⁶

BẢNG 8

Thế điện cực chuẩn (ở 25 °C)

Điện cực	Phản ứng điện cực	ε ⁰ (Vôn)
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e \rightleftharpoons Li	-3,04
Hb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + e \rightleftharpoons Rb	-2,92
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + e \rightleftharpoons Cs	-2,92
K ⁺ /K	K ⁺ + e \rightleftharpoons K	-2,92

Ra ²⁺ /Ra	Ra ²⁺ + 2e	\rightleftharpoons Ra	-2,92
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e	\rightleftharpoons Ba	-2,90
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e	\rightleftharpoons Ca	-2,87
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e	\rightleftharpoons Na	-2,713
La ³⁺ /La	La ³⁺ + 3e	\rightleftharpoons La	-2,52
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e	\rightleftharpoons Mg	-2,38
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2e	\rightleftharpoons Be	-1,85
HfO ₂ , H ⁺ /Hf	HfO ₂ + 4H ⁺ + 4e	\rightleftharpoons Hf + 2H ₂ O	-1,7
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e	\rightleftharpoons Al	-1,66
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2e	\rightleftharpoons Ti	-1,63
Zr ⁴⁺ /Zr	Zr ⁴⁺ + 4e	\rightleftharpoons Zr	-1,53
V ²⁺ /V	V ²⁺ + 2e	\rightleftharpoons V	-1,18
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e	\rightleftharpoons Mn	-1,18
WO ₄ ²⁻ /W	WO ₄ ²⁻ + 6e + 4H ₂ O	\rightleftharpoons W + 8OH ⁻	-1,05
Se ²⁻ /Se	Se ³⁺ + 2e	\rightleftharpoons Se ²⁻	-0,92
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e	\rightleftharpoons Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e	\rightleftharpoons Cr	-0,74
SbO ₂ ⁻ /Sb	SbO ₂ ⁻ + 3e + 2H ₂ O	\rightleftharpoons Sb + 4OH ⁻	-0,67
Ga ³⁺ /Ga	Ga ³⁺ + 3e	\rightleftharpoons Ga	-0,53
S ²⁻ ?S	S + 2e	\rightleftharpoons S ²⁻	-0,51
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e	\rightleftharpoons Fe	-0,44
Cr ³⁺ /Cr ²⁺ / Pt	Cr ³⁺ + e	\rightleftharpoons Cr ²⁺	-0,410
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e	\rightleftharpoons Cd	-0,402

Ti ³⁺ , Ti ²⁺ /Pt	Ti ³⁺ + e	\rightleftharpoons Ti ²⁺	-0,37
Tl ⁺ /Tl	Tl ⁺ + e	\rightleftharpoons Tl	- 0,335
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e	\rightleftharpoons Co	- 0,27
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e	\rightleftharpoons Ni	- 0,24
Mo ³⁺ /Mo	Mo ²⁺ + 3e	\rightleftharpoons Mo	- 0,2
Sn ⁴⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e	\rightleftharpoons Sn	- 0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e	\rightleftharpoons Pb	- 0,126
Ti ⁴⁺ , Ti ³⁺ /Pt	Ti ⁴⁺ + e	\rightleftharpoons Ti ³⁺	- 0,04
H ⁺ , H ₂ /Pt	2H ⁺ + 2e	\rightleftharpoons H ₂	± 0,000
Ge ²⁺ /Ge	Ge ²⁺ + 2e	\rightleftharpoons Ge	+ 0,01
Cu ²⁺ , Cu ⁺ /Pt	Cu ²⁺ + e	\rightleftharpoons Cu ⁺	+ 0,153
Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ /Pt	Sn ⁴⁺ + 2e	\rightleftharpoons Sn ²⁺	+ 0,154
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e	\rightleftharpoons Cu	+ 0,337
Fe(CN) ₆ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻ /Pt	Fe(CN) ₆ ³⁻ + e	\rightleftharpoons Fe(CN) ₆ ⁴⁻	+ 0,36
OH ⁻ /O ₂ , Pt	O ₂ + 2H ₂ O + 4e	\rightleftharpoons 4OH ⁻	+ 0,401
Cu ⁺ , Cu	Cu ⁺ + e	\rightleftharpoons Cu	+ 0,52
2I ⁻ /I ₂	I ₂ + 2e	\rightleftharpoons 2I ⁻	+ 0,536
Te ⁴⁺ /Te	Te ⁴⁺ + 4e	\rightleftharpoons Te	+ 0,56
MnO ₄ ⁻ , MnO ₄ ²⁻ /Pt	MnO ₄ ⁻ + e	\rightleftharpoons MnO ₄ ²⁻	+ 0,561
Rh ²⁺ /Rh	Rh ²⁺ + e	\rightleftharpoons Rh	+ 0,6
Fe ³⁺ ,	Fe ³⁺ + e	\rightleftharpoons Fe ²⁺	+ 0,771

Fe ³⁺ /Pt			
Hg ₂ ²⁺ /Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e	\rightleftharpoons 2Hg	+ 0,798
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e	\rightleftharpoons Ag	+ 0,799
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + e	\rightleftharpoons Hg	+ 0,854
Hg ²⁺ , Hg ⁺ /Pt	Hg ²⁺ + e	\rightleftharpoons Hg ⁺	+ 0,91
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e	\rightleftharpoons Pd	+0,987
2Br ⁻ /Br ₂ , Pt	Br ₂ + 2e	\rightleftharpoons 2Br ⁻	+1,066
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e	\rightleftharpoons Pt	+1,2
Mn ²⁺ , H ⁺ /MnO ₂ , Pt	MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e	\rightleftharpoons Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+ 1,236
Cr ₂ O ₇ ²⁻ , Cr ³⁺ /Pt	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e	\rightleftharpoons 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+ 1,33
Ti ³⁺ , Ti ⁺ /Pt	Ti ³⁺ + 2e	\rightleftharpoons Ti ⁺	+ 1,247
Cl ⁻ /Cl ₂ , Pt	Cl ₂ + 2e	\rightleftharpoons 2Cl ⁻	+ 1,359
Pb ²⁺ /Pb O ₂ , Pb	PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e	\rightleftharpoons Pb ²⁺ + 2H ₂ O	+ 1,455
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e	\rightleftharpoons Au	+1,50
MnO ₄ ⁻ , H ⁺ /Mn ²⁺ ,Pt	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e	\rightleftharpoons MnO ₂ + 2H ₂ O	+1,51
MnO ₄ ⁻ , H ⁺ , MnO ₂	MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺	\rightleftharpoons MnO ₂ + 2H ₂ O	+1,695

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phan An – lý thuyết cơ sở của hóa học – Trường đại học Y Hà Nội 2001
2. Nguyễn Đình Chi – Phạm Thúc Cồn - Cơ sở lý thuyết hóa học – NXB đại học và trung học chuyên nghiệp Hà Nội 1979
3. Nguyễn Đức Chung – Câu hỏi và bài tập trắc nghiệm hóa đại cương - NBX Khoa học kỹ thuật 2000
4. PGS Vũ Đăng Độ - Cơ sở lý thuyết các quá trình hoá học - NXB đại học và trung học chuyên nghiệp Hà Nội 2000
5. Hoàng Nhâm – Hóa học vô cơ tập 1 NXB Giáo dục – Hà Nội 2000
6. Nguyễn Hạnh - Cơ sở lý thuyết hoá học - NXB Giáo dục 1994
7. Phan Thị Hoàng Oanh. Bài giảng cấu tạo nguyên tử và liên kết hóa học – Trường đại học Khoa học Huế 2005
8. Nguyễn Đình Soa - Hoá đại cương trường ĐH Bách khoa TP HCM 1996
9. Lê Nguyên Tảo - Lê Tiến Hoàn - Giáo Trình hoá học chất keo - trường ĐH tổng hợp Hà Nội 1990

10. Nguyễn Văn Tấu - Vũ Văn Soạn – NXB đại học và giáo dục chuyên nghiệp Hà Nội 1994

11. Đào Đình Thúc Cấu tạo nguyên tử và liên kết hóa học Tập 1 và 2 NXB bản đại học và giáo dục chuyên nghiệp Hà Nội 1980

12. Rene Didier – Hóa đại cương tập 1, 2, 3 NXB Giáo dục – Hà Nội 1997

BIÊN SOẠN

1. Nguyễn Phú Huyền Châu

Chương I: Những khái niệm và định luật cơ bản của hóa học

Chương II: Cấu tạo nguyên tử và liên kết hóa học

Chương III: Cấu tạo phân tử và liên kết hóa học

Chương V: Động hóa học

Chương VI: Cân bằng hóa học

Chương X: Điện hóa học (Phản ứng oxi hóa khử và nguyên tố Galvani)

2. Nguyễn Thị Minh Minh

Chương IV: Nhiệt động học hóa học

Chương IX: Hóa keo

Chương X: Điện hóa học (Sự điện phân)

3. Trần Thị Hòa

Chương VII: Dung dịch

Chương VIII: Dung dịch điện ly

Chương X: Điện hóa học (Một số ví dụ)

Biên tập: Nguyễn Phú Huyền Châu