

**ĐẠI HỌC SƯ PHẠM
NGUYỄN VĂN ĐÁNG**

Bài giảng
HÓA ĐẠI CƯƠNG 2

**ĐẠI HỌC SƯ PHẠM
NGUYỄN VĂN ĐÁNG**

Bài giảng

**HÓA ĐẠI CƯƠNG 2
(LÝ THUYẾT CÁC QUÁ
TRÌNH HOÁ HỌC)**

ĐÀ NẴNG - 2011

MỤC LỤC

Chương 1	Cơ sở nhiệt động lực học	
1.1.	Một số khái niệm cơ bản.....	1
1.2.	Công dẫn nở của khí.....	2
1.3.	Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học và một số đại lượng nhiệt động.....	3
1.4.	Hiệu ứng nhiệt của quá trình hoá học, nhiệt hoá học.....	7
1.5.	Nguyên lý 2, 3 của nhiệt động học.....	12
	Bài tập.....	23
Chương 2	Cân bằng hoá học, cân bằng pha	
2.1.	Khái niệm về cân bằng hoá học.....	26
2.2.	Hằng số cân bằng.....	26
2.3.	Phương pháp xác định hằng số cân bằng.....	28
2.4.	Quan hệ giữa biến thiên thế đẳng nhiệt, đẳng áp và hằng số cân bằng.....	28
2.5.	Các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hoá học. Nguyên lý Le Châtelier.....	29
2.6.	Cân bằng pha.....	30
	Bài tập.....	34
Chương 3	Động hoá học	
3.1.	Một số khái niệm.....	35
3.2.	Ảnh hưởng của nồng độ các chất đến tốc độ phản ứng.....	36
3.3.	Xác định hằng số tốc độ và bậc phản ứng.....	37
3.4.	Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng.....	39
3.5.	Thuyết va chạm hoạt động và thuyết phức chất hoạt động.....	41
3.6.	Ảnh hưởng của chất xúc tác đến tốc độ phản ứng.....	42
3.7.	Phản ứng dây chuyền.....	44
3.8.	Phản ứng quang hoá.....	45
	Bài tập.....	46
Chương 4	Dung dịch	
4.1.	Khái niệm về dung dịch.....	49
4.2.	Sự hình thành các loại dung dịch.....	50
4.3.	Sự hoà tan.....	51
4.4.	Tính chất của dung dịch loãng không điện ly, không bay hơi.....	52
4.5.	Dung dịch chất điện ly.....	55
4.6.	Axit, bazơ.....	59
4.7.	Dung dịch đậm.....	63

4.8.Sự thủy phân.....	64
4.9.Phản ứng trung hoà.....	65
4.10.Dung dịch chất điện ly ít tan.....	66
4.11.Sự tạo phức trong dung dịch.....	67
4.12.Dung dịch keo.....	68
Bài tập.....	70
Chương 5 Phản ứng oxy hoá khử. Phản ứng hoá học và dòng điện	
5.1.Phản ứng oxy hoá khử.....	72
5.2.Thế điện cực.....	75
5.3.Các quá trình điện hoá.....	81
5.4.Ăn mòn kim loại, các phương pháp chống ăn mòn kim loại.....	87
5.5.Một số nguồn điện hoá thông dụng : pin, accu.....	87
Bài tập.....	89
Tài liệu tham khảo.....	92

CHƯƠNG 1

CƠ SỞ CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

Đây là chương khởi đầu của học phần lý thuyết các quá trình hóa học.

Quá trình hóa học là gì ? Là sự chuyển hóa từ chất này sang chất khác. Và lý thuyết giữa các quá trình là cơ sở để dự đoán sự chuyển hóa đó. Tức là phải trả lời được các vấn đề :

1. Khi trộn lẫn 2 hay nhiều chất xác định, thì giữa chúng có xảy ra phản ứng hay không ? Nếu xảy ra thì xảy ra theo chiều hướng nào và điều kiện để phản ứng xảy ra.

2. Xảy ra đến mức độ nào ? Và yếu tố nào tác dụng lên chừng mực đó.

3. Nếu phản ứng xảy ra thì khi nào xảy ra ? Những yếu tố nào ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng ?

Khi trả lời được 3 câu hỏi này, ta có thể điều khiển được phản ứng, tìm được điều kiện tối ưu để thực hiện phản ứng - nhằm đạt hiệu quả cao nhất.

Hai câu hỏi đầu (câu 1 và 2) là đối tượng của nhiệt động học hóa học, còn câu thứ ba chính là đối tượng của động hoá học.

Trong chương này, chúng ta phải trả lời được câu hỏi thứ nhất.

1.1.MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN :

1.1.1.Hệ nhiệt động (gọi tắt là hệ):

Là một vật hoặc nhóm vật đang được đem ra nghiên cứu về phương diện vật chất và năng lượng. Phần còn lại của hệ là môi trường ngoài. Vậy:

Hệ + môi trường ngoài = vũ trụ

Thí dụ : Một ống nghiệm chứa dung dịch HCl tác dụng với Zn là hệ và môi trường ngoài là phần còn lại của hệ kể cả ống nghiệm.

Phụ thuộc vào sự trao đổi với môi trường ngoài còn có :

- Hệ mở (hở) : là hệ có thể trao đổi với môi trường ngoài cả về chất và năng lượng. Như thí dụ về ống nghiệm chứa HCl và Zn ở trên là hệ mở : Hệ trao đổi chất (H_2) và năng lượng (nhiệt) với môi trường ngoài.

- Hệ kín : là hệ chỉ có thể trao đổi năng lượng với môi trường ngoài mà không trao đổi chất. Thí dụ : là các phản ứng xảy ra trong bình kín.

- Hệ cô lập là hệ không trao đổi cả năng lượng và vật chất với môi trường ngoài. Vũ trụ là một hệ cô lập.

1.1.2.Trạng thái, thông số trạng thái:

Mỗi hệ có một trạng thái xác định nhờ các thông số (biến số) được xác định - gọi là thông số trạng thái. Các thông số đó có thể là khối lượng vật (khối lượng Zn ở thí dụ trên), có thể là áp suất, thể tích, thành phần của hệ, nhiệt độ...

Thí dụ như khí lý tưởng để xác định trạng thái của hệ ta cần biết một số thông số như p, V, n, T nhưng chỉ cần 3 trong số 4 thông số ta có thể biết được thông số thứ 4 nhờ phương trình trạng thái khí.

Một hệ được gọi là cân bằng nhiệt động học khi hệ không trao đổi với bất cứ gì với môi trường bên ngoài và những biến số trạng thái chỉ có một giá trị duy nhất ở mọi thời điểm và không phụ thuộc vào thời gian

1.1.3.Biến đổi (còn gọi là quá trình) : Biến đổi là sự thay đổi trạng thái nhiệt động của hệ. Biến đổi được xác định khi chỉ biết trạng thái đầu và trạng thái cuối. Đường biến đổi chỉ được xác định khi biết được trạng thái đầu, trạng thái cuối và cả các trạng thái trung gian mà hệ trải qua.

- *Biến đổi hở* : Là biến đổi mà trạng thái đầu và trạng thái cuối khác nhau.

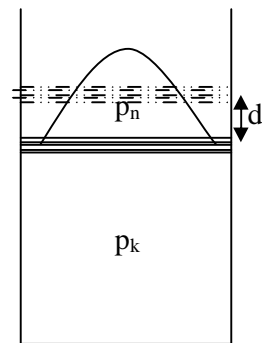
- *Biến đổi kín* : Khi trạng thái đầu và cuối giống nhau - còn gọi là một chu trình.
- *Biến đổi đẳng tích* ($dV = 0$) : Biến đổi thực hiện trong điều kiện thể tích không đổi.
- *Biến đổi đẳng áp* ($dp = 0$) : Biến đổi thực hiện trong điều kiện áp suất không đổi.
- *Biến đổi đẳng nhiệt* ($dT = 0$) : Biến đổi thực hiện trong điều kiện nhiệt độ không đổi.
- *Biến đổi đoạn nhiệt* ($\partial Q = 0$) : Biến đổi thực hiện trong điều kiện nhiệt lượng không đổi.

- *Biến đổi thuận nghịch* : Là biến đổi mà các trạng thái trung gian mà hệ trải qua được xem là cân bằng (xảy ra theo hai chiều ngược nhau). Muốn vậy các trạng thái trung gian phải xảy ra vô cùng chậm. Muốn biết được biến đổi có thuận nghịch hay không ta xem biến đổi ngược lại có thể xảy ra được hay không khi thay đổi rất ít điều kiện thực nghiệm. Ví dụ như sự chuyển pha là biến đổi thuận nghịch

Còn biến đổi bất thuận nghịch là biến đổi không thể xảy ra khi chỉ thay đổi các thông số trạng thái một lượng vô cùng nhỏ - ta gọi biến đổi bất thuận nghịch là quá trình tự diễn biến hay còn gọi là quá trình tự xảy ra. Thí dụ : Sự rơi tự do là bất thuận nghịch...

1.2. CÔNG GIẢN NỖ CỦA KHÍ :

Giả sử ta có hệ bên : Trong một xy lanh chứa khí (lý tưởng) được chặn bởi một piston (xem lực ma sát giữa piston và xy lanh bằng không) và chịu tác dụng của một lực bên ngoài F . Khi khí giãn nở (nhờ cung cấp nhiệt chẳng hạn) đưa piston lên một đoạn vô cùng nhỏ dl thì hệ sẽ sinh ra một nguyên tố công $\partial A = -Fdl$ (dấu (-) do hệ phóng thích công). Với F là lực bên ngoài tác dụng lên piston. Mà $p_n = \frac{F}{S}$.



Với p_n : áp suất bên ngoài ; s : tiết diện của piston. Thế $F = p_n s$ vào biểu thức trên $\Rightarrow \partial A = -p_n s dl = -p_n dV$

Khi hệ biến đổi từ trạng thái đầu (V_1) sang trạng thái cuối (V_2) thì :

$$A = \int_1^2 \partial A = \int_1^2 - p_n dV \quad (1)$$

- Nếu sự biến đổi là bất thuận nghịch : lúc ấy $p_n \neq p_k$ và thường $p_n = p_{kq} = \text{const}$ thì công giãn nở là công bất thuận nghịch :

$$A_{b\text{tn}} = - p_{kq} \int_1^2 dV = - p_{kq} (V_2 - V_1) \text{ hay } A_{b\text{tn}} = - p_{kq} \Delta V \quad (2)$$

Với p_{kq} là áp suất khí quyển.

- Nếu sự biến đổi là thuận nghịch thì áp suất của khí nằm trong xy lanh ở mọi lúc đều không khác với áp suất bên ngoài p_n . Tức $p_n = p_{khi}$. Và nếu xem khí là lý tưởng thì

$$p_{khi} = \frac{nRT}{V}. \text{ Từ đó : } A_{\text{tn}} = \int_1^2 \partial A = \int_1^2 - p_{khi} dV = \int_1^2 - nRT \frac{dV}{V}$$

$$\text{Nếu biến đổi đẳng nhiệt (dT=0)} \Rightarrow A_{\text{tn}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3)$$

Từ (2) và (3) ta thấy khi có cùng trạng thái đầu và cuối : $A_{\text{t/n}} \neq A_{\text{b\text{tn}}}$ và luôn luôn có A_{tn} là cực đại.

Như vậy ta cũng thấy công không phải là hàm trạng thái vì nó không những phụ thuộc vào trạng thái đầu, trạng thái cuối mà còn phụ thuộc vào quá trình biến đổi nữa. (Nếu công là hàm trạng thái thì công chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối mà ở đây ta thấy với biến đổi thuận nghịch và bất thuận nghịch thì công A đã khác nhau)

1.3. NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀ MỘT SỐ ĐẠI LƯỢNG NHIỆT ĐỘNG :

1.3.1. Nguyên lý 1 và nội năng :

Nguyên lý 1 chính là định luật bảo toàn năng lượng, nó có nhiều cách phát biểu:

“Năng lượng không thể tự sinh ra và cũng không thể tự biến mất”. Một cách phát biểu khác: “Năng lượng của một hệ cô lập luôn được bảo toàn”.

Thí dụ : Nếu hệ mở hay kín thì khi năng lượng của hệ bị mất một lượng là E thì môi trường ngoài sẽ nhận được E đó dưới dạng nào đó như nhiệt, công,...

Để công thức hóa nguyên lý 1, ta có thể phát biểu : *Có một hệ biến đổi từ trạng thái đầu (1) sang trạng thái cuối (2) theo nhiều đường biến đổi a, b, c, d... và nếu gọi nhiệt (nhiệt lượng) và công trao đổi với môi trường ngoài trong mỗi đường biến đổi là $Q_a, A_a, Q_b, A_b, ... Q_i, A_i$. Thì Q_i, A_i thay đổi phụ thuộc vào đường biến đổi, nhưng tổng đại số $Q_i + A_i$ luôn luôn là một hằng số.*

$$Q_i + A_i = Q_a + A_a = \dots = \text{hằng số.}$$

Hằng số đó là ΔU : được gọi là biến thiên nội năng của hệ

$$\text{Vậy } \Delta U = Q + A \quad (4) \quad \text{Hoặc viết dưới dạng vi phân : } \boxed{dU = \partial Q + \partial A} \quad (5)$$

Nội năng là gì ? Là năng lượng bên trong của hệ - đó là những năng lượng nào ?

Ta biết năng lượng của hệ có 3 phần :

- Động năng : Sự chuyển động của cả hệ, thông thường trong phản ứng hóa học thì hệ đứng yên.

- Thế năng : Năng lượng của hệ do trường ngoài và thông thường trong phản ứng hóa học thì trường ngoài cũng không đổi.

- Nội năng : Như vậy nội năng là năng lượng toàn phần trừ động năng và thế năng của cả hệ. Nó chính là năng lượng do sự chuyển động của phân tử, nguyên tử, electron, hạt nhân (các chuyển động tịnh tiến, quay) và thế năng tương tác (lực hút, đẩy) của các phân tử, nguyên tử... trong hệ.

Thông thường ta không khảo sát đến nội năng U mà ta chỉ cần biết đến biến thiên nội năng ΔU của hệ.

Để hiểu rõ hơn biểu thức (4) ta có thể đưa ra một thí dụ :

Giả sử ta có một hệ kín chứa khí lý tưởng trong một xy lanh có piston chặn, lúc ấy nội năng của hệ là U_1 . Bây giờ nếu ta cung cấp một nhiệt lượng Q vào thì hệ sẽ nhận lượng nhiệt này để nội năng biến đổi từ $U_1 \rightarrow U_2$ và phóng thích một công A nâng piston lên. Và vì theo nguyên lý 1, năng lượng được bảo toàn, do đó: $Q = U_2 - U_1 - A$.

$$\Rightarrow Q = \Delta U - A = \Delta U + \int_1^2 p dV$$

Nếu biến đổi là đẳng tích thì $dV = 0$, lúc ấy : $Q_V = \Delta U$

Vậy biến thiên nội năng chính là nhiệt của phản ứng trong điều kiện đẳng tích. Đây chính là ý nghĩa thực tế của nội năng.

Lưu ý :

- Nguyên lý 1 giúp chúng ta tính ΔU , chứ không phải tính U , và hầu như ta không cần thiết biết đến U , Vì vậy người ta quen dùng thuật ngữ nội năng để chỉ biến thiên nội năng.

- Nếu hệ thực hiện một biến đổi kín, tức trạng thái đầu và cuối giống nhau thì $U_1 = U_2 \Rightarrow \Delta U = 0$. Vậy $Q = -A$. Khi hệ nhận nhiệt sẽ phóng thích công và hệ phát nhiệt sẽ thu công. Đó cũng là một cách phát biểu của nguyên lý 1- chính là cách phát biểu ngay từ đầu.

Ta cần nhớ lại quy ước dấu :

- Khi hệ thu nhiệt thì $Q > 0$ sẽ phóng thích công $A < 0$

- Khi hệ toả nhiệt thì $Q < 0$ sẽ nhận công $A > 0$

1.3.2. Entalpi :

$$\text{Từ nguyên lý 1 : } Q = \Delta U - A = \Delta U + \int_1^2 pdV$$

$$\text{Nếu biến đổi là đẳng áp (dp = 0) } \Rightarrow Q_p = \Delta U + p \int_1^2 dV$$

$$\Rightarrow Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \Rightarrow Q_p = (U + pV)_2 - (U + pV)_1$$

Ta thấy rằng nhiệt trao đổi trong điều kiện áp suất không đổi bằng hiệu số của $(U + pV)$ ở trạng thái cuối (2) và $(U + pV)$ ở trạng thái đầu (1). Vậy $(U + pV)$ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối, vậy nó cũng là hàm trạng thái như U .

$$\text{Người ta gọi nó là entalpi, có ký hiệu : } H \Rightarrow \boxed{H = U + pV} \quad (6)$$

$$\Rightarrow Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (7)$$

Vậy biến thiên entalpi chính là nhiệt của quá trình trong điều kiện đẳng áp. Thông thường phản ứng được thực hiện trong điều kiện thông với khí quyển bên ngoài - tức ở điều kiện đẳng áp. Như thế đại lượng $Q_p = \Delta H$ được dùng hơn cả ΔU

$$\text{Lấy vi phân của (6) khi } p = \text{const} \Rightarrow dH = dU + pdV$$

$$\text{Lấy tích nhân 2 về từ trạng thái đầu (1) đến cuối (2) ta có : } \int_1^2 dH = \int_1^2 dU + \int_1^2 pdV$$

$$\text{Khi } p = \text{const} \text{ thì } \Delta H = \Delta U + p\Delta V \text{ hay viết cách khác : } Q_p = Q_v + p\Delta V \quad (8)$$

Biểu thức (8) chỉ được dùng khi $p = \text{const}$

1.3.3. Nhiệt dung :

Từ công thức : $Q = m.c(t_2 - t_1) = n.M.c \Delta T$. Với Q là nhiệt lượng trao đổi khi chất có khối lượng m , có nhiệt dung riêng c , ở nhiệt độ t_1 biến thiên lên nhiệt độ t_2 . Nhiệt dung riêng c là nhiệt lượng cần thiết để đưa 1 gam chất lên 1°C .

Đặt $M.c = C$. Với C gọi là nhiệt dung mol của chất. Vậy :

$$C = \frac{Q}{n.\Delta T}$$

Vậy nhiệt dung chính là nhiệt lượng cần thiết để đưa hệ lên 1° .

Vì đại lượng ∂Q phụ thuộc vào quá trình, nên nhiệt dung C của hệ cũng phụ thuộc vào điều kiện tiến hành quá trình.

- Trong điều kiện đẳng tích : $C_V = \left(\frac{\partial Q}{n \cdot dT}\right)_V = \frac{dU}{n \cdot dT}$

Hay : $dU = n \cdot C_V dT$. Hay $\Delta U = n \int_1^2 C_V dT$

- Trong điều kiện đẳng áp : $C_p = \left(\frac{\partial Q}{n \cdot dT}\right)_p = \frac{dH}{n \cdot dT}$

Hay : $dH = n C_p dT$ Hay $\Delta H = n \int_1^2 C_p dT$

Giữa C_p và C_V có mối liên hệ : Từ : $C_p = \frac{dH}{n \cdot dT}$ và $C_V = \frac{dU}{n \cdot dT}$

Nên $C_p - C_V = \frac{dH - dU}{n \cdot dT} = \frac{d(H - U)}{n \cdot dT} = \frac{d(pV)}{n \cdot dT}$

* Đối với chất rắn và đa số chất lỏng ở điều kiện bình thường, công giãn nở có thể xem là không đáng kể (sự giãn nở thể tích ≈ 0) $dV \approx 0$

Ở điều kiện đẳng áp : $C_p - C_V = p \frac{dV}{n \cdot dT}$

Tức đối với chất rắn hoặc chất lỏng : $C_p - C_V = 0$ hay $C_p = C_V$

Từ (8) ta cũng thấy đối với chất rắn hoặc chất lỏng : $\Delta H \approx \Delta U$

* Đối với chất khí được xem là lý tưởng thì :

$pV = RT$ (cho 1 mol), nên $C_p - C_V = \frac{d(pV)}{n \cdot dT} = \frac{d(nRT)}{n \cdot dT} = R \frac{dT}{dT}$

Vậy đối với chất khí : $C_p - C_V = R$

1.3.4. Một vài biến đổi :

1.3.4.1. Công giãn nở trong chân không :

Ta có : $A = - \int p_n dV$ Trong chân không $p_n = 0 \Rightarrow A = 0$

Vậy sự giãn nở của khí trong chân không, không cung cấp công.

1.3.4.2. Khí lý tưởng biến đổi theo chu trình :

Cũng như khí lý tưởng biến đổi đẳng nhiệt. $\Delta U = \Delta H = 0 \Rightarrow Q = -A$

1.3.4.3. Khí lý tưởng biến đổi đẳng nhiệt và thuận nghịch

Đẳng nhiệt : $dT = 0 \Rightarrow \Delta U = \Delta H = 0$ nên $Q = -A = \int_{V_1}^{V_2} p_n dV$

Thuận nghịch nên $p_n = p_{khí} = \frac{nRT}{V}$ Vì vậy : $Q = -A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

Và vì ở T không đổi nên $\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$ (từ phương trình trạng thái khí)

Nên $Q = -A = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$

1.3.4.4. Khí lý tưởng biến đổi đẳng tích :

Đẳng tích : $dV = 0 \Rightarrow A = - \int p_n dV = 0 \Rightarrow Q_v = \Delta U = \int_1^2 nC_V dT$

1.3.4.5. Khí lý tưởng biến đổi đẳng áp :

Lúc ấy $A = - \int p dV = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1)$

hay $A = -(n_2RT_2 - n_1RT_1)$, nếu ngoài đẳng áp còn đẳng nhiệt thì $\Rightarrow A = -RT \Delta n$
 $\Rightarrow Q_p = \Delta H = \Delta U + RT \Delta n$

1.3.4.6. Khí lý tưởng biến đổi đoạn nhiệt và thuận nghịch.

đoạn nhiệt $\partial Q = 0$. Từ nguyên lý 1 : $\partial Q = dU - \partial A \Rightarrow dU = \partial A$

mà $dU = nC_V dT$ và $\partial A = -pdV = -nRT \frac{dV}{V}$

Vậy : $nC_V dT = -nRT \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V}$

Lấy tích phân 2 vế : $\int_1^2 \frac{dT}{T} = - \int_1^2 \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V}$

$\Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{C_V} \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/C_V}$ Vậy : $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/C_V}$

1.3.5. Một vài thí dụ :

Thí dụ 1 : Tính công sinh ra ở 25°C khi hòa tan 56g Fe vào dung dịch axit HCl dư:

- a) Trong một bình kín
- b) Trong một cốc thủy tinh hở

Giải :

a) Trong bình kín tức thể tích không đổi $\Rightarrow dV = 0 \Rightarrow \partial A = -pdV = 0$.

b) Trong cốc hở :

Từ phương trình phản ứng : $Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2 \Rightarrow n_{H_2} = n_{Fe} = 56/56 = 1$ (mol).

Công sinh ra là do H_2 : $A = - \int p_n dV = -p\Delta V = -p_n(V_2 - V_1)$. Trong bình hở nên $p_n = 1$

atm. V_1 : thể tích khí (H_2) khi chưa phản ứng = 0

V_2 : thể tích khí sau phản ứng. Nên $A = -p_n V_2$ và nếu xem H_2 như khí lý tưởng thì :

$A = -p_n V_2 = -nRT = -1 \cdot \frac{22,4}{273} (273 + 25) = -24,45 \text{ l.atm.} = -2477,57 \text{ J}$

Thí dụ 2 : Tính ΔU , ΔH , A , Q khi 1 mol khí lý tưởng giãn nở từ $p_1 = 1 \text{ atm}$ đến $p_2 = 0,1 \text{ atm}$ tại 27,3°C.

Giải : Khí lý tưởng giãn nở trong điều kiện nhiệt độ không đổi (tại 27,3°C) tức $dT = 0 \Rightarrow \Delta U = \Delta H = 0$.

Từ nguyên lý 1 : $Q = \Delta U - A = -A = \int_1^2 p_n dV = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_1^2 \frac{dV}{V}$

$$\Rightarrow Q = -A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = 1 \cdot \frac{22,4}{273} (273 + 27,3) \ln \frac{1}{0,1} = 56,7357 \text{ l.atm} = 5739,15 \text{ J}$$

Thí dụ 3 : Cho 10 lít khí He ở 0°C và 10atm. Hãy xác định thể tích cuối và công do hệ thực hiện khi giãn nở tới 1atm trong 3 trường hợp sau :

- a) Đẳng nhiệt thuận nghịch
- b) Đoạn nhiệt thuận nghịch
- c) Đoạn nhiệt bất thuận nghịch.

Cho $C_p = 20,9 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ và C_p không phụ thuộc vào T ; $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Giải : $pV = nRT \Rightarrow n = 4,46 \text{ mol}$. Từ $C_p - C_v = R \Rightarrow C_v = 20,9 - 8,314 = 12,586$

a) Đẳng nhiệt, thuận nghịch : Từ phương trình khí lý tưởng : $V_2 = \frac{p_1 V_1 T_2}{T_1 p_2}$.

Vì đẳng nhiệt nên $T_2 = T_1 \Rightarrow V_2 = \frac{10 \cdot 10}{1} = 100 \text{ lít}$.

$$\text{Công: } A = \int_1^2 -p.dV = \int_1^2 -\frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -4,46 \cdot 8,314 \cdot 273 \ln \frac{100}{10}$$

$$\Rightarrow A = -23309 \text{ J}$$

b) Đoạn nhiệt thuận nghịch : đoạn nhiệt nên $\partial Q = 0 \Rightarrow Q = 0$.

Từ nguyên lý 1 $\Rightarrow A = \Delta U$ thuận nghịch : $p_k = p_n$.

Từ $A = \Delta U$ hay $\partial A = dU \Leftrightarrow -p.dV = n.C_v.dT \Leftrightarrow -nRT \frac{dV}{V} = nC_v dT \Leftrightarrow \frac{dV}{V} = -\frac{C_v}{R} \cdot \frac{dT}{T}$. Lấy

tích phân 2 vế từ trạng thái (1) đến trạng thái (2) ta có :

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = -\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_v/R} = \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{C_v/R} \Leftrightarrow \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{C_v/R} \Leftrightarrow \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{nR}{p_2 V_2} \right)^{C_v/R} \Leftrightarrow \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{R/C_v} = \frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} \text{ mà } C_p - C_v$$

$$= R \text{ nên : } V_2 = V_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{C_p}{C_v}}. \text{ Thế số vào : } V_2 = 10 \left(\frac{10}{1} \right)^{3/5} = 39,75 \text{ lít.}$$

Tính công A : Lại có $\frac{p_2 V_2}{T_2} = \frac{p_1 V_1}{T_1}$. Thế số vào $\Rightarrow T_2 = 108,5 \text{ K}$.

$$\text{Mà } A = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1) = 4,46 \cdot 12,586(108,5 - 273) = -9234 \text{ J}$$

c) Đoạn nhiệt bất thuận nghịch : $\partial Q = 0 \Rightarrow Q = 0$. Từ nguyên lý 1 $\Rightarrow A = \Delta U$

Không thuận nghịch : $p_n \neq p_k$ và $p_n = 1 \text{ atm}$. Vậy $p_1 = 10, p_2 = p_n = 1 \text{ atm}$ không đổi trong cả

quá trình. $A = -\int_1^2 p_n.dV = -p_2(V_2 - V_1)$ và vì $A = \Delta U \Leftrightarrow -p_2(V_2 - V_1) = nC_v(T_2 - T_1)$.

$$\Rightarrow V_2 - V_1 = -4,46 \cdot 12,586 \left(\frac{p_2 V_2}{nR} - \frac{p_1 V_1}{nR} \right). \text{ Thế số vào } \Rightarrow V_2 = 64 \text{ lít.}$$

$$\text{Công } A = -p_2(V_2 - V_1). \text{ Thế số vào } \Rightarrow A = -54 \text{ l.atm.} = -54 \cdot 101,33 = -5471,65 \text{ J}$$

1.4.HIỆU ỨNG NHIỆT CỦA QUÁ TRÌNH HÓA HỌC. NHIỆT HÓA HỌC :

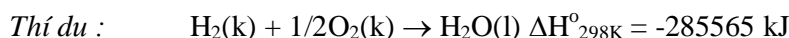
Nhiệt hóa học là khoa học nghiên cứu hiệu ứng nhiệt của các quá trình hóa học. Cơ sở cho việc nghiên cứu hiệu ứng nhiệt là sự vận dụng nguyên lý 1 của nhiệt động học.

1.4.1. Hiệu ứng nhiệt : Như phần trước, ta đã biết nhiệt phản ứng Q phụ thuộc vào đường biến đổi. Vì vậy với mỗi phản ứng nào đó nếu chỉ nói hiệu ứng nhiệt của phản ứng nào là bao nhiêu thì đó là điều vô nghĩa.

Để cho hiệu ứng nhiệt có thể có các giá trị xác định, người ta phải quy định những điều kiện tiến hành phản ứng. Những điều kiện thường chọn :

- Phản ứng tiến hành trong điều kiện thể tích hoặc áp suất không đổi (V = const hoặc p = const)
- Hệ không thực hiện công nào khác ngoài công giãn nở đẳng áp.
- Nhiệt độ của trạng thái đầu và trạng thái cuối như nhau.

Thông thường người ta chọn điều kiện tiêu chuẩn là 1atm và 25°C, lúc ấy hiệu ứng nhiệt được ký hiệu là : ΔH°_{298K} . (Hiệu ứng nhiệt đẳng tích tương ứng là ΔU°_{298K}). Và người ta còn ghi cả trạng thái của chất lúc phản ứng. Phương trình ghi đầy đủ những dữ kiện đó gọi là phương trình nhiệt hóa học.



Có nghĩa : 1 mol H₂ ở thể khí phản ứng vừa đủ với 1/2 mol O₂ ở thể tích khí cho ra 1 mol H₂O ở thể lỏng ở 1atm và 25°C toả ra một lượng nhiệt là 285565 kJ

1.4.2. Các loại hiệu ứng nhiệt :

1.4.2.1. Sinh nhiệt : (còn gọi là nhiệt sinh hay nhiệt tạo thành) *sinh nhiệt của một chất là lượng nhiệt thoát ra hay thu vào khi tạo thành 1mol chất đó đi từ các đơn chất bền vững ở điều kiện đó.*

Nếu điều kiện đo là 1 atm và 298K thì gọi sinh nhiệt lúc ấy là *sinh nhiệt chuẩn* ΔH°_{298K} . Từ khái niệm nhiệt sinh ta suy ra nhiệt sinh của đơn chất bền ở điều kiện tiêu chuẩn có ΔH°_{298K} (đơn chất) = 0

1.4.2.2. Huỷ nhiệt : (còn gọi là nhiệt huỷ) *huỷ nhiệt của một chất là lượng nhiệt cần thiết để phân huỷ 1 mol chất để cho ra các đơn chất bền vững ở điều kiện đó.*

Tương tự, nếu điều kiện đo qui về điều kiện tiêu chuẩn thì gọi là nhiệt huỷ chuẩn.

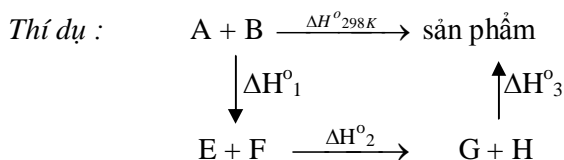
1.4.2.3. Thiêu nhiệt : (còn gọi là nhiệt cháy hay nhiệt đốt cháy) *Thiêu nhiệt của một chất là lượng nhiệt thoát ra khi đốt 1 mol chất cho ra các oxit ở trạng thái bền.*

Tương tự, nếu điều kiện đo qui về điều kiện tiêu chuẩn thì gọi là thiêu nhiệt chuẩn.

1.4.3. Định luật Hess :

Ở nhiệt độ không đổi hiệu ứng nhiệt của một phản ứng trong điều kiện đẳng áp hay đẳng tích chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của các chất tham gia và các chất tạo thành chứ không phụ thuộc vào các giai đoạn trung gian.

Định luật này do Hess tìm ra năm 1836, nhưng theo logic có thể coi nó là hệ quả của nguyên lý 1.

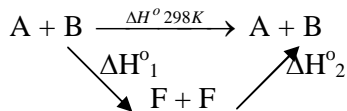


Theo Hess : $\Delta H^{\circ}_{298K} = \Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 + \Delta H^{\circ}_3$

Hệ quả :

a) Hiệu ứng nhiệt đẳng áp hay đẳng tích của phản ứng thuận bằng hiệu ứng nhiệt đẳng áp hay đẳng tích của phản ứng nghịch nhưng ngược dấu :

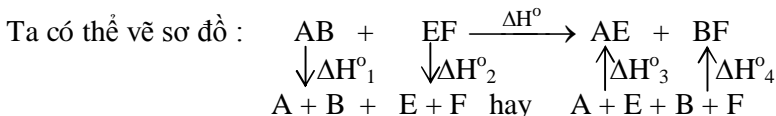
Thật vậy ta có thể vẽ sơ đồ :



Theo Hess : $\Delta H^{\circ}_{298K} = \Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2$ Đề ý : $\Delta H^{\circ}_{298K} = 0$ vì hệ không đổi.

Nên $\Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 = 0 \Rightarrow \Delta H^{\circ}_1 = -\Delta H^{\circ}_2$. Đó là điều phải chứng minh.

b) Một hệ quả khác : xét phản ứng : $AB + EF \xrightarrow{\Delta H^{\circ}} AE + BF$



Theo Hess : $\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 + \Delta H^{\circ}_3 + \Delta H^{\circ}_4$

Đề ý : $\Delta H^{\circ}_1, \Delta H^{\circ}_2$ chính là nhiệt huỷ của AB và EF, còn ΔH°_3 và ΔH°_4 là nhiệt sinh của AE và BF

do đó : $\Delta H^{\circ}_1 = -\Delta H^{\circ}_{(AB)}$ và $\Delta H^{\circ}_2 = -\Delta H^{\circ}_{(EF)}$

Vậy : $\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_{(AE)} + \Delta H^{\circ}_{(BF)} - (\Delta H^{\circ}_{(AB)} + \Delta H^{\circ}_{(EF)})$

Biểu thức này chính là hệ quả khác của Hess :

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt sinh của các sản phẩm trừ đi tổng nhiệt sinh của các chất ban đầu.

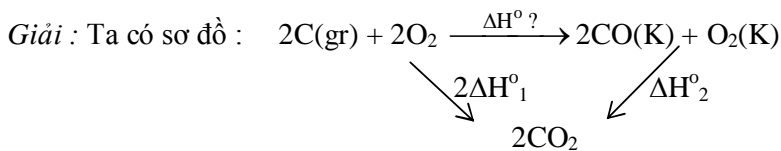
1.4.4. Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học :

Trên cơ sở của định luật Hess và hệ quả, chúng ta có thể xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng nếu biết hiệu ứng nhiệt của một số chất liên quan.

Thí dụ 1 : Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng : $2C(\text{graphit}) + O_2(k) \rightarrow 2CO(k)$

Biết : $C(\text{gr}) + O_2(k) \rightarrow CO_2(k)$ có $\Delta H^{\circ}_1 = -393,129\text{kJ}$

Và $2CO(k) + O_2(k) \rightarrow 2CO_2(k)$ có $\Delta H^{\circ}_2 = -565,47\text{kJ}$



Theo Hess : $2 \Delta H^{\circ}_1 = \Delta H^{\circ} + \Delta H^{\circ}_2 \Rightarrow \Delta H^{\circ} = 2\Delta H^{\circ}_1 - \Delta H^{\circ}_2$

$\Delta H^{\circ} = 2(-393,129) - (-565,47) = -220,788\text{kJ}$

Thí dụ 2 : Tính ΔH°_{298K} của phản ứng : $C_2H_4(k) + H_2(k) \rightarrow C_2H_6(k)$

Cho biết : $\Delta H^{\circ}_{298K}(C_2H_4) = 52,368\text{KJ/mol}$; $\Delta H^{\circ}_{298K}(C_2H_6) = -84,68\text{KJ/mol}$.

Giải : Theo hệ quả của Hess : $\Delta H^{\circ}_{298K} = \Delta H^{\circ}_{298K}(C_2H_6) - (\Delta H^{\circ}_{298K}(C_2H_4) + \Delta H^{\circ}_{298K}(H_2))$

$\Rightarrow \Delta H^{\circ}_{298K} = -84,68 - (52,3 + 0) = -136,98 \text{ kJ}$

1.4.5. Năng lượng của một số quá trình :

1.4.5.1. Năng lượng liên kết :

Khi tạo thành liên kết, hệ bền hơn vì vậy nhiệt lượng được giải phóng ($\Delta H < 0$), còn khi phá vỡ liên kết ta phải cung cấp năng lượng ($\Delta H > 0$). Nếu cùng một chất và cùng điều kiện thí nghiệm, theo hệ quả của định luật Hess thì năng lượng tạo thành liên kết sẽ bằng năng lượng để phá vỡ liên kết nhưng ngược dấu. Người ta định nghĩa : *Năng lượng của một liên kết là năng lượng cần thiết để phá vỡ liên kết đó để tạo thành các nguyên tử ở thể khí.*

Dễ dàng thấy rằng : Nhiệt phân ly của một chất bằng tổng năng lượng liên kết hóa học của tất cả các liên kết trong phân tử của nó:

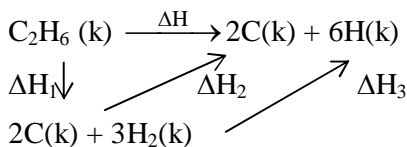
- Với phân tử H_2 chỉ có 1 liên kết nên năng lượng liên kết chính bằng năng lượng phân ly của nó : $E_{H-H} = \Delta H_{pli} = 435,556 kJ.mol^{-1}$

- Với phân tử nhiều nguyên tử ta có năng lượng liên kết trung bình.

Thí dụ : $CH_4(k) \xrightarrow{\Delta H} C(k) + 4H(k)$. Thì năng lượng liên kết trung bình của C-H là :

$$E_{C-H} = \frac{1}{4} \Delta H \quad \text{Cách tính toán cũng dựa vào định luật Hess}$$

- Với phân tử phức tạp hơn, thí dụ như C_2H_6



Theo Hess : $\Delta H = \Delta H_1 + 2 \Delta H_2 + 3 \Delta H_3$

Với : ΔH là năng lượng phân ly của C_2H_6 ; ΔH_1 là nhiệt huỷ của $C_2H_6 = -\Delta H_{(C_2H_6)}$;

ΔH_2 là nhiệt thăng hoa của C ($r \rightarrow k$) ; ΔH_3 : Nhiệt phân ly của H_2

Trong đó : $\Delta H = E_{C-C} + 6E_{C-H}$ (với E_{C-C} và $6E_{C-H}$ là năng lượng của liên kết C-C và C-H)

1.4.5.2. Nhiệt chuyển pha : Chuyển pha là quá trình một chất biến đổi từ trạng thái này sang trạng thái khác mà không làm thay đổi chất.

Đó là các quá trình biến đổi từ trạng thái rắn sang lỏng, từ trạng thái lỏng sang rắn, từ trạng thái lỏng sang hơi, từ trạng thái hơi sang lỏng, từ trạng thái rắn sang hơi, chuyển dạng thù hình. Lượng nhiệt thoát ra hay thu vào của quá trình đó gọi là nhiệt chuyển pha. Quá trình chuyển pha thường là đẳng nhiệt.

Thí dụ : Tính nhiệt hóa hơi của H_2O . Biết :

$$\Delta H^{\circ}_{H_2O(l)} = -285,58 kJ.mol^{-1} \text{ và } \Delta H^{\circ}_{H_2O(h)} = -241,6 kJ.mol^{-1}$$

Ta có quá trình: $H_2O(l) \xrightarrow{\Delta H^{\circ}} H_2O(h)$

Theo hệ quả của Hess: $\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_{H_2O(h)} - \Delta H^{\circ}_{H_2O(l)} = -285,58 - (-241,6) = -43,97 kJ.mol^{-1}$

1.4.5.3. Nhiệt hydrat hóa và nhiệt hòa tan :

Khi hòa tan một chất tan được vào một dung môi xác định, thường quá trình này cũng thu hoặc phát nhiệt - Lượng nhiệt này gọi là nhiệt hòa tan.

Thật ra sự hoà tan gồm 2 quá trình:

- *Quá trình vật lý :* quá trình phá vỡ mạng tinh thể để lôi kéo chất tan ra khỏi mạng (do dung môi chuyển động không ngừng, lúc ấy dung môi lôi kéo ion ra khỏi mạng bằng lực tĩnh điện. Quá trình này thường thu nhiệt : $\Delta H_1 > 0$

- *Quá trình hóa học :* Các ion được ổn định nhờ tương tác với dung môi (H_2O). Quanh một ion có nhiều phân tử dung môi và đầu âm của phân tử dung môi hướng vào ion (+) và

ngược lại đầu dương của phân tử dung môi hướng vào ion (-) : quá trình này gọi là solvat hóa (nếu dung môi là H₂O gọi là hydrat hóa). Thường quá trình này phát nhiệt : $\Delta H_2 < 0$. Vậy, nhiệt hòa tan : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

Vì ΔH_1 thường lớn hơn 0 và ΔH_2 thường nhỏ hơn 0 nên có quá trình hòa tan thu nhiệt, lại có quá trình hòa tan phát nhiệt do $|\Delta H_1|$ so với $|\Delta H_2|$

Sự tính toán về nhiệt hòa tan hay nhiệt hydrat hóa cũng dựa vào định luật Hess hoặc hệ quả của Hess.

Thí dụ : Xác định nhiệt hòa tan của quá trình hòa tan NaCl trong H₂O



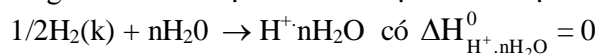
Theo Hess : $\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_{\text{Na}^+ \cdot m\text{H}_2\text{O}} + \Delta H^{\circ}_{\text{Cl}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}} - \Delta H^{\circ}_{\text{NaCl}_{(r)}}$

Tra bảng nhiệt tạo thành tiêu chuẩn của ion hydrat hóa ta có:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{Cl}^- \cdot m\text{H}_2\text{O}} = -240,22 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta H^{\circ}_{\text{Cl}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}} = -167,2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tra bảng nhiệt tạo thành tiêu chuẩn của chất : $\Delta H^{\circ}_{\text{NaCl}} = -412,15 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Nhiệt tạo thành của các ion không thể xác định bằng thực nghiệm vì không thể tách được các ion (+) và (-) riêng rẽ được. Vì vậy nhiệt tạo thành tiêu chuẩn của ion chỉ có thể xác định bằng tính toán nhiệt hóa. Và chọn sinh nhiệt chuẩn của H⁺.nH₂O bằng không. Tức là :



Về sinh nhiệt tiêu chuẩn của ion hydrat hóa tương tự như định nghĩa sinh nhiệt của chất.

Sinh nhiệt tiêu chuẩn của ion hydrat hóa là lượng nhiệt phát ra (hay thu vào) để tạo thành một mol ion hydrat hóa đi từ các đơn chất ở trạng thái bền vững.

1.4.6. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ và áp suất :

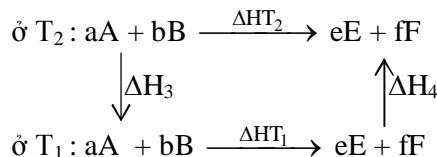
Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất. *Khi ở áp suất cao thì mới gây ra hiệu ứng nhiệt đáng kể, còn ở áp suất thường thì có thể bỏ qua.*

Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ do Kirchoff tìm ra.

Giả sử có phản ứng : $aA + bB \rightarrow eE + fF$

Vấn đề đặt ra là tính được hiệu ứng nhiệt ΔH_{T_2} ở nhiệt độ T_2 khi biết hiệu ứng nhiệt ΔH_{T_1} ở nhiệt độ T_1 của phản ứng đó.

Theo định luật Hess :



Vậy : $\Delta H_{T_2} = \Delta H_3 + \Delta H_{T_1} + \Delta H_4$

mà ΔH_3 và ΔH_4 là hiệu ứng nhiệt của sự biến đổi chất nguyên chất theo nhiệt độ nên :

$$\Delta H_3 = \int_{T_2}^{T_1} (aC_{pA} + bC_{pB}) dT = - \int_{T_1}^{T_2} (aC_{pA} + bC_{pB}) dT \quad \text{và} \quad \Delta H_4 = \int_{T_1}^{T_2} (eC_{pE} + fC_{pF}) dT$$

$$\text{Vậy : } \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (eC_{pE} + fC_{pF} - aC_{pA} - bC_{pB}) dT$$

Đặt : $eC_{pE} + fC_{pF} - aC_{pA} - bC_{pB} = \Delta C_p$ (Đề ý: $\Delta C_p = \Sigma C_p$ sản phẩm - ΣC_p chất phản ứng)

Vậy :
$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Thí dụ : Tính ΔH°_{1100K} của phản ứng : $CaCO_3(r) \rightarrow CaO(r) + CO_2(k)$. Biết :

Chất	ΔH°_{298K} (KJ mol ⁻¹)	C_p° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
CaO(r)	-635,09	$48,83+4,52.10^{-3}T +6,53.10^{-5}T^2$
CaCO ₃ (r)	-1206,87	$104,52+21,92.10^{-3}T-25,94.10^{-5}T^2$
CO ₂ (k)	-393,51	$28,66+35,7.10^{-3}T$

Giải : $\Delta H^{\circ}_{298K} = \Delta H^{\circ}_{298K}(CaO) + \Delta H^{\circ}_{298K}(CO_2) - \Delta H^{\circ}_{298K}(CaCO_3)$
 $= -635,09 -393,51 - (-1206,87) = 178,27$ (KJ)

$\Delta C_p = 48,83+4,52.10^{-3}T +6,53.10^{-5}T^2 + 28,66+35,7.10^{-3}T - (104,52+21,92.10^{-3}T-25,94.10^{-5}T^2)$
 $\Rightarrow \Delta C_p = -27,03 + 0,0183T - 19,42.10^{-3}T^2$

$\Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} (-27,03 + 0,0183T - 19,42.10^{-3}T^2) dT$

$= -27,03(T_2-T_1) + \frac{0,0183}{2}(T_2^2 - T_1^2) + 0,1942 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$. Thế $T_1 = 298$ và

$T_2 = 1100$, từ đó tính được ΔH°_{1100K} theo Kirchoff : $\Delta H^{\circ}_{1100K} = \Delta H^{\circ}_{298K} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$

1.5. NGUYÊN LÝ 2, 3 CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC :

Từ đầu chương ta đã đặt vấn đề : Mục tiêu của nhiệt động học là trả lời cho được 3 vấn đề :

Vấn đề thứ nhất : khi trộn 2 hay nhiều chất thì phản ứng có xảy ra hay không ? Nếu có thì xảy ra theo hướng nào ?

Nguyên lý 1 không giúp chúng ta trả lời được vấn đề này mặc dù đã một phần giúp dự đoán - đó là nhờ hiệu ứng nhiệt của phản ứng - Phản ứng phát nhiệt thì năng lượng của hệ giảm xuống và thường phản ứng xảy ra sao cho năng lượng cực tiểu. Nhưng không phải luôn luôn là như vậy. Có những quá trình thu nhiệt, quá trình ấy vẫn xảy ra ở nhiệt độ cao.

Vì vậy để đạt mục tiêu, chúng ta còn phải tìm hiểu một số vấn đề khác.

1.5.1. Nguyên lý thứ 2 :

Nguyên lý này có tính chất trừu tượng- khó tiếp thu hơn nguyên lý 1. Nguyên lý 2 có thể phát biểu dưới rất nhiều dạng phụ thuộc vào lợi ích của việc sử dụng. Những khám phá đầu tiên là do việc khảo sát sự chuyển hóa giữa nhiệt và công trong động cơ nhiệt.

1.5.1.1. Cách phát biểu của Clausius :

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

Đây là một định đề - được rút ra từ thực tiễn, đó là sự thực hiển nhiên, sờ dĩ tay ta (vật nóng) sờ vào vật lạnh gây nên cảm giác lạnh vì tay ta bị mất nhiệt cho vật lạnh, chứ không phải “nhiệt lạnh” đó truyền sang tay ta.

1.5.1.2. Cách phát biểu của Thomson :

Không thể chế tạo được một động cơ mà kết quả duy nhất là sự chuyển nhiệt thành công.

Đề ý đến từ “duy nhất”- điều đó có nghĩa để chế tạo được một động cơ nhiệt thì động cơ lấy nhiệt ở nguồn nhiệt Q_1 (có T_1), nó sẽ sinh ra một công A, đồng thời phải mất một lượng nhiệt Q_2 ($Q_2 < Q_1$) một lượng nào đó.

Hai cách phát biểu có vẻ khác nhau đó thật ra có thể suy ra từ nhau. Ta có thể chứng minh bằng phản chứng :

Giả sử có thể chế tạo ra một máy chỉ cần lấy nhiệt từ một nguồn và biến hoàn toàn thành công A (ngược với Thomson). Máy đó giả sử lấy nhiệt từ nguồn lạnh Q_2 và biến hoàn toàn thành công A, sau đó biến công A hoàn toàn thành nhiệt (điều này thì hiển nhiên) rồi nhường nhiệt này cho vật nóng. Như vậy là có thể chuyển nhiệt từ nguồn lạnh sang nguồn nóng hơn - trái với Clausius.

Trở lại với cách phát biểu của Thomson : Thomson cũng có nghĩa : *Nhiệt không thể biến hoàn toàn thành công mà không có sự đền bù* (còn gọi là sự bù chính)

Đây cũng là cách phát biểu của nguyên lý 2. Như vậy máy lấy nhiệt ở nguồn nóng Q_1 biến thành công A đồng thời phải đền bù (sự mất đi) một lượng nhiệt Q_2 ($Q_2 < Q_1$).

Lượng nhiệt Q_2 này để làm gì?

- Để làm thay đổi trạng thái của hệ (V, p) nếu hệ thực hiện quá trình biến đổi hở.
- Hoặc Q_2 truyền cho vật truyền nhiệt rồi mất nhiệt ra môi trường ngoài (có $T_2 < T_1$) nếu là biến đổi kín. $Q_1 = A + Q_2$

Q_2 mất trong việc làm biến đổi trạng thái hoặc cho bớt đi. Đó là điều bắt buộc trong việc biến nhiệt thành công A.

Như vậy :

Nguyên lý 1 khẳng định sự tương đương giữa công và nhiệt về mặt số lượng.

Trong khi :

Nguyên lý 2 khẳng định sự không tương đương giữa nhiệt và công về mặt chất lượng.

Tóm lại : Công có thể biến hoàn toàn thành nhiệt, nhưng nhiệt không thể biến hoàn toàn thành công mà phải mất bớt đi một phần nhiệt.

Như vậy ta có thể thấy : trong một chu trình đẳng nhiệt thuận nghịch thì công bằng không (0), còn trong một chu trình đẳng nhiệt bất thuận nghịch thì công nhỏ hơn không. Bởi vì, chu trình là biến đổi kín - thì theo nguyên lý 2 hệ muốn thực hiện công phải mất nhiệt cho môi trường ngoài - thì nhiệt độ phải thay đổi.

Khí lý tưởng nhận nhiệt ở một nguồn nào đó làm giãn nở thì như vậy nhiệt có thể biến hoàn toàn thành công không ? Được, nhưng phải đền bù bằng việc thay đổi thể tích của hệ.

1.5.2. Entropy :

1.5.2.1. Khái niệm : Từ nguyên lý 1 khi nói thì mối quan hệ giữa nhiệt và công thì xuất hiện hàm trạng thái : nội năng, entalpi. Cũng vậy, từ nguyên lý 2 khi khảo sát mối quan hệ giữa nhiệt và công, lúc ấy lại xuất hiện một hàm trạng thái khác được gọi là entropy.

- Khi hệ chịu một biến đổi thuận nghịch vô cùng bé trong đó hệ trao đổi với môi trường ngoài một nhiệt lượng δQ_m ở nhiệt độ T. Sự biến đổi entropy trong quá trình này là

$$dS = \frac{\delta Q_m}{T}$$

- Đối với quá trình bất thuận nghịch (tức là quá trình tự xảy ra) thì $dS > \frac{\delta Q_{bm}}{T}$

Tóm lại
$$dS \geq \frac{\partial Q}{T}$$

Khi từ trạng thái (1) sang trạng thái (2), đối với quá trình thuận nghịch :

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\partial Q_m}{T} \Rightarrow S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 \frac{\partial Q_m}{T}$$

- Tương tự đối với quá trình bất thuận nghịch : $\Delta S > \int_1^2 \frac{\partial Q_{bm}}{T}$

⇒ Nếu quá trình là thuận nghịch, đẳng nhiệt : $\Delta S = \frac{Q_m}{T}$

⇒ Nếu quá trình là thuận nghịch, đoạn nhiệt : $dS = \Delta S = 0$

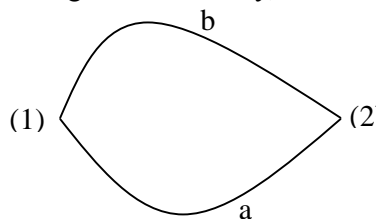
Vậy quá trình thuận nghịch, đoạn nhiệt chính là đẳng entropy

Như vậy đối với quá trình bất thuận nghịch, ta xác định chính xác ΔS của quá trình đó bằng cách nào ? (vì đối với quá trình bất thuận nghịch ta mới chỉ có : $\Delta S > \frac{\partial Q_{bm}}{T}$)

Muốn tính ΔS của quá trình bất thuận nghịch, ta hình dung một quá trình thuận nghịch có cùng trạng thái đầu và trạng thái cuối với quá trình bất thuận nghịch đó. Tức ấy, ta có:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\partial Q_m}{T}$$

đường b : bất thuận nghịch
đường a : thuận nghịch



(Vì ΔS là hàm trạng thái nên chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối mà không phụ thuộc vào đường đi)

1.5.2.2. Tính biến thiên entropy cho một số quá trình :

a) *Quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt* : Loại quá trình này áp dụng cho những loại chuyển pha (khi $T = \text{const}$) : bốc hơi, hoá lỏng, nóng chảy, đông đặc, thăng hoa,...

Từ $dS = \frac{\partial Q}{T}$. Lấy tích phân 2 vế trong điều kiện đẳng nhiệt ta có : $\Delta S = \frac{Q}{T}$. Tuy trường

hợp, nếu cần thế $Q = \Delta U + \int p.dV \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta U + \int p.dV}{T}$.

Thí dụ : Tính biến thiên entropy của quá trình nóng chảy của nước đá ở 0°C và 1atm. Biết cứ 1 mol nước đá khi nóng chảy cần một lượng nhiệt là 6002,5J.

Giải : Ở điều kiện đẳng nhiệt nên $\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{6002,5}{273} = 21,987\text{J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

b) *Sự biến thiên entropy của chất nguyên chất theo nhiệt độ :*

• *Quá trình thuận nghịch đẳng tích :*

Đẳng tích : $dV = 0 \Rightarrow A = 0 \Rightarrow Q_V = \Delta U$.

Nên $dS_V = \frac{\partial Q_V}{T} = \frac{dU}{T} = nC_V \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} nC_V \frac{dT}{T}$.

Nếu C_V không phụ thuộc vào T thì : $\Delta S_T = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$

• *Quá trình thuận nghịch đẳng áp :*

Đẳng áp : $dp = 0 \Rightarrow Q_p = \Delta H$. Nên $dS = \frac{dH}{T} = nC_p \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 nC_p \frac{dT}{T}$.

Khi C_p không phụ thuộc vào T thì : $\Delta S_T = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

c) *Quá trình thuận nghịch của khí lý tưởng :*

$$dS = \left(\frac{\partial Q}{T} \right)_m = \frac{dU - \partial A}{T} = \frac{dU + p.dV}{T} = \frac{nC_V dT}{T} + \frac{nRTdV}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Khi C_V không phụ thuộc vào $T \Rightarrow \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$.

Cũng từ biểu thức $dS = \frac{dU + pdV}{T}$, rồi dựa vào các biểu thức trước ta cũng chứng minh được :

$$\Delta S = -nR \ln \frac{p_2}{p_1} + \int nC_p \frac{dT}{T}$$

d) *Quá trình bất thuận nghịch :* Đối với quá trình bất thuận nghịch ta có : $dS > \frac{\partial Q_{bm}}{T}$,

nhưng biểu thức này không thể tính được entropy cụ thể. Vì vậy đối với quá trình bất thuận nghịch ta phải tìm con đường biến đổi khác sao cho đường biến đổi mới đó là thuận nghịch và tính biến thiên entropy theo đường thuận nghịch (dĩ nhiên cả 2 đường biến đổi : thuận nghịch và bất thuận nghịch đều có cùng trạng thái đầu và trạng thái cuối), vì theo định luật Hess, S là hàm trạng thái như U, H, nên S chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối mà không phụ thuộc vào đường biến đổi. Trong hóa học ta thường gặp biến đổi bất thuận nghịch là quá trình chậm đông (đông đặc ở nhiệt độ thấp hơn)...

Thí dụ : Tính ΔS của quá trình kết tinh benzen trong 2 trường hợp :

- Ở nhiệt độ đông đặc $t = 5^{\circ}\text{C}$ (thuận nghịch)
- Ở nhiệt độ chậm đông $t = -5^{\circ}\text{C}$ (bất thuận nghịch).

Nếu nhiệt nóng chảy của benzen ở 5°C , 1atm là $9906,6\text{J/mol}$; $C_{p(l)} = 126,65\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 $C_{p(r)} = 122,47\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

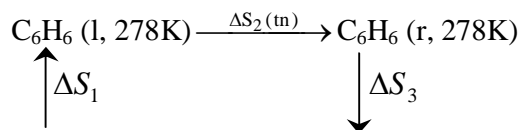
Giải :

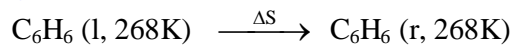
- Thuận nghịch ở 5°C , 1atm. Từ $dS = \frac{\partial Q}{T}$. Trong điều kiện đẳng nhiệt, nên

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{-9906,6}{278} = -35,61\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

- Bất thuận nghịch : Ta hình dung nó đi qua con đường thuận nghịch gồm 3 giai đoạn :

- Giai đoạn 1 : (ΔS_1) nâng nhiệt độ từ -5°C lên 5°C vô cùng chậm (biến đổi thuận nghịch)
- Giai đoạn 2 : (ΔS_2) kết tinh ở 5°C như quá trình thuận nghịch.
- Giai đoạn 3 : (ΔS_3) hạ nhiệt độ từ 5°C xuống -5°C vô cùng chậm (biến đổi thuận nghịch)





Theo định luật Hess : $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$.

Mà đối với các quá trình thuận nghịch đẳng áp thì : $\Delta S_p = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

Nên : $\Delta S_1 = 1.126,65 \ln \frac{278}{268} = 4,64$ và $\Delta S_3 = 1.122,47 \ln \frac{268}{278} = -4,47$

còn $\Delta S_2 = -35,61$. Vì vậy : $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -35,45 J.mol^{-1}.K^{-1}$

1.5.2.3. Ý nghĩa của entropy :

a) *Entropi trong hệ cô lập* : Trong tự nhiên, khi khái quát có thể xem có hai loại quá trình : quá trình tự diễn biến và quá trình không tự diễn biến.

- Quá trình tự diễn biến là quá trình tự nó xảy ra không cần có một công bên ngoài trợ lực – đó là quá trình bất thuận nghịch, thí dụ như electron chuyển động quanh hạt nhân nguyên tử, hành tinh quay quanh mặt trời (không sản ra công có ích), như nước chảy từ cao xuống thấp, sự toả nhiệt của mặt trời (sản ra công có ích) đều là quá trình tự diễn biến (còn gọi quá trình tự xảy ra).

- Quá trình không tự diễn biến : tự nó không xảy ra được nếu không có công bên ngoài trợ lực, như nâng vật từ thấp lên cao, nhiệt truyền từ lạnh sang nóng.

Trong hệ cô lập chỉ có quá trình tự diễn biến (hay tự xảy ra)

Từ khái niệm về hệ cô lập ta thấy với hệ cô lập chính là đoạn nhiệt : $Q = \partial Q = 0$.

- Nếu trong hệ cô lập diễn ra quá trình thuận nghịch thì $dS = \frac{\partial Q_m}{T} = 0$

$\Rightarrow \Delta S = 0$: Entropi của hệ cô lập không đổi.

- Nếu trong hệ cô lập diễn ra quá trình bất thuận nghịch (là quá trình tự xảy ra) thì $dS > \frac{\partial Q_{bm}}{T} \Rightarrow dS > 0 \Rightarrow \Delta S > 0$. Vậy trong hệ cô lập, với quá trình bất thuận nghịch thì entropi của hệ tăng lên. Entropi sẽ tăng mãi trong hệ cô lập để đạt đến cân bằng, lúc ấy $S = S_{max}$. Vậy chính entropi là thước đo tính không thuận nghịch của quá trình, hay nói cách khác entropi trong hệ cô lập đặc trưng cho chiều diễn biến của quá trình.

Như vậy : *Quá trình nào trong hệ cô lập có $\Delta S > 0$ thì nó sẽ tự diễn biến cho đến khi $S = S_{max}$ tức là đến cân bằng thì dừng lại.*

(Lưu ý rằng : hệ cô lập = hệ khảo sát + môi trường ngoài.)

Để rõ hơn ta xét thí dụ sau :

Thí dụ 1 : Xét quá trình bay hơi của n-hexan ở nhiệt độ sôi $68,7^{\circ}C$ và có nhiệt hoá hơi là $\Delta H = 28825,28 J.mol^{-1}$.

Giải : Đây là quá trình đẳng nhiệt thuận nghịch, nên :

$$\Delta S = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{28825,28}{273 + 68,7} = 84,36 J.mol^{-1}.K^{-1}$$

Ta thấy quá trình bay hơi của n-hexan có

$\Delta S > 0$. Như vậy từ trạng thái lỏng sang trạng thái hơi thì entropi của hệ tăng.

Ta để ý rằng ΔS ở đây là của hệ đang khảo sát chứ không phải của hệ cô lập. Mà hệ cô lập = hệ khảo sát + môi trường ngoài. Vì hệ khảo sát nhận nhiệt $28825,28 J$, do đó môi trường ngoài phải mất một lượng nhiệt : $-28825,28 J$. Vậy môi trường ngoài (mtn) có :

$$\Delta S_{mtn} = \frac{\Delta H_{mtn}}{T} = -84,35 J.mol^{-1}.K^{-1}$$

Nên, biến thiên entropi chung của hệ cô lập :

$\Delta S_{hct} = \Delta S_{he} + \Delta S_{mm} = 0$. Như vậy quá trình bốc hơi của n-hexan ở 1atm và 68,7^oC là quá trình cân bằng, không tự diễn ra được.

Thí dụ 2 : Xét quá trình trộn lẫn một hệ gồm hai bình thông nhau có khoá ở cùng áp suất và nhiệt độ với nhau và bằng môi trường ngoài, một bình chứa 2 mol N₂, bình kia chứa 1 mol H₂.

Giải : Ở nhiệt độ thường N₂ không phản ứng với H₂, ta xem hai khí như khí lý tưởng. N₂ chiếm thể tích V_a, H₂ chiếm thể tích V_b. Do đó khi trộn lẫn, thì hai khí sẽ chiếm hết thể tích V_a + V_b. Biến thiên entropi của N₂ khí trộn lẫn :

$$\Delta S_a = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta U + \int p.dV}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 2R \ln \frac{V_a + V_b}{V_a}$$

(Chú ý : khí lý tưởng biến đổi đẳng nhiệt nên $\Delta U = 0$)

Vì đẳng áp, đẳng nhiệt nên : $V_a = 2.V_b \Rightarrow \Delta S_a = 2R \ln \frac{3}{2} = 6,74 J.mol^{-1}.K^{-1}$.

Tương tự, biến thiên entropi của H₂ : $\Delta S_b = 1R \ln \frac{3}{1} = 9,134 J.mol^{-1}.K^{-1}$.

Biến thiên entropi chung của cả hệ : $\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b = 15,87 J.mol^{-1}.K^{-1}$.

Vậy quá trình trộn lẫn các khí (làm cho sự hỗn loạn tăng lên) làm entropi tăng. Hai khí trộn lẫn trong bình kín, không trao đổi nhiệt với môi trường ngoài (vì quá trình trộn lẫn các khí không xảy ra phản ứng, không phát hay thu nhiệt), như vậy ta xem hệ là hệ cô lập và có $\Delta S > 0$. Nên quá trình trộn lẫn các khí là quá trình tự xảy ra.

b) *Entropi là thước đo độ hỗn loạn :* Như vậy trong thí dụ 2 vừa xét, sự khuếch tán của khí vào nhau là quá trình tự diễn biến. Khi ban đầu, mỗi khí ở trong mỗi bình, lúc ấy sự chuyển động của các phân tử khí có trật tự hơn trạng thái cuối. Tức là sự tăng entropi tương ứng với sự tăng độ hỗn loạn. Như vậy có thể nói rằng :

Entropi là thước đo độ hỗn loạn (độ vô trật tự) của hệ.

Cũng có thể nói : Khi khảo sát về biến thiên entropi, thì vật chất luôn có khuynh hướng đi từ trạng thái trật tự sang trạng thái hỗn loạn.

c) *Ý nghĩa thống kê của entropi :* Nếu hệ không chịu một sự biến đổi nào, thì trạng thái cuối giống trạng thái đầu, có nghĩa các giá trị năng lượng của cả hệ không đổi, nhưng năng lượng riêng của các tiểu phân trong hệ thì thay đổi không ngừng, vì các tiểu phân trong hệ nhiệt động vẫn không ngừng chuyển động, nhưng vì toàn thể tiểu phân (của cả hệ) có năng lượng không đổi (do bảo toàn năng lượng) nên có một số (lớn) tiểu phân có năng lượng tăng lên, thì cũng có một số (lớn) tiểu phân trong hệ lại có năng lượng giảm xuống. Như vậy ứng với mỗi trạng thái nhiệt động của hệ (vĩ mô) có thể tồn tại nhiều sự phân bố năng lượng khác nhau giữa các tiểu phân (vi mô). *Số trạng thái vi mô ứng với mỗi trạng thái vĩ mô của hệ gọi là xác suất nhiệt động của hệ.* Boltzmann là người đầu tiên đã quan tâm đến sự kiện này và đã chứng minh được rằng : $S = k \ln W$.

Với k là hằng số Boltzmann, W là xác suất nhiệt động của hệ và S là entropi của hệ.

Ta cũng thấy rằng khi hệ có độ hỗn loạn càng cao thì các tiểu phân càng có nhiều trạng thái năng lượng khác nhau, tức là xác suất nhiệt động của hệ tỉ lệ với độ hỗn loạn của hệ

1.5.3.Định luật Nernst, nguyên lý 3 :

Khi khảo sát về tính chất của vật chất ở nhiệt độ rất thấp (gần 0K) Nernst đã đưa ra một kết luận trở thành định luật :

Biến thiên entropy (ΔS) của các chất nguyên chất dưới dạng tinh thể hoàn hảo ở gần không độ tuyệt đối là bằng không.

Sau này Planck đã mở rộng kết luận này khi ông đưa ra giả thiết cho rằng khi $T \rightarrow 0$, không những $\Delta S = 0$ mà bản thân giá trị entropy của các chất nguyên chất ở trạng thái tinh thể hoàn hảo cũng bằng không.

Định luật Nernst và cả tiên đề Planck thường được coi là nguyên lý 3 của nhiệt động học.

Nguyên lý 3 của nhiệt động học cũng còn có thể là : Nguyên lý không thể đạt tới 0K. Vì khi gần tới 0K thì nhiệt dung C_p , C_v của vật đã tiến tới 0, do đó không thể nào lấy bớt được nhiệt của vật để vật đạt tới chính xác ở 0K

1.5.4. Sự biến đổi entropy trong phản ứng hóa học và trong một số quá trình thông dụng :

1.5.4.1. Quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt : Quá trình này áp dụng cho những loại chuyển pha ($T = \text{const}$) : bốc hơi, hóa lỏng, đông đặc, thăng hoa, đó là những quá trình thuận nghịch nên :

$$dS = \frac{\partial Q_m}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 \frac{\partial Q_m}{T} . \text{ Vì đẳng nhiệt nên : } \Delta S = \frac{Q_m}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

Thí dụ : Tính ΔS của quá trình nóng chảy của nước đá ở 0°C và 1atm. Biết cứ 1mol nước đá khi nóng chảy cần 1 lượng nhiệt là 6002,48J

Giải : $\Delta S = \frac{6002,48}{273} \text{ J.K}^{-1} . \text{mol}^{-1}$

1.5.4.2. Quá trình thuận nghịch (ΔS biến đổi theo T)

* Đẳng tích : $dV = 0 \Rightarrow Q_v = \Delta U \Rightarrow dS_v = \frac{\partial Q_v}{T} = \frac{dU}{T} = nC_v \frac{dT}{T}$

$$\Rightarrow \Delta S_v = \int_{T_1}^{T_2} nC_v \frac{dT}{T} \text{ (nếu } C_v \notin T \Rightarrow \Delta S_v = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} \text{)}$$

* Đẳng áp : $dp = 0 \Rightarrow Q_p = \Delta H \Rightarrow dS = \frac{\partial Q}{T} = \frac{dH}{T} = nC_p \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 nC_p \frac{dT}{T}$

Thí dụ : $S^\circ_{298K(H_2O)} = 69,89 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$. Nhiệt dung mol đẳng áp $C_{p(H_2O)} = 75,24 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$
 Xác định entropi : $S^\circ_{273K(H_2O)}$ của H_2O ở 273K

Giải : $\Delta S = S^\circ_{298K} - S^\circ_{273K}$

Đây là quá trình thuận nghịch đẳng áp nên :

$$\Delta S = \int_1^2 nC_p \frac{dT}{T} \text{ mà } C_p \notin T \text{ nên : } \Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \Delta S = 75,24 \ln \frac{298}{273} = 6,59 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$$

$$\Rightarrow S^\circ_{273K} = S^\circ_{298K} - \Delta S = 69,89 - 6,59 = 63,3 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$$

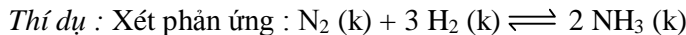
1.5.4.3. Trong phản ứng hóa học :

Vì entropi là hàm trạng thái nên nó tuân theo định luật Hess và các hệ quả của Hess.

$aA + bB \xrightarrow{\Delta S?} eE + fF$. Thì biến thiên entropi của phản ứng là :

$$\Delta S = (e.S_E + f.S_F) - (a.S_A + b.S_B)$$

Dự đoán dấu của ΔS : Khi chất ở trạng thái rắn hay lỏng thì entropy S bé còn ở trạng thái khí thì entropy S lớn, nên khi một phản ứng mà sau phản ứng đó tổng số mol khí sản phẩm nhiều hơn tổng số mol khí của chất phản ứng thì $\Delta S > 0$ và ngược lại .



Ta thấy tổng số mol khí trước phản ứng là : $1 + 3 = 4$. Tổng số mol khí sau phản ứng = 2

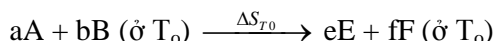
Vậy $\Delta n = 2 - 4 = - 2$ nên biến thiên entropi của phản ứng là $\Delta S < 0$

Sự phụ thuộc của entropy phản ứng vào nhiệt độ :

Xét phản ứng ở nhiệt độ T : $aA + bB \rightarrow eE + fF$. ở p = const

Ta có thể viết : $aA + bB (ở T) \xrightarrow{\Delta S_T} eE + fF (ở T)$

$$\downarrow \Delta S_1 \qquad \qquad \qquad \uparrow \Delta S_2$$



Theo Hess : $\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_{T_0} + \Delta S_2$

$$\text{mà } \Delta S_1 = \int_T^{T_0} (aC_{p(A)} + bC_{p(B)}) \frac{dT}{T} = - \int_{T_0}^T (aC_{p(A)} + bC_{p(B)}) \frac{dT}{T}$$

$$\text{Và } \Delta S_2 = \int_{T_0}^T (eC_{p(E)} + fC_{p(F)}) \frac{dT}{T}$$

$$\text{Vậy } \Delta S_T = \Delta S_{T_0} + \int_{T_0}^T (eC_{p(E)} + fC_{p(F)} - aC_{p(A)} - bC_{p(B)}) \frac{dT}{T}$$

$$\text{Mà : } \Delta C_p = eC_{p(E)} + fC_{p(F)} - (aC_{p(A)} + bC_{p(B)}). \text{ Nên } \Rightarrow \Delta S_T = \Delta S_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

1.6. THỂ ĐẲNG NHIỆT, ĐẲNG ÁP. CHIỀU HƯỚNG DIỄN BIẾN CỦA QUÁ TRÌNH.

1.6.1. Thể đẳng áp, đẳng nhiệt :

Từ nguyên lý 1: $\partial Q = dU - \partial A$

Theo nguyên lý 2 với biến đổi thuận nghịch : $dS = \frac{\partial Q_m}{T}$

Như vậy : $TdS = dU - \partial A$

Trong trường hợp tổng quát công A gồm công giãn nở và công có ích $\partial A'$,

$$\text{từ đó : } TdS = dU + PdV + \partial A' \quad \Rightarrow \partial A' = TdS - dU - PdV \quad (*)$$

(Với biến đổi bất thuận nghịch, chứng minh tương tự ta được $\partial A' < TdS - dU - PdV$)

Biểu thức (*) là biểu thức định lượng hai nguyên lý.

Khi ở điều kiện đẳng áp và đẳng nhiệt (tức là $dp = 0$ và $dT = 0$)

Lúc ấy : $TdS = d(TS)$ và $pdV = d(pV)$, thế vào (*)

$$\Rightarrow \partial A' = d(TS - U - pV) = - d(H - TS) \quad (\text{vì } H = U + pV)$$

Khi hệ biến đổi từ trạng thái (1) sang trạng thái (2) thì : $\int_1^2 \delta A' = \int_1^2 d(TS - H)$
 (trong điều kiện đẳng nhiệt, đẳng áp)

$$\Rightarrow A' = -[(H - TS)_2 - (H - TS)_1] \quad \text{hay} \quad A' = -[(H - TS)_2 - (H - TS)_1]$$

Biểu thức này nói lên rằng công có ích (ta) nhận được về giá trị bằng hiệu số hàm (H - TS) ở trạng thái cuối và trạng thái đầu.

Vậy H - TS là hàm trạng thái gọi là thế đẳng nhiệt, đẳng áp do Gibbs tìm ra - nên còn gọi là hàm Gibbs : G. Vậy $A' = -\Delta G$ với $G = H - TS$ (**)

\Rightarrow Công có ích thu được sẽ bằng biến thiên thế đẳng áp của hệ phát ra trong quá trình đó.

Lấy vi phân toàn phần (**): $dG = dH - SdT - TdS$

Khi chuyển từ trạng thái (1) sang trạng thái (2) tức là : $\int_1^2 dG = \int_1^2 dH - SdT - TdS$

Vậy : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (trong điều kiện đẳng nhiệt). ΔG gọi là *biến thiên thế đẳng nhiệt đẳng áp*, cũng được gọi là *năng lượng tự do*

Người ra cũng quy ước : *Thế đẳng nhiệt ở điều kiện chuẩn của đơn chất bằng không* ($\Delta G^\circ_{298K(\text{đơn chất})} = 0$)

Và vì ΔG cũng là hàm trạng thái nên nó cũng tuân theo Hess.

Biểu thức $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ là biểu thức cơ bản để dự đoán chiều hướng của quá trình.

1.6.2. Chiều diễn biến của quá trình :

Chiều hướng của quá trình được quyết định do sự cạnh tranh của hai yếu tố ΔH và ΔS , mà biểu thức ΔG ở trên ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) lại chứa cả hai yếu tố này. Vậy ta xem xét các trường hợp có thể xảy ra trên biểu thức đó :

- Khi $\Delta S = 0$ là những quá trình trong đó không có sự biến đổi hỗn loạn, như những phản ứng thực hiện ở pha rắn hoặc lỏng, còn khi ở pha khí thì $\Delta n = 0$ (Δn : hiệu số mol khí sau và trước phản ứng). Lúc ấy quá trình sẽ tự diễn biến khi $\Delta H < 0$ (phát nhiệt) như vậy là : $\Delta G < 0$: quá trình tự diễn ra trong trường hợp này.

- Khi $\Delta H = 0$ tức là những quá trình không xảy ra sự trao đổi nhiệt. Ví dụ khí lý tưởng giãn nở, lúc ấy quá trình tự diễn biến khi $\Delta S > 0$ (theo độ hỗn loạn tăng), tức là $\Delta G < 0$ là quá trình tự diễn biến trong trường hợp này.

- Khi $\Delta H < 0$ và $\Delta S > 0$ cả 2 quá trình đều thuận lợi cho sự tự diễn biến của quá trình, lúc ấy $\Delta G < 0$

- Khi $\Delta H > 0$ và $\Delta S < 0$ cả 2 quá trình đều không thuận lợi tự xảy ra - Lúc ấy quá trình không tự diễn ra $\Delta G > 0$

Như vậy tiêu chuẩn về tự diễn biến của quá trình - đối với hóa học gọi là khả năng tự phản ứng - *tự xảy ra được khi $\Delta G < 0$*

Lưu ý : Ta nói phản ứng có khả năng tự diễn ra, chứ ta không nói chắc chắn phản ứng sẽ diễn ra vì lúc ấy ta không thể khẳng định trong bao lâu thì phản ứng mới xảy ra được, và lại để cho phản ứng xảy ra thì còn cần phải thoả các điều kiện động học (sẽ xét ở chương 3)



Biết :

Chất	CaCO ₃ (r)	CaO(r)	CO ₂ (k)
ΔH°_{298K} (kJ. mol ⁻¹)	-1205,93	-634,94	-392,92
S°_{298K} (J. mol ⁻¹ .K ⁻¹)	92,63	39,71	213,43

- 1) Xác định chiều của phản ứng ở 298K.
- 2) Xác định nhiệt độ tại đó CaCO₃(r) bắt đầu bị phân huỷ.

Giải :

1) Giả sử phản ứng xảy ra theo chiều : CaCO₃(r) → CaO(r) + CO₂(k).

Theo Hess ta có : $\Delta H^{\circ}_{298K(pu)} = \Delta H^{\circ}_{298K(CaO)} + \Delta H^{\circ}_{298K(CO_2)} - \Delta H^{\circ}_{298K(CaCO_3)}$

$$\Rightarrow \Delta H^{\circ}_{298K(pu)} = -634,94 - 392,92 - (-1205,93) = 178,07 \text{ J. mol}^{-1}$$

Tương tự : $\Delta S^{\circ}_{298K(pu)} = S^{\circ}_{298K(CaO)} + S^{\circ}_{298K(CO_2)} - S^{\circ}_{298K(CaCO_3)}$

$$\Delta S^{\circ}_{298K(pu)} = 39,71 + 213,43 - 92,63 = 160,51 \text{ J. mol}^{-1}.K^{-1} = 160,51.10^{-3} \text{ kJ. mol}^{-1}.K^{-1}$$

Từ công thức : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G^{\circ}_{298K(pu)} = 178,07 - 298.160,51.10^{-3} = 130,24 \text{ kJ. mol}^{-1}$

Ta thấy $\Delta G = 130,24 > 0$. Nên ở 298K phản ứng trên (phân huỷ CaCO₃) không có khả năng xảy ra

2) Nhiệt độ tối thiểu để cho CaCO₃ phân huỷ khi ΔG từ > 0 chuyển sang $\Delta G < 0$, hay tối thiểu $\Delta G = 0$, tức là $\Delta H - T\Delta S \leq 0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{178,07}{160,51.10^{-3}} = 1109,4 \text{ K}$. Vậy nhiệt độ tối thiểu để CaCO₃ bắt đầu bị phân huỷ là ở 1109,4K hay 836,4°C

1.7. THẾ HOÁ HỌC :

Trong những phần trước, ta mới chỉ bàn đến các hệ kín - hệ chỉ trao đổi năng lượng với môi trường ngoài mà không trao đổi chất. Nhưng trong hóa học, phản ứng thường xảy ra trong hệ hở - có trao đổi chất với môi trường ngoài. Vì vậy thành phần của hệ thay đổi (như trong phản ứng : lượng chất tham gia phản ứng giảm, lượng sản phẩm tăng, hoặc khi chất chuyển từ pha này sang pha khác). Khi thành phần của hệ thay đổi thì làm các hàm trạng thái như U, H, S, G thay đổi theo. Vì vậy chúng ta cần khảo sát hàm trạng thái (nhất là hàm G) trong điều kiện lượng chất thay đổi.

Trong hệ kín, từ trước ta đã có : $G = H - TS$ mà $H = U + pV \Rightarrow G = U + pV - TS$

Lấy vi phân toàn phần : $dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$ (1)

Mà theo nguyên lý 1 : $\partial Q = dU - \partial A = dU + pdV \Rightarrow dU = \partial Q - pdV$ (2)

Theo nguyên lý 2 : đối với quá trình thuận nghịch : $dS = \frac{\partial Q}{T} \Rightarrow \partial Q = TdS$, thế vào

(2) ta có : $dU = TdS - pdV$, lại thế vào (1) $\Rightarrow dG = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT$

Vậy với hệ kín ta có : $dG = Vdp - SdT$ (3)

Từ (3) có thể viết : Với biến đổi đẳng áp : $(\frac{\partial G}{\partial T})_p = -S$ (4)

Với biến đổi đẳng nhiệt : $(\frac{\partial G}{\partial p})_T = V$ (5)

Bây giờ ta giả sử trong hệ gồm nhiều chất : chất 1, chất 2, chất 3, ..., chất i với số mol tương ứng là $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$. Lúc ấy thế nhiệt động $G : G = G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i)$

Lấy vi phân toàn phần ta được : $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,nj \neq ni} dn_i$

Thế (4) và (5) vào và đặt $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,nj \neq ni} = \mu_i$ (6)

Ta có $dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i$ (7)

Đây là phương trình cơ bản và tổng quát của nhiệt động hóa học. μ_i được gọi là thế hóa của chất i

Từ (6) ta thấy thế hóa của một chất là thế đẳng áp mol riêng phần của chất đó trong hỗn hợp.

* Nếu các quá trình là đẳng áp, đẳng nhiệt thì (7) trở thành : $dG = \sum \mu_i dn_i$ (8)

Lấy tích phân (8) ta được $G = \sum \mu_i n_i$ (9)

Lấy vi phân toàn phần (9) $\Rightarrow dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i$ (10)

So sánh (8) và (10) $\Rightarrow \sum n_i d\mu_i = 0$ (11)

Từ phần trước (1.5.5.2. Chiều diễn biến của quá trình) ta đã biết để cho quá trình tự diễn ra thì $dG < 0$ nên từ (8), đối với các quá trình đẳng áp, đẳng nhiệt, để quá trình tự diễn ra thì : $\sum \mu_i dn_i < 0$

Đối với phản ứng hóa học : $aA + bB \rightleftharpoons eE + fF$

Theo hệ quả Hess : $\Delta G = e\mu_E + f\mu_F - (a\mu_A + b\mu_B)$. Hay $\Delta G = \sum \mu_i(\text{sản phẩm}) - \sum \mu_i(\text{phản ứng})$

Để cho quá trình tự diễn ra thì : $\Delta G < 0$ hay $\sum \mu_i(\text{sản phẩm}) < \sum \mu_i(\text{phản ứng})$

Hay nói cách khác, sự chuyển vật chất theo hướng làm giảm hóa thế.

Khi $\Delta G = 0$ phản ứng đạt tới cân bằng : $\sum \mu_i(\text{sản phẩm}) = \sum \mu_i(\text{phản ứng})$

Vậy thế hóa cũng chính là đại lượng cho biết sự tự diễn biến và cân bằng của quá trình

1.8. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN THẾ ĐẲNG ÁP VÀ THẾ HOÁ

1.8.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến thế đẳng áp :

Từ trước (1.7. Thế hoá học) đã có : từ phương trình (3) : $dG = Vdp - SdT$

Khi $p = \text{const} \Rightarrow dG = -SdT$ hay $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \Rightarrow \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$ (*)

Ta cũng đã có : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ Thế (*) vào $\Rightarrow \Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p$

$\Rightarrow T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p - \Delta G = -\Delta H$. Chia 2 vế cho T^2 ta có : $\frac{T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p - \Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}$

Ta thấy vế trái của phương trình chính là đạo hàm của $\frac{\Delta G}{T}$ theo T : $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T}\right)_p$.

Nên : $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$. Phân ly biến số rồi lấy tích phân từ T_1 đến T_2 :

$$\int_{T_1}^{T_2} d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT \Rightarrow \frac{\Delta G_{T_2}}{T_2} - \frac{\Delta G_{T_1}}{T_1} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_T}{T^2} dT$$

Phương trình này dùng để tính thế đẳng nhiệt đẳng áp ΔG_{T_2} ở nhiệt độ T_2 theo thế đẳng nhiệt đẳng áp ΔG_{T_1} ở nhiệt độ T_1 .

Chỉ khi ΔH_T không phụ thuộc vào T $\Rightarrow \frac{\Delta G_{T_2}}{T_2} - \frac{\Delta G_{T_1}}{T_1} = \Delta H_T \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$

1.8.2. Ảnh hưởng của áp suất p đến thế đẳng áp và thế hóa :

Từ $dG = Vdp - SdT$. Khi $T = \text{const}$ thì $dG = Vdp$ (hay $(\frac{\partial G}{\partial p})_T = V$)

$$\text{Lấy tích phân 2 vế từ } p_1 \text{ đến } p_2 : \int_1^2 dG = \int_{p_1}^{p_2} Vdp \Rightarrow G_{T,p_2} - G_{T,p_1} = \int_{p_1}^{p_2} Vdp$$

* Đối với chất rắn hay lỏng, có thể xem $V = \text{const}$ khi p thay đổi (trong khoảng áp suất không quá lớn) : $\Rightarrow G_{T,p_2} - G_{T,p_1} = V(p_2 - p_1)$

* Đối với chất khí được xem là lý tưởng với 1mol khí thì $V = \frac{RT}{p}$ nên :

$$G_{T,p_2} - G_{T,p_1} = \int_{p_1}^{p_2} RT \frac{dp}{p} . \text{ Vì } T = \text{const} \text{ nên : } G_{T,p_2} - G_{T,p_1} = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Nếu $p_1 = 1 \text{ atm} \Rightarrow \boxed{G_{T,p} - G^{\circ}_T = RT \ln p}$ (*)

(Chú ý trong biểu thức (*) p phải tính bằng atm, vì $p_1 = 1 \text{ atm}$)

Từ (9) ở mục 1.5.6. Thế hoá học đã có : $G = \sum \mu_i n_i$.

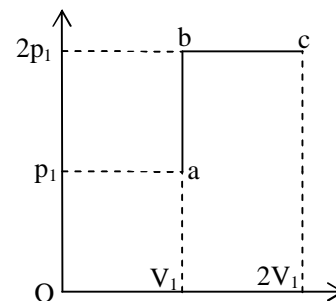
Nếu xét 1 cấu tử thì $G = \mu.n$. Vì vậy nếu trong trường hợp $n = 1 \Rightarrow \mu = G$

Từ đó : khi hệ chỉ có 1 cấu tử ở T không đổi với $n = 1$ thì từ (*) $\Rightarrow \boxed{\mu_T = \mu^{\circ}_T + RT \ln p}$

(Cũng như trong biểu thức (*), cần lưu ý là trong biểu thức này p phải tính bằng atm)

BÀI TẬP

- 1) a) Một biến đổi theo chu trình kín của khí lý tưởng với $A = 418 \text{ J}$. Tính Q ?
 b) Cũng câu trên nhưng với khí không lý tưởng
- 2) Tính công của 10 mol khí lý tưởng giãn nở trong chân không
- 3) a) Tính Q, A, ΔU và ΔH của 1 mol khí lý tưởng giãn đẳng nhiệt và thuận nghịch ở 27°C từ V_1 đến $V_2 = 10 V_1$
 b) Cũng câu trên nhưng được đem giãn nở trong chân không
- 4) Tính công, nhiệt, nội năng và entalpi trong quá trình abc (theo hình bên) được thực hiện bởi 1 mol khí lý tưởng theo C_V, p_1, V_1, R
- 5) Tính Q, A, ΔU của quá trình chuyển 1 mol $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(h)$ ở $100^{\circ}\text{C}, 1 \text{ atm}$. Biết nhiệt hoá hơi của nước bằng $40.630 \text{ J.mol}^{-1}$
- 6) Tính ΔU khi hoá hơi 1kg nước ở $150^{\circ}\text{C}, 1 \text{ atm}$ biết nhiệt hoá hơi lúc ấy là $37,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Xem hơi nước như khí lý tưởng.
- 7) Hai mol khí đơn nguyên tử (như lý tưởng) giãn đoạn nhiệt và thuận nghịch từ V_1 đến $V_2 = 10 V_1$. Nhiệt độ ban đầu là 27°C . Tính Q, A, ΔU và ΔH . Biết $C_V = 3/2 R$
- 8) Tính Q, A, ΔU và ΔH khi một mol khí lý tưởng giãn nở từ 10 atm đến 0,4 atm ở 0°C
- 9) Tính công của sự biến đổi thuận nghịch và bất thuận nghịch 42 g khí N_2 ở 300°C khi :
 a) Dẫn nở từ 5 atm đến 1 atm.
 b) Nén từ 1 atm đến 5 atm.



10) Cho 100g CO₂ ở 0⁰C và 1atm. Xác định nhiệt, công, biến thiên nội năng, biến thiên entalpi trong những quá trình sau được tiến hành thuận nghịch nhiệt động :

- a) Dẫn đẳng nhiệt đến thể tích 0,2 m³
- b) Dẫn đẳng áp đến thể tích 0,2 m³
- c) Nén đoạn nhiệt đến áp suất gấp đôi lúc đầu
- d) Nấu nóng đẳng tích tới áp suất gấp đôi lúc đầu.

Xem CO₂ là khí lý tưởng và nhiệt dung đẳng áp của nó không đổi trong điều kiện khảo sát và bằng 37,1 J.mol⁻¹.K⁻¹

11) Tìm hiệu ứng nhiệt đẳng tích và đẳng áp của phản ứng giữa Zn và H₂SO₄(loãng, dư) ở 25⁰C. Biết khi cho 32,5g Zn tác dụng với H₂SO₄ ở điều kiện đẳng tích thì thoát ra một lượng nhiệt là 71,478 kJ ở 25⁰C

12) Ở 25⁰C phản ứng : 2H₂(k) + O₂(k) → 2 H₂O(h) toả ra một lượng nhiệt là 483,626 kJ ở điều kiện đẳng áp là 1atm. Nhiệt bay hơi của H₂O(l) ở 25⁰C và 1atm là : 44 kJ.mol⁻¹.

- a) Tính nhiệt sinh chuẩn của H₂O(h) và H₂O(l) ở 25⁰C.
- b) Tính nhiệt lượng toả ra khi cho 6g H₂ biến hoàn toàn thành H₂O(l)

13) Tính ΔH_{298K} của Ca₃(PO₄)₂ (tinh thể). Biết : Khi đốt 12g Ca toả ra 1 lượng nhiệt là 190,48 kJ ; 6,2g P cháy toả 154,66 kJ ; 168g CaO tác dụng với 142g P₂O₅ toả 670,9 kJ

14) Tính nhiệt lượng cần thiết khi chuyển 0,5 mol H₂O ở - 50⁰C, 1atm thành 500⁰C cũng 1atm. Biết nhiệt nóng chảy của nước ở 273K là 5,852kJ.mol⁻¹. Nhiệt bay hơi là 40,5kJ.mol⁻¹ ;

$$C_{P(H_2O_r)}^0 = 35,53 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}; C_{P(H_2O_l)}^0 = 75,24 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}; C_{P(H_2O_h)}^0 = 30 + 4,18.10^{-3} T . \text{J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$$

15) Xét phản ứng : 2SO₂ (k) + O₂ (k) → 2SO₃ (k) có entalpi tạo thành chuẩn ở 25⁰C của SO₂ (k) và SO₃(k) lần lượt là - 296,8 và - 395,7 kJ.mol⁻¹.

Nhiệt dung mol của các chất C_p⁰ = a + bT + cT⁻² (J/ mol.K) như sau :

	a	10 ³ .b	10 ⁻⁵ .c
SO ₂ (k)	43,45	10,63	- 5,94
SO ₃ (k)	57,34	26,87	-13,06
O ₂ (k)	29,97	4,18	- 1,67

Tính ΔH⁰ của phản ứng trên ở 673K

16) Dự đoán dấu ΔS trong những trường hợp sau :

- a) NO(k) + 1/2 O₂(k) → NO₂(k)
- b) C₂H₄(k) + HCl(k) → C₂H₅Cl (k)
- c) N₂(k) + 3 H₂ (k) → 2 NH₃(k)
- d) CaCO₃ (r) → CO₂ (k) + CaO (r)
- e) Ca (r) + 1/2 O₂ (k) → CaO (r)

17) Đối với quá trình đoạn nhiệt thì Q = 0, ∂Q = 0 do đó dS = ∂Q/T = 0. Tại sao với quá trình dẫn nở đoạn nhiệt khí trong chân không thì ΔS > 0 ?

18) Tính ΔS của quá trình biến đổi nước đá thành nước lỏng, biết nhiệt nóng chảy của nước đá ở 1atm là 6019J.mol⁻¹

19) Tính Q, A, ΔU, ΔH, ΔS ứng với sự bốc hơi của 1 mol toluen ở 110⁰C, 1atm. Biết nhiệt bốc hơi của toluen tương ứng với điều kiện trên là 361,57J.g⁻¹. Cho R = 8,314J.mol⁻¹.K⁻¹

20) Tính ΔS khi 1 mol khí lý tưởng dẫn đẳng nhiệt và thuận nghịch khi :

- a) Từ thể tích V₀ đến V₁ = 10 V₀
- b) Từ 2atm đến 1atm.

21) 1mol khí lý tưởng được mang từ trạng thái 22,4 lít, 273K đến trạng thái 2atm, 303K. Tính ΔU, ΔH, ΔS trong biến đổi trên. Cho C_v = 3/2 R và R = 8,314J. mol⁻¹.K⁻¹

22) Tính sự biến thiên entropi của quá trình đun nóng 0,5 mol H₂O từ -50⁰C đến 500⁰C ở 1atm. Biết nhiệt nóng chảy của nước ở 0⁰C là 6002,5J.mol⁻¹. Nhiệt bay hơi của nước ở

100°C là 40.658,86J.mol⁻¹. Nhiệt dung mol đẳng áp của nước đá và nước lỏng lần lượt là 35,53 và 75,24J.mol⁻¹.K⁻¹. Nhiệt dung mol của hơi nước là 30,18 + 8,36.10⁻³T J.mol⁻¹.K⁻¹
 23) Tính ΔS của khí Ar ở 25°C, 1 atm, 500 ml được dẫn nở đến 1000 ml ở 100°C.

Cho C_v = 3/2 R

24) Nhúng một miếng sắt 10 g ở 200°C vào một bình chứa 1 lít nước ở 25°C. Tính ΔS của hệ biết : C_{P(Fe)} = 25,58J.mol⁻¹.nguyên tử⁻¹ ; C_{P(H₂O)(l)} = 78,04J.mol⁻¹

25) Tính ΔS trong sự trộn 10g nước đá ở 0°C với 50g nước lỏng ở 40°C trong một hệ cô lập. Nhiệt nóng chảy của nước đá là 334,4 J.g⁻¹. Nhiệt dung riêng của nước là 4,18 J.g⁻¹.K⁻¹

26) Tính ΔG của phản ứng tạo thành H₂O (l) từ các đơn chất ở 25°C, 1 atm . Biết :

Sinh nhiệt của H₂O (l) là - 285,57 kJ/mol ; S⁰_{298 K(H₂)} = 130,42 J/mol.K

S⁰_{298K (O₂)} = 204,86 J/mol.K ; S⁰_{298K(H₂O)} = 70,14 J/mol.K

27) Phản ứng : C₂H₄ (k) + H₂O (h) ⇌ C₂H₅OH (h) có các số liệu sau:

	C ₂ H ₅ OH (h)	C ₂ H ₄ (k)	H ₂ O (h)
ΔG ⁰ _{298K (kJ/mol)}	- 168,58	68,13	- 229,48
S ⁰ _{298K (J/mol.K)}	281,98	219,45	188,73

a) Ở điều kiện tiêu chuẩn phản ứng theo chiều nào ?

b) Tính ΔH_{298K} của phản ứng. Phản ứng đó tỏa nhiệt hay thu nhiệt ?

28) Lưu huỳnh có 2 dạng thù hình là đơn tà và dạng thoi. Biết :

	Dạng thoi	Đơn tà
ΔH ⁰ _{298K (kJ/mol)}	0	0,3
S ⁰ _{298K (J/mol.K)}	31,85	32,52

a) Ở 25°C dạng nào bền hơn ?

b) Tại nhiệt độ nào 2 dạng cân bằng ?

29) Tính biến thiên thế đẳng áp của quá trình dẫn nở đẳng nhiệt ở 25°C của 2 mol khí lý tưởng từ áp suất 1 atm đến 0,1 atm ?

30) Tính ΔS, ΔG của sự hình thành 1 mol khí (xem là khí lý tưởng) gồm 20% N₂ ; 50% H₂ và 30% NH₃ theo thể tích. Các khí ban đầu ở 3 bình thông nhau có khoá. Nhiệt độ, áp suất các khí đều ở 0°C và 1 atm.

31) Ở 0°C, nhiệt nóng chảy của nước đá là : 6002,48J.mol⁻¹, nhiệt dung mol của nước đá và nước lỏng lần lượt là: C_{P(r)} = 37,2 và C_{P(l)} = 75,24J.mol⁻¹.K⁻¹. Tính ΔH, ΔS, ΔG của quá trình chuyển 1 mol nước từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng ở -10°C

32) Xét phản ứng : CH₄ (k) + 2H₂O (k) → CO₂ (k) + 4H₂ (k)

a) Tính ΔG⁰_{298K} của phản ứng trên.

b) Tính ΔG⁰_{1000K} của phản ứng đó. Qua đó so sánh khả năng và chiều hướng của phản ứng trên ở 298K và ở 1000K. Cho :

	CH ₄ (k)	H ₂ O (k)	CO ₂ (k)	H ₂ (k)
ΔH ⁰ _{298K (kJ.mol⁻¹)}	- 74,78	- 241,6	- 393,39	/
S ⁰ _{298K (J.mol⁻¹.K⁻¹)}	186	188,64	213,6	130,46
C _P (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	36,7	33,57	37,08	28,8

33) Tại nhiệt độ nào sự chuyển 1 mol nước lỏng thành hơi ở áp suất khí quyển là một quá trình tự diễn biến, biết nhiệt hoá hơi 1 mol nước lỏng bằng 40587,80 J và biến thiên entropi của sự chuyển trạng thái này bằng 108,68J.K⁻¹

34) Quá trình chuyển O₂ thành O₃ là không thể thực hiện được về phương diện nhiệt động học (quá trình có ΔH > 0 và ΔS < 0). Hãy giải thích tại sao có thể thu được O₃ từ O₂ khi phóng điện hay trong các quá trình quang hoá ?

CHƯƠNG 2

CÂN BẰNG HÓA HỌC, CÂN BẰNG PHA

2.1.KHÁI NIỆM VỀ CÂN BẰNG HOÁ HỌC :

Trong thực tế có những phản ứng xảy ra đến cùng, một (hoặc nhiều) chất phản ứng đến hết, ví dụ như phản ứng nhiệt phân $KClO_3$ có MnO_2 xúc tác, phản ứng sẽ xảy ra đến khi hết $KClO_3, \dots$ là phản ứng một chiều.

Nhưng có một số phản ứng khác như phản ứng ester hóa, phản ứng thủy phân, phản ứng phân hủy HI, ... các phản ứng ấy không bao giờ tác dụng nhau đến cùng dù ta có để bao lâu đi nữa, những phản ứng như thế gọi là phản ứng thuận nghịch.

Tại sao gọi là phản ứng thuận nghịch ? Vì loại phản ứng này các chất phản ứng phản ứng với nhau cho ra sản phẩm thì cùng lúc ấy khi các sản phẩm đủ đến một lượng nào đó nó sẽ phản ứng lại với nhau để cho lại các chất ban đầu - như vậy đồng thời các chất phản ứng phản ứng với nhau theo chiều thuận thì cũng thời gian đó các chất tạo thành lại phản ứng với nhau theo chiều nghịch.

Lúc đầu khi các chất ban đầu có nhiều (nồng độ lớn) thì xác suất của sự va chạm giữa các chất phản ứng lớn nên phản ứng thuận xảy ra nhanh, lúc ấy sản phẩm mới tạo nên rất ít nên xác suất của sự va chạm giữa các sản phẩm nhỏ, phản ứng nghịch xảy ra chậm và càng lúc thì phản ứng thuận càng chậm lại do nồng độ chất phản ứng giảm và phản ứng nghịch nhanh dần lên (do nồng độ của sản phẩm tăng), đến một lúc nào đó khi tốc độ phản ứng của hai chiều bằng nhau, thì lúc ấy số lượng các chất trong một đơn vị thể tích trong một đơn vị thời gian sẽ không đổi ta gọi phản ứng đạt đến cân bằng - *cân bằng động*, cân bằng sẽ giữ mãi nếu điều kiện bên ngoài không đổi. Tại sao lại là cân bằng động ? Do tại thời điểm cân bằng đó các chất phản ứng, chất sản phẩm, vẫn phản ứng với nhau theo hai chiều ngược nhau với tốc độ như nhau làm cho nồng độ các chất không đổi.

Đối với phản ứng một chiều, trên cơ sở sự thống nhất 2 nguyên lý (ΔG) ta đã biết được khả năng phản ứng. Còn đối với phản ứng thuận nghịch khi đạt tới cân bằng, dĩ nhiên $\Delta G = 0$, nhưng mức độ phản ứng ra sao ? đến đâu ? Trả lời câu hỏi này cũng dựa trên sự thống nhất 2 nguyên lý và giúp chúng ta tính toán được các nồng độ lúc ấy.

2.2.HẰNG SỐ CÂN BẰNG :

Xét phản ứng ở thể khí : $aA (k) + bB (k) \rightleftharpoons eE (k) + fF (k)$ (k) : thể khí

Ở nhiệt độ và áp suất không đổi thì : $\Delta G = e\mu_E + f\mu_F - (a\mu_A + b\mu_B)$

Từ chương 1 ta đã có : $\mu_T = \mu_T^0 + RT \ln p$. (Chú ý : p tính bằng atm)

Nên : $\Delta G = e\mu_E^0 + eRT \ln p_E + f\mu_F^0 + fRT \ln p_F - (a\mu_A^0 + aRT \ln p_A + b\mu_B^0 + bRT \ln p_B)$.

Hoán vị các số hạng :

$$\Delta G = (e\mu_E^0 + f\mu_F^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0) + (eRT \ln p_E + fRT \ln p_F) - (aRT \ln p_A + bRT \ln p_B)$$

$$\text{Mà : } (e\mu_E^0 + f\mu_F^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0) = \Delta G^0. \text{ Nên : } \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{p_E^e \cdot p_F^f}{p_A^a \cdot p_B^b} \right) \quad (2.1).$$

$$\text{Khi cân bằng ở } T = \text{const}, \text{ thì } \Delta G = 0. \text{ Nên : } \Delta G^0 = - RT \ln \left(\frac{p_E^e \cdot p_F^f}{p_A^a \cdot p_B^b} \right)_{cb} \quad (2.2)$$

$$\text{Hay : } - \frac{\Delta G^0}{RT} = \ln \left(\frac{p_E^e \cdot p_F^f}{p_A^a \cdot p_B^b} \right)_{cb}$$

ΔG^0 chính là năng lượng tự do ở điều kiện chuẩn ở nhiệt độ T của phản ứng xác định : $aA + bB \rightleftharpoons eE + fF$ là một đại lượng xác định, hay nói cách khác ở T không đổi của một

phản ứng xác định thì ΔG^0 là hằng số. Vì vậy : $-\frac{\Delta G^0}{RT}$ là hằng số và người ta đặt :

$$-\frac{\Delta G^o}{RT} = \ln K_P \quad (2.2) \quad \text{hay :} \quad \Delta G^o = -RT \ln K_P \quad (2.4)$$

K_P gọi là hằng số cân bằng. Từ (2.2) ta thấy hằng số cân bằng K_P chỉ phụ thuộc vào ΔG^o và T , mà ΔG^o lại chỉ phụ thuộc vào bản chất chất phản ứng và vào nhiệt độ mà thôi. *Vậy K_P chỉ phụ thuộc vào bản chất chất phản ứng và nhiệt độ.*

[Về đơn vị của K_P : đơn vị của ΔG^o là $J.mol^{-1}$, R có đơn vị là $J.mol^{-1}.K^{-1}$, T có đơn vị là K . Vì

$$\text{vậy đơn vị của } K_P = -\frac{\Delta G^o}{RT} = \frac{J.mol^{-1}}{(J.mol^{-1}.K^{-1})K} = 1. \text{ Vậy } K_P \text{ không có đơn vị]}$$

$$\text{So sánh (5) và (6) } \Rightarrow \quad K_P = \left(\frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{cb} \quad (2.5)$$

Đề ý rằng : $\left(\frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{cb}$ sẽ khác với lúc trước khi cân bằng

Khi đó ta hiểu là : K_P bằng tích của áp suất của sản phẩm chia cho tích của áp suất chất phản ứng, (có số mũ là hệ số hợp thức của phản ứng) *lúc cân bằng* và người ta thường viết

$$\text{gọn : } K_P = \frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (2.6) \quad (\text{Chú ý : vì trong biểu thức } \mu_T = \mu^o_T + RT \ln p. \text{ p tính bằng atm}$$

nên trong biểu thức này các áp suất p cũng phải tính theo atm)

$$\text{- Nếu xem khí là lý tưởng thì : } p_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT$$

$$\text{lúc ấy :} \quad K_P = \frac{[E]^e \cdot [F]^f}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot (RT)^{(e+f-a-b)}.$$

$$\text{Đặt : } K_C = \frac{[E]^e \cdot [F]^f}{[A]^a \cdot [B]^b}. \quad (2.7) \quad K_C \text{ gọi là hằng số cân bằng biểu diễn theo nồng độ.}$$

$$\text{Và } (e+f) - (a+b) = \Delta n \Rightarrow \quad K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} \quad (2.8)$$

Với Δn = tổng số mol khí sản phẩm trừ tổng số mol khí chất ban đầu

Từ (2.8) ta thấy K_C cũng chỉ phụ thuộc vào bản chất phản ứng và nhiệt độ mà thôi.

- Nồng độ phần mol : Để biểu diễn nồng độ của một chất ngoài các nồng độ %, C_M ,

người ta còn dùng một khái niệm khác đó là nồng độ phần mol N_i : $N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$

Theo Dalton : $p_i = N_i \cdot p$ với p_i , p lần lượt là áp suất riêng phần và áp suất toàn phần của hệ.

$$\text{Thế } p_i \text{ vào biểu thức } K_P \text{ ta có :} \quad K_P = \frac{N_E^e \cdot N_F^f}{N_A^a \cdot N_B^b} \cdot p^{(e+f-a-b)}. \quad \text{Đặt } K_N = \frac{N_E^e \cdot N_F^f}{N_A^a \cdot N_B^b}.$$

Với K_N là hằng số cân bằng tính theo phần phần mol

$$\text{Vậy } K_P = K_N \cdot p^{\Delta n} \quad (2.9)$$

Từ (2.9) ta thấy K_N ngoài việc phụ thuộc vào bản chất chất phản ứng, nhiệt độ, nó còn phụ thuộc vào áp suất của hệ.

Chú ý khi tính K :

* K_P , K_C , K_N : phụ thuộc vào bản chất chất phản ứng và nhiệt độ, riêng K_N còn phụ thuộc vào áp suất chung của hệ.

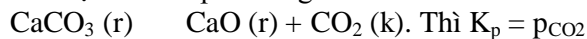
* Hằng số K_C , K_N được suy từ K_P , mà K_P lại phụ thuộc vào ΔG^o , mà ΔG^o của phản ứng lại phụ thuộc vào hệ số hợp thức (hệ số để cân bằng phản ứng) của phản ứng. Vì vậy khi nói đến K_P , K_C , K_N của một phản ứng nào đó ta phải nói cụ thể các hệ số hợp thức của phản ứng

đó. Thí dụ với phản ứng : $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ thì $K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3}$. Trong khi cũng với phản ứng

đó nhưng khi ghi hệ số cân bằng : $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons NH_3$ thì $K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{H_2}^{\frac{3}{2}}}$

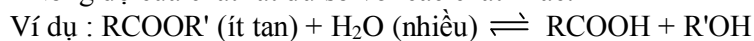
* Nếu ta viết ngược lại : $eE + fF \rightleftharpoons aA + bB$. Có hằng số cân bằng K' . Thì từ :
 $\Delta G' = - \Delta G$ (Với $\Delta G'$ và ΔG lần lượt là thế đẳng nhiệt đẳng áp của phản ứng nghịch và phản ứng thuận) ta dễ dàng có : $K' = \frac{1}{K}$

* Nếu trong phương trình phản ứng có sự hiện diện của các pha rắn, lỏng, khí, thì trong biểu thức của K_p chỉ có sự hiện diện của pha khí và trong biểu thức của K_p , các áp suất p phải tính bằng atm. Ví dụ như với phản ứng :



* Trong biểu thức của K_C sẽ không có mặt :

- Nồng độ các chất pha rắn (xem nồng độ của pha rắn = const)
- Nồng độ của chất rắn dư so với các chất khác.



Lúc ấy : $K_C = [RCOOH] [R'OH]$

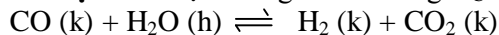
2.3. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG :

2.3.1. Từ nồng độ các chất lúc cân bằng :

Theo phương pháp này cần phải biết :

- Nồng độ ban đầu của chất tham gia phản ứng
- Nồng độ của một chất lúc cân bằng.

Thí dụ : Xác định hằng số cân bằng K_C của phản ứng ở $850^\circ C$:



Biết nồng độ ban đầu : $[CO] = 1\text{mol/l}$; $[H_2O] = 3\text{mol/l}$ và lúc cân bằng : $[CO_2] = 0,75\text{ mol/l}$.

Giải : $CO (k) + H_2O (h) \rightleftharpoons H_2 (k) + CO_2 (k)$

Nồng độ ban đầu : 1 3 0 0
 Nồng độ lúc cân bằng : 1 - 0,75 3 - 0,75 0,75 0,75

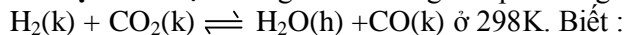
Vậy $K_C = \frac{[H_2][CO_2]}{[CO][H_2O]} = \frac{0,75 \cdot 0,75}{(1 - 0,75)(3 - 0,75)} = 1$

2.3.2. Từ phương pháp nhiệt động :

Từ phương trình $\Delta G^\circ = - RT \ln K_p$. Khi ta xác định được ΔG° của phản ứng $\Rightarrow K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$

ΔG° của phản ứng được xác định nhờ hệ quả của định luật Hess.

Thí dụ : Xác định hằng số cân bằng của phản ứng :



Chất	$H_2(k)$	$CO_2(k)$	$CO(k)$	$H_2O(h)$
$\Delta H^\circ_{298K} (kJ \cdot mol^{-1})$	-	-393,51	-110,52	-241,83
$S^\circ_{298K} (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	130,59	213,64	197,91	188,72

Giải : Từ phản ứng : $H_2(k) + CO_2(k) \rightleftharpoons H_2O(h) + CO(k)$

Theo hệ quả của định luật Hess, ta có :

$\Delta H^\circ_{298K} = \Delta H^\circ_{298K}(CO) + \Delta H^\circ_{298K}(H_2O) - \Delta H^\circ_{298K}(H_2) - \Delta H^\circ_{298K}(CO_2)$

$\Rightarrow \Delta H^\circ_{298K} = -110,52 + (-241,83) - 0 - (-393,51) = 41,16\text{ kJ}$

Tương tự : $\Delta S^\circ_{298K} = 197,91 + 188,72 - 130,59 - 213,64 = 42,4\text{ J} = 42,4 \cdot 10^{-3}\text{ kJ} \cdot K^{-1}$

Từ $\Delta G^\circ_{298K} = \Delta H^\circ_{298K} - T \cdot \Delta S^\circ_{298K} \Rightarrow \Delta G^\circ_{298K} = 41,46 - 298 \cdot 42,4 \cdot 10^{-3} = 28,82484\text{ kJ}$

Từ phương trình $\Delta G^\circ = - RT \ln K_p \Rightarrow \ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{28824,8}{8,314 \cdot 298} = -11,6$

$$\Rightarrow K_p = 9,16.10^{-6}$$

2.4. QUAN HỆ GIỮA BIẾN THIÊN THỂ ĐẲNG ÁP, ĐẲNG NHIỆT VÀ HẰNG SỐ CÂN BẰNG :

Từ phần (2.2. Hằng số cân bằng) ta đã có : $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_E^e \cdot p_F^f}{p_A^a \cdot p_B^b}$

Thế $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$ vào ta có : $\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_E^e \cdot p_F^f}{p_A^a \cdot p_B^b}$

Hay: $\Delta G = RT [\ln \frac{p_E^e \cdot p_F^f}{p_A^a \cdot p_B^b} - \ln K_p]$. Biểu thức này gọi là phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff.

Từ phương trình ta thấy khi $\frac{p_E^e \cdot p_F^f}{p_A^a \cdot p_B^b} > K_p \Rightarrow \Delta G > 0$ phản ứng xảy ra theo chiều nghịch,

ngược lại khi $\frac{p_E^e \cdot p_F^f}{p_A^a \cdot p_B^b} < K_p \Rightarrow \Delta G < 0$ phản ứng xảy ra theo chiều thuận

Từ chương 1, khi nói về ảnh hưởng của nhiệt độ đến thể đẳng áp ta có biểu thức :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_p = - \frac{\Delta H}{T^2}. \text{ Nếu ở điều kiện chuẩn (p = 1 atm) biểu thức trở thành :}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^0}{T} \right)_p = - \frac{\Delta H^0}{T^2}. \text{ Thế } \Delta G^0 = -RT \ln K_p \text{ vào ta có : } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}.$$

Phân ly biến số rồi lấy tích phân 2 vế từ $T_1 \rightarrow T_2$ ta có : $\ln K_p \Big|_{T_1}^{T_2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT$

Phương trình này chính là phương trình đẳng áp Van't Hoff

2.5. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN CÂN BẰNG HÓA HỌC, NGUYÊN LÝ LE CHÂTELIER :

Xét phản ứng : $aA (k) + bB (k) \rightleftharpoons eE (k) + fF (k)$

Từ phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff : $\Delta G = RT \left(\ln \frac{p_E^e \cdot p_F^f}{p_A^a \cdot p_B^b} - \ln K_p \right)$

Khi phản ứng đạt đến cân bằng thì $\Delta G = 0$. Khi $\Delta G \neq 0$ thì phản ứng không còn ở trạng thái cân bằng nữa, ta nói cân bằng bị chuyển dịch và cân bằng sẽ chuyển dịch cho đến khi đạt đến cân bằng mới. Nhìn vào biểu thức, ở vế phải ta thấy nếu thay đổi một trong những số liệu thì ΔG lúc ấy sẽ khác không

- Ta biết K_p phụ thuộc vào nhiệt độ, vì vậy nếu thay đổi nhiệt độ sẽ làm K_p thay đổi, dẫn đến ΔG thay đổi. Vậy nhiệt độ có ảnh hưởng đến cân bằng.

- Khi thay đổi nồng độ một chất, chất E chẳng hạn sẽ đưa đến p_E thay đổi, dẫn đến ΔG thay đổi. Vậy nồng độ các chất có ảnh hưởng đến cân bằng.

- Nếu thay đổi áp suất chung của hệ thì áp suất riêng phần sẽ thay đổi vì vậy áp suất của hệ cũng có ảnh hưởng đến cân bằng.

2.5.1. Ảnh hưởng của nồng độ :

Cũng xét phản ứng : $aA + bB \rightleftharpoons eE + fF$

Khi phản ứng tới cân bằng ta có $K_C = \frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b}$ (*)

Bây giờ giả sử ta thêm vào hệ chất A chẳng hạn (nồng độ A tăng), thì mẫu số trong (*) tăng, mà K_C không đổi (khi nhiệt độ không đổi) nên tử số phải tăng, tức phản ứng sẽ theo chiều tạo ra chất E, F - là chiều làm giảm nồng độ chất A. Tương tự, nếu ta thay đổi nồng độ

của các chất khác (B, E, F) ta có kết luận : Phản ứng sẽ chuyển dịch theo chiều chống lại sự thay đổi nồng độ

2.5.2. Ảnh hưởng của áp suất :

Cũng lấy ví dụ từ phản ứng trên : $aA + bB \rightleftharpoons eE + fF$ (Với các chất ở thể khí)

Từ biểu thức : $K_p = K_N \cdot p^{\Delta n}$

* Khi $\Delta n > 0$ (số mol khí sản phẩm > số mol khí chất phản ứng) :

Khi ta tăng áp suất của hệ (tức p tăng), mà K_p không đổi vì thế K_N giảm, mà $K_N = \frac{N_E^e \cdot N_F^f}{N_A^a \cdot N_B^b}$

nên khi K_N giảm tức tử số giảm, tức giảm chất E, F \Rightarrow phản ứng chuyển dịch theo chiều tạo ra chất A, B là chiều ít số mol khí hơn - gây ra hậu quả để áp suất chung giảm. Cũng vậy, nếu làm giảm áp suất, lập luận tương tự ta thấy phản ứng dời theo chiều có số mol khí nhiều hơn.

Vậy khi phản ứng đạt tới cân bằng, nếu ta thay đổi áp suất thì cân bằng chuyển dịch theo chiều chống lại sự thay đổi áp suất đó.

* Khi $\Delta n < 0$: cũng lý luận tương tự, ta được kết quả như trên.

2.5.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ :

Từ phương trình đẳng áp Van't Hoff : $\frac{\partial}{\partial T} \ln K_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$

Để đơn giản ta xem ΔH^0 không phụ thuộc vào nhiệt độ

$$\Rightarrow \ln \frac{K_{p(T_2)}}{K_{p(T_1)}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

* Với phản ứng thu nhiệt thì $\Delta H^0 > 0 \Rightarrow \frac{\Delta H^0}{R} > 0$

Nếu khi hệ đang cân bằng ta tăng nhiệt độ tức $T_2 > T_1 \Rightarrow \frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1} \Rightarrow \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} > 0$.

Vậy về phải $> 0 \Rightarrow K_{p_{T_2}} > K_{p_{T_1}}$

Nghĩa là phản ứng xảy ra theo chiều tạo ra chất E, F là chiều thu nhiệt. Vậy khi tăng nhiệt độ cân bằng chuyển dịch theo chiều thu nhiệt (để nhiệt độ giảm).

Hoặc khi hạ nhiệt độ ta cũng có kết luận tương tự là phản ứng sẽ dịch chuyển theo chiều phát nhiệt

* Khi $\Delta H^0 < 0$: cũng chứng minh tương tự, ta cũng có kết quả như trên.

2.5.4. Nguyên lý Le Châtelier :

Tổng kết từ ba yếu tố : nồng độ, nhiệt độ và áp suất ở trên ta có nguyên lý Le Châtelier
Khi hệ đang ở trạng thái cân bằng, nếu ta thay đổi một trong các yếu tố bên ngoài (nồng độ, nhiệt độ, áp suất) thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều chống lại sự thay đổi đó

2.6. CÂN BẰNG PHA :

Phần trước là cân bằng hóa học, trong phần này sẽ đề cập đến cân bằng trong hệ dị thể, mà trong đó *phản ứng hóa học không xảy ra nhưng xảy ra quá trình chuyển pha.*

2.6.1. Một số khái niệm cơ bản :

2.6.1.1. Pha : Pha là tập hợp các phần đồng thể của hệ có thành phần, tính chất giống nhau và được phân cách với các phần khác của hệ bằng một bề mặt.

Thí dụ : Nước lỏng và nước đá đựng trong một cốc là hai pha.

2.6.1.2. Hệ đồng thể và dị thể :

- Hệ đồng thể : là hệ chỉ có một pha duy nhất.

- Hệ dị thể : là hệ có từ 2 pha trở lên.

2.6.1.3. Cấu tử : Phần tử cấu thành nên hệ và có thể tồn tại bên ngoài hệ.

Ví dụ : dung dịch nước muối NaCl có 2 cấu tử là H₂O và NaCl mặc dù trong hệ tồn tại : H₂O, Na⁺, Cl⁻, nhưng Na⁺ và Cl⁻ không thể tồn tại độc lập.

Cấu tử độc lập : Số cấu tử tối thiểu đủ để mô tả thành phần của hệ.

Số cấu tử và số cấu tử độc lập có mối liên hệ :

Số cấu tử độc lập = số cấu tử - số hệ thức liên hệ giữa các cấu tử.

Ví dụ : dd NaCl : Số cấu tử độc lập = số cấu tử.

- Hỗn hợp CaCO₃ (r), CO₂ (k), CaO (r) nằm cân bằng với nhau thì số cấu tử là 3, nhưng số cấu tử độc lập có thể là 2 hoặc 1.

+ Nếu ban đầu không biết số mol của từng chất thì số cấu tử độc lập là 2

+ Nếu ban đầu giả sử chỉ có CaCO₃ thì số cấu tử độc lập là 1, nếu ban đầu có CaO và CO₂ nhưng giả sử có tỉ lệ về số mol là 1 : 1 thì số cấu tử độc lập cũng là 1

2.6.1.4. Bậc tự do :

Là số thông số trạng thái của hệ có thể thay đổi tùy ý (trong một giới hạn nhất định) mà không làm thay đổi số pha và số cấu tử của hệ.

Từ ví dụ trên, hỗn hợp CaCO₃ (r), CO₂ (k), CaO (r) nằm cân bằng với nhau thì bậc tự do là 2 vì ta có thể thay đổi đến ba thông số trạng thái (trong một khoảng nào đó) vẫn giữ được hai pha (rắn và khí), vẫn giữ được ba cấu tử là CaCO₃, CO₂, CaO. (Số thông số trạng thái đó là : nhiệt độ, áp suất, nồng độ của chất).

2.6.1.5. Cân bằng pha :

Là cân bằng trong hệ dị thể, trong đó các cấu tử không phản ứng với nhau, nhưng xảy ra quá trình biến đổi pha giữa các cấu tử.

Điều kiện cân bằng giữa các pha trong hệ : Phải thiết lập đủ ba cân bằng : về nhiệt, cơ và hóa. Tức là :

- Nhiệt độ giữa các pha phải bằng nhau.
- Áp suất ở các pha phải bằng nhau.
- Hóa thế ở các pha phải bằng nhau.

2.6.2. Quy tắc pha và giản đồ trạng thái của hệ một cấu tử.

2.6.2.1. Quy tắc pha :

- Khi hệ cân bằng thì nhiệt độ và áp suất các pha bằng nhau do đó có 2 thông số trạng thái chung cho cả hệ.

- Mỗi pha có C cấu tử, mỗi cấu tử có một thông số về nồng độ, nhưng vì ta chỉ cần biết (C - 1) nồng độ đã có thể suy ra nồng độ thứ n. Vậy có F pha thì có F(C-1) thông số \Rightarrow Tổng số thông số trạng thái cả hệ = F (C - 1) + 2

- Khi các pha nằm cân bằng với nhau do đó nếu mỗi cấu tử có 2 pha thì có một phương trình liên hệ, có ba pha thì có hai phương trình liên hệ, ... giữa F pha có (F - 1) phương trình liên hệ \Rightarrow C cấu tử có C(F - 1) phương trình liên hệ.

- Mỗi một hệ thức liên hệ làm giảm đi một bậc tự do của hệ. Vậy số bậc tự do của hệ sẽ là : B = F (C - 1) + 2 - C(F - 1) = C - F + 2. Vậy B = C - F + 2

Với B : số bậc tự do; C : số cấu tử và F : số pha.

2.6.2.2. Phương trình Clapeyron - Clausius :

Giả sử ta có một mol cấu tử i tồn tại ở hai pha L (lỏng) và K (khí) nằm cân bằng với nhau ở áp suất p và nhiệt độ T. Vì ở đây chỉ có một cấu tử i nên hóa thế cũng chính là thế đẳng áp $\mu_i = G_i$. Nên : $G_{i(p,T)}^L = G_{i(p,T)}^K$ (*)

Khi thay đổi đồng thời cả áp suất p và nhiệt độ T một khoảng vô cùng nhỏ là dp và dT, thì thế đẳng áp cũng thay đổi một đại lượng vô cùng nhỏ dG, lúc ấy trong hệ các pha vẫn cân bằng, nên : $G_{i(p,T)}^L + dG_{i(p,T)}^L = G_{i(p,T)}^K + dG_{i(p,T)}^K$ (**).

So sánh (*) và (**) $\Rightarrow dG_{i(p,T)}^L = dG_{i(p,T)}^K$ (***)

Từ chương 1, (phần 1.5.6. Thế hóa học) ta có : dG = Vdp - SdT. Thế vào (***) :

$$V_{i(p,T)}^K \cdot dp - S_{i(p,T)}^K \cdot dT = V_{i(p,T)}^L \cdot dp - S_{i(p,T)}^L \cdot dT \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{S_{i(p,T)}^K - S_{i(p,T)}^L}{V_{i(p,T)}^K - V_{i(p,T)}^L} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Mà quá trình chuyển pha là quá trình thuận nghịch, nên : $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$.

$$\text{Thế vào biểu thức trên} \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$$

Phương trình này gọi là phương trình Clayperon - Clausius. Phương trình này là biểu thức định lượng của nguyên lý Le Châtelier, phương trình đã chỉ ra : khi tăng áp suất thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều làm giảm thể tích. Phương trình này có thể áp dụng cho các quá trình chuyển pha của một chất nguyên chất như: Rắn \rightleftharpoons Lỏng ; Lỏng \rightleftharpoons Hơi ; Rắn \rightleftharpoons Hơi ; giữa các dạng thù hình với nhau.

Nếu quá trình là từ Rắn \rightleftharpoons Hơi hay Lỏng \rightleftharpoons Hơi thì $V_{\text{hơi}} \gg V_{\text{rắn}}$, $V_{\text{hơi}} \gg V_{\text{lỏng}}$. Nên $\Delta V \approx V_{\text{hơi}}$. Vì vậy, từ biểu thức : $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$, và nếu xem khí là lý tưởng, với 1 mol khí thì : $\frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} = \frac{\Delta H}{T \cdot V_{\text{hơi}}} = \frac{\Delta H \cdot p}{RT^2}$. Nên : $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H \cdot p}{RT^2} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$. Hay : $d \ln p = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$.

Trong khoảng biến đổi nhỏ của nhiệt độ có thể xem $\Delta H = \text{const}$. Lúc ấy, lấy tích phân biểu thức trên ta được :

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Ví dụ 1 : Nhiệt nóng chảy của nước đá ở 0°C là 6002,48 J.mol⁻¹, thể tích mol của nước đá ở nhiệt độ này là 19,652 ml và của nước lỏng bằng 18,018 ml. Xác định sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy vào áp suất.

Giải : Từ phương trình Clayperon-Clausius : $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$. Ở đây ta chú ý sao cho đơn vị phải phù hợp. Nếu áp suất p tính bằng atm thì ΔH cũng tính theo đơn vị atm.mol⁻¹. Ta biết : 22,4/273 atm.mol⁻¹ tương ứng với 8,314 J. Vậy 1 atm.mol⁻¹ tương ứng với 101,327 J.

$\Rightarrow \Delta H = \frac{6002,48}{101,327} = 59,24 \text{ atm.mol}^{-1}$. Vậy :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} = \frac{59,24}{273(18,018 \cdot 10^{-3} - 19,652 \cdot 10^{-3})} = -132,8 \text{ atm.K}^{-1}. \text{ Hay } \frac{dT}{dp} = -\frac{1}{132,8} = -7,53 \cdot 10^{-3} \text{ K.atm}^{-1}.$$

Như vậy khi áp suất tăng thêm 1 atm thì nhiệt độ nóng chảy của nước đá giảm 0,00753K.

Ví dụ 2 : Áp suất hơi bão hòa của rượu etylic ở 19,5°C bằng 42,64mmHg, ở 20,5°C bằng 44,96mmHg. Ở 20°C, khối lượng riêng của rượu lỏng bằng 0,7894g/ml, của hơi rượu bão hòa bằng 1,11.10⁻⁴g/ml. Tính nhiệt hóa hơi của 1 gam rượu etylic ở 20°C.

Giải : Rượu lỏng 1 ml có khối lượng 0,784g \Rightarrow 1g rượu lỏng có thể tích $V_l = \frac{1}{0,784} = 1,276 \text{ ml.g}^{-1}$ (đại lượng này được gọi là thể tích riêng của rượu lỏng). Tương tự ta có thể

tích riêng của hơi rượu $V_h = \frac{1}{1,11 \cdot 10^{-4}} = 9009 \text{ ml.g}^{-1}$. Ta thấy : $\frac{V_h}{V_l} = \frac{9009}{1,276} = 7060$ lần. Nên : $\Delta V =$

V_h . Trong khoảng biến đổi nhỏ về nhiệt độ : 1°, ta xem $\Delta H = \text{const}$.

Vì vậy có thể áp dụng công thức : $\frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$. Thế các giá trị đã có vào ta có :

$$\Delta H = 37778,84 \text{ J.mol}^{-1}. \text{ Vậy nhiệt hóa hơi của 1 gam rượu etylic là: } \frac{37778,84}{46} = 821,28 \text{ J.g}^{-1}$$

2.6.2.3.Áp dụng quy tắc pha để xét giản đồ trạng thái của hệ một cấu tử

Với hệ một cấu tử tức C = 1, vậy số bậc tự do là : B = 1 - F + 2 \Rightarrow B = 3 - F

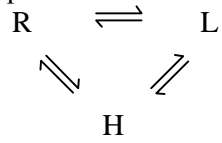
- Khi trong hệ có 2 pha nằm cân bằng nhau : R \rightleftharpoons L ; L \rightleftharpoons H ; R \rightleftharpoons H thì

$$B = 3 - 2 = 1$$

Có nghĩa nếu một trong 2 thông số (T hoặc p) biến đổi thì thông số kia phải biến đổi theo, tức là ở mỗi giá trị xác định của nhiệt độ và áp suất tồn tại những pha hoàn toàn xác định. Và người ta biểu diễn sự phụ thuộc này trên đồ thị - gọi là giản đồ (hoặc đồ thị) trạng thái của các chất.

Đường cong AO là đường thăng hoa, đường OC là đường nóng chảy, còn đường OB là đường hóa hơi. Ba đường (biểu diễn 3 cân bằng p - T) chia mặt phẳng ra làm ba vùng khác nhau, mỗi vùng ứng với một trạng thái của H₂O.

- Ba đường gặp nhau tại O gọi là điểm 3. Tại điểm 3 này là sự cân bằng của ba pha :



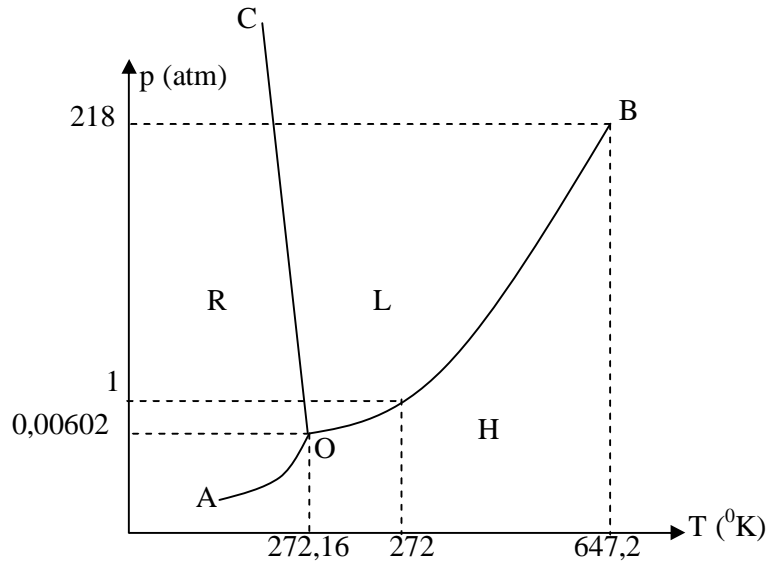
(R : rắn ; L : lỏng ; H : hơi)

có bậc tự do $B = 1 - 3 + 2 = 0$

Vì bậc tự do = 0 nên không thể biến đổi được thông số nào. Vị trí này chỉ phụ thuộc bản chất của chất nghiên cứu.

Như H₂O, điểm 3 có tọa độ $p = 0,006 \text{ atm}$ và $T = 273,1599^\circ\text{K}$

Đường hóa hơi OB dừng lại tại điểm giới hạn B có tọa độ ứng với áp suất $p = 218 \text{ atm}$ và nhiệt độ $T = 647,2\text{K}$. Vượt qua điểm này thì không còn khả năng phân biệt trạng thái lỏng và hơi nữa.



BÀI TẬP

- 1) Phản ứng : $\text{CO (k)} + \text{Cl}_2 \text{ (k)} \rightleftharpoons \text{COCl}_2 \text{ (k)}$ xảy ra trong bình kín ở nhiệt độ không đổi, lúc đầu $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2]$. Tới lúc cân bằng còn 50% lượng CO ban đầu. Xác định áp suất của hỗn hợp lúc cân bằng biết áp suất đầu của hỗn hợp bằng 75 mmHg
- 2) Trong bình kín : $\text{CO}_2 \text{ (k)} + \text{H}_2 \text{ (k)} \rightleftharpoons \text{CO (k)} + \text{H}_2\text{O (k)}$ có $K_C = 1$. Xác định : Có bao nhiêu % CO_2 chuyển thành CO (ở nhiệt độ không đổi) khi trộn 1 mol CO_2 và 5 mol H_2 . Nếu lúc cân bằng có 90% lượng H_2 ban đầu tham gia phản ứng thì tỉ lệ thể tích của CO_2 và H_2 được trộn là bao nhiêu ?
- 3) Phản ứng : $\text{FeO (r)} + \text{CO (k)} \rightleftharpoons \text{Fe (r)} + \text{CO}_2 \text{ (k)}$ tại nhiệt độ cao có $K_C = 0,5$. Xác định $[\text{CO}]$ và $[\text{CO}_2]$ lúc cân bằng nếu ban đầu có $[\text{CO}]_{\text{bd}} = 0,05 \text{ mol/l}$; $[\text{CO}_2]_{\text{bd}} = 0,01 \text{ mol/l}$
- 4) Ở một nhiệt độ đã cho cân bằng của hệ : $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ được thiết lập ở các nồng độ : $[\text{NO}_2]_{\text{cb}} = 0,006 \text{ mol/l}$; $[\text{NO}]_{\text{cb}} = 0,024 \text{ mol/l}$. Tìm hằng số cân bằng K_C của phản ứng và nồng độ ban đầu của NO_2
- 5) BaCO_3 bị phân huỷ ở nhiệt độ cao theo pu : $\text{BaCO}_3 \text{ (r)} \rightarrow \text{BaO (r)} + \text{CO}_2 \text{ (k)}$

	BaCO_3	BaO	$\text{CO}_2 \text{ (k)}$
$\Delta H^0_{298\text{K}} \text{ (kJ/mol)}$	-1216,7	-553,7	-393,5
$S^0_{298\text{K}} \text{ (J/mol.K)}$	112,2	70,4	213,7

- a) Tính áp suất của CO_2 nằm cân bằng với BaCO_3 ở 298K.
- b) Hỗn hợp $\text{BaCO}_3 \text{ (r)}$ và BaO (r) để trong không khí. Áp suất của CO_2 trong không khí là $3,33.10^{-4} \text{ atm}$. Tính $\Delta G_{298\text{K}}$ của pu trong điều kiện này. Từ đó rút ra chiều pu.

- 6) Nếu ΔH^0 và ΔS^0 của phản ứng $2\text{NO}_2 \text{ (k)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 \text{ (k)}$ không thay đổi theo nhiệt độ. Biết :

- a) Tính nhiệt độ ở đó hằng số cân bằng K_P của phản ứng bằng 10.

- b) Cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều nào ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ tìm được ?

	NO_2	N_2O_4
$\Delta H^0_{298\text{K}} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	33,82	9,65
$S^0_{298\text{K}} \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	240,18	304

- 7) NOCl bị phân huỷ theo phản ứng : $2\text{NOCl (k)} \rightleftharpoons 2\text{NO (k)} + \text{Cl}_2 \text{ (k)}$. Lúc đầu chỉ có NOCl . Khi cân bằng ở 500K có 27% NOCl bị phân huỷ và áp suất tổng cộng của hệ là 1 atm. Tính ở 500K :

- a) K_P và ΔG^0 của phản ứng.
- b) Áp suất riêng phần của từng chất khi cân bằng?
- c) Nếu hạ áp suất của hệ xuống dưới 1 atm thì sự phân huỷ của NOCl tăng hay giảm ? Vì sao?

- 8) Cho phản ứng : $\text{CH}_4 \text{ (k)} \rightleftharpoons \text{C (gr)} + 2\text{H}_2 \text{ (k)}$ có $\Delta H^0_{298\text{K}} = 74,82\text{kJ}$ và các số liệu sau :

	$\text{CH}_4 \text{ (k)}$	C (gr)	$\text{H}_2 \text{ (k)}$
$S^0_{298\text{K}} \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	186,18	5,68	130,58
$C_P \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	36,7	8,65	28,84

- a) Tính K_P của phản ứng ở 25^0C .
 - b) Xem C_P không phụ thuộc vào T. Tính K_P ở 1000K.
 - c) So sánh K_P ở hai nhiệt độ. Có phù hợp với nguyên lý Le Châtelier không ?
- 9) Xét phản ứng : $2\text{SO}_2 \text{ (k)} + \text{O}_2 \text{ (k)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 \text{ (k)}$. Phản ứng được thực hiện trong bình cầu có thể tích V lít lúc cân bằng ở TK có số mol các chất là :

$n_{\text{SO}_2} = 0,04 \text{ mol}$; $n_{\text{O}_2} = 0,04 \text{ mol}$; $n_{\text{SO}_3} = 0,08 \text{ mol}$.

- a) Tính hằng số cân bằng K_C .
- b) Theo lý thuyết K_C phụ thuộc yếu tố nào ? Có phù hợp với câu a) không ? Giải thích.

CHƯƠNG 3

ĐỘNG HÓA HỌC

Nhiệt động học giúp chúng ta dự đoán chiều hướng, mức độ phản ứng. Nhưng chưa cho chúng ta biết khi nào thì phản ứng xảy ra, đồng thời nhiệt động học cũng không cho biết đường đi - tức cơ chế của phản ứng.

Trong nội dung này sẽ giúp chúng ta nắm bắt được sự nhanh chậm của phản ứng - tức là tốc độ phản ứng - chứ không phải chỉ là khả năng - Cũng giúp ta biết được những yếu tố ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng - qua đó cho phép ta chọn điều kiện tối ưu để tiến hành phản ứng.

Về mặt lý thuyết, động hóa học giúp ta hiểu được tại sao có những phản ứng, bằng kiến thức nhiệt động đã tính được $\Delta G < 0$ mà sản phẩm chúng ta chờ đợi lại không đúng theo mong muốn, như phản ứng giữa H_2 và O_2 ở điều kiện thường, dù ta chờ đợi bao lâu cũng không thể thấy một tí sản phẩm nào.

3.1.MỘT SỐ KHÁI NIỆM :

Thông thường tốc độ gắn liền với sự dịch chuyển cơ học như tốc độ của một người đi bộ, tốc độ của một máy bay... có lúc tốc độ biểu thị trừu tượng hơn như chúng ta nói : nước chảy chậm quá, tòa nhà thi công nhanh, các sinh viên tiếp thu bài nhanh... cũng đều biểu hiện trên một đơn vị thời gian của : thể tích, khối lượng, kiến thức...

Với hóa học để biểu thị sự nhanh chậm của một phản ứng - người ta gọi đó là tốc độ (hay vận tốc) phản ứng.

Tốc độ phản ứng là gì ? Và các yếu tố nào đã ảnh hưởng đến tốc độ ?

Xét phản ứng : $A + B \rightarrow E + F$

Khi phản ứng bắt đầu xảy ra thì chất A, B mỗi lúc một giảm, chất E, F mỗi lúc một tăng, nếu chất phản ứng (A, B) giảm nhanh hoặc sản phẩm tăng nhanh ta nói phản ứng xảy ra nhanh. Vậy ta thấy tốc độ phản ứng v tỷ lệ với lượng chất trong một đơn vị thời gian. Đó chính là vận tốc phản ứng.

Vậy vận tốc phản ứng chính là biểu diễn độ biến thiên của nồng độ chất trong một đơn vị thời gian.

Với phản ứng trên : $A + B \rightarrow E + F$

Ở thời điểm t_1 các chất có các nồng độ : $[A]_1$, $[B]_1$, $[E]_1$ và $[F]_1$ và ở thời điểm t_2 các chất có nồng độ là $[A]_2$, $[B]_2$, $[E]_2$ và $[F]_2$

Vận tốc trung bình v_m trong khoảng thời gian từ t_1 đến t_2 là :

$$v_m = \frac{[A]_1 - [A]_2}{t_2 - t_1} = \dots = \frac{[F]_2 - [F]_1}{t_2 - t_1}$$

$$\text{Hay } v_m = - \frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} = \dots = \frac{[F]_2 - [F]_1}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[F]}{\Delta t}$$

Với $[A]$: Nồng độ chất phản ứng và $[F]$ là nồng độ chất sau phản ứng

Điều đó có nghĩa vận tốc phản ứng có thể biểu diễn theo chất phản ứng hoặc sản phẩm một cách tùy ý.

Trong trường hợp tổng quát : $aA + bB \rightarrow eE + fF$

$$\text{thì } v_m = - \frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = - \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{e} \frac{\Delta[E]}{\Delta t} = \frac{1}{f} \frac{\Delta[F]}{\Delta t}$$

Khi $\Delta t \rightarrow 0$ thì $v_m \rightarrow v$: vận tốc tức thời, lúc ấy $\Delta[A] \rightarrow d[A], \dots \Delta[F] \rightarrow d[F]$

$$\text{Vậy } v = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} = \frac{1}{f} \frac{d[F]}{dt}$$

Đây là biểu thức tổng quát được dùng để tính vận tốc v của phản ứng trong một thời điểm tùy ý. Cũng để ý rằng trong cùng một phản ứng ở cùng một điều kiện, vận tốc v trong từng thời điểm sẽ khác nhau.

Bằng thực nghiệm, người ta đã tìm được các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng là : nồng độ (hoặc áp suất riêng phần của chất khí), nhiệt độ, bản chất chất phản ứng, sự có mặt của chất khác trong hệ (người ta gọi là chất xúc tác). Nếu phản ứng xảy ra trong dung dịch, vận tốc phản ứng còn phụ thuộc vào bản chất của dung môi nữa.

3.2. ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ CÁC CHẤT PHẢN ỨNG ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG :

Thoạt đầu, người ta lý luận rằng : Muốn có sản phẩm thì đầu tiên các chất phản ứng phải va chạm nhau, sự va chạm nhau càng nhiều thì khả năng xảy ra phản ứng càng lớn, nghĩa là vận tốc phản ứng càng lớn, mà muốn va chạm càng nhiều thì nồng độ các chất phản ứng phải càng lớn. Như vậy vận tốc phản ứng tỷ lệ với tích số nồng độ của các chất phản ứng với số mũ là hệ số tỉ lệ trong phương trình phản ứng.

Thí dụ với phản ứng : $aA + bB \rightarrow eE + fF$ thì $v = k[A]^a [B]^b$. Với k là hệ số tỉ lệ.

Biểu thức này được gọi là *định luật tác dụng khối lượng*. Sau này khi khảo sát hàng loạt các phản ứng người ta thấy rằng, biểu thức trên chỉ đúng cho *những phản ứng đơn giản* - là những phản ứng chỉ do một va chạm duy nhất giữa các chất phản ứng là có thể dẫn đến sản phẩm. Người ta gọi cứ một va chạm đồng thời giữa các chất phản ứng làm phản ứng được tiến triển gọi là *giai đoạn cơ bản* (hoặc giai đoạn cơ sở, hoặc tác động cơ bản).

Trong trường hợp tổng quát, khi khảo sát phản ứng trên, biểu thức định luật tác dụng khối lượng được viết : $v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = \dots = \frac{1}{f} \cdot \frac{d[F]}{dt} = k[A]^m [B]^n$

Hằng số tỉ lệ k gọi là hằng số vận tốc của phản ứng, hằng số này chỉ phụ thuộc vào bản chất chất phản ứng, nhiệt độ, chất xúc tác mà không phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng. Ta thấy khi nồng độ các chất bằng 1 thì $k = v$.

Vậy *hằng số tốc độ chính là tốc độ của phản ứng khi nồng độ các chất bằng đơn vị* - gọi là tốc độ riêng. Đây chính là ý nghĩa thực tế của hằng số vận tốc k

Còn m và n gọi là *bậc phản ứng* - nó chỉ được xác định bằng thực nghiệm.

Như vậy trong trường hợp tổng quát ta thấy vận tốc phản ứng cũng tỉ lệ với tích nồng độ các chất phản ứng, nhưng để ý rằng số mũ sẽ không còn bằng với các hệ số tỉ lệ trong phương trình hóa học.

Còn bậc phản ứng là gì?

Như từ phản ứng trên, ta nói phản ứng có bậc m với chất A (bậc riêng của A) và bậc n với chất B (bậc riêng của B) và phản ứng có bậc tổng quát là $m + n$

Thí dụ như phản ứng đơn giản : $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$

Vì phản ứng thuộc loại *đơn giản* nên : $v = k[H_2].[I_2]$. Ta nói phản ứng có bậc một theo H_2 và bậc một theo I_2 và có bậc tổng quát là hai.

Bậc phản ứng được xác định bằng thực nghiệm, có nghĩa đối với từng phản ứng một, phải qua nghiên cứu thực nghiệm mới xác định được bậc phản ứng. Chỉ với những phản ứng đơn giản, khi ta biết chắc nó là phản ứng đơn giản, lúc ấy bậc phản ứng tổng quát mới bằng tổng các hệ số tỷ lệ.

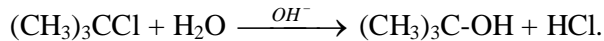
Vậy với phản ứng phức tạp thì không phải chỉ có một va chạm duy nhất đồng thời giữa các chất phản ứng là có khả năng xảy ra phản ứng.

Ví dụ như phản ứng :

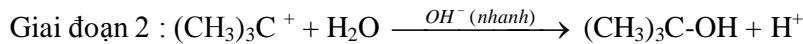
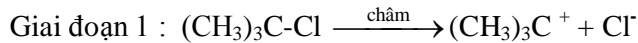
$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Fe(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$ thì ta thấy không thể nào có sự va chạm đồng thời của 20 phân tử cùng một lúc để xảy ra phản ứng được.

Rõ ràng là xác suất để cho sự va chạm đồng thời giữa các phân tử càng bé khi số phân tử càng lớn. Bằng thực nghiệm người ta xác định không có phản ứng có bậc từ 4 trở lên. Bậc phản ứng có thể có : 0, 1, 2, 3 hoặc phân số. Tính phức tạp của bậc phản ứng là do một phản ứng phải qua nhiều giai đoạn (đối với các phản ứng phức tạp - mà đa phần là phức tạp) và bậc phản ứng được xác định ở giai đoạn chậm nhất, bởi vì chính giai đoạn đó quyết định tính nhanh chậm của phản ứng, như tốc độ của bức điện tín quyết định không phải là vận tốc của lúc truyền điện mà chính là vận tốc của người đưa thư.

Thí dụ như phản ứng thủy phân clorua ter Butyl :



Phản ứng này không phải là bậc hai như thoạt nhìn, vì phản ứng trải qua 2 giai đoạn, giai đoạn đầu chậm, giai đoạn sau nhanh :



Vậy, phản ứng thủy phân clorua ter Butyl phải có bậc 1 : $v = k [(CH_3)_3CCl]$

Mỗi giai đoạn mà phản ứng “chuyển mình” là một giai đoạn cơ bản. Số các phân tử có mặt trong một tác động cơ bản gọi là phân tử số. Vậy *phân tử số là số phân tử chất phản ứng có mặt đồng thời trong một tác động cơ bản*. Khái niệm phân tử số được suy ra từ lý thuyết và chính nó chỉ ra một phản ứng phải trải qua như thế nào để đến được sản phẩm.

Vì vậy đối với những phản ứng đơn giản, chỉ có một tác động cơ bản - thì phân tử số mới trùng với bậc phản ứng. (Đề ý rằng phân tử số không thể nào là số thập phân được)

Còn trong trường hợp tổng quát thì phân tử số với bậc phản ứng phải khác nhau.

Người ta cũng cho rằng số phân tử va chạm đồng thời để gây ra một tác động cơ bản là không bao giờ quá 3. Khi :

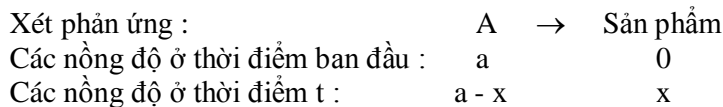
- Phân tử số bằng 1 : ta nói phản ứng này là phản ứng đơn phân tử.
- Phân tử số bằng 2 : phản ứng được gọi là phản ứng lưỡng phân tử.
- Phân tử số bằng 3 : phản ứng được gọi là phản ứng tam phân tử.

Như vậy bậc phản ứng là đại lượng hình thức và được xác định bằng thực nghiệm mà không cho biết phản ứng đã diễn ra như thế nào. Còn chính phân tử số đã chỉ được diễn tiến của phản ứng - đó là một khái niệm về lý thuyết và thật ra để chỉ phản ứng này, phản ứng kia đi con đường này,... con đường kia chỉ là giả thiết.

3.3.XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ TỐC ĐỘ VÀ BẬC PHẢN ỨNG :

3.3.1.Phương trình động học của một số phản ứng một chiều đơn giản :

3.3.1.1.Bậc 1 : Thuộc loại phản ứng này là các phản ứng phân hủy, phản ứng phóng xạ, phản ứng có 2 chất tham gia và trong đó có một chất có nồng độ rất lớn so với chất kia.



$$\text{Vận tốc phản ứng tại thời điểm t : } = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Leftrightarrow -\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x) \Leftrightarrow \frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

$$\text{Phân ly biến số rồi lấy tích phân 2 vế : } \int \frac{dx}{a-x} = \int k dt \Rightarrow -\ln(a-x) = kt + C$$

$$\text{Khi } t = 0 \text{ thì } x = 0 \Rightarrow C = -\ln a. \text{ Vậy } \ln \frac{a}{a-x} = kt \quad (1) \quad \text{hay } k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

Đơn vị của k đối với bậc một là : (thời gian)⁻¹

Chu kỳ bán rã τ (bán hủy) là thời gian cần thiết để phân hủy 1/2 lượng chất ban đầu :

$$\text{vậy } x = \frac{a}{2} \text{ lúc ấy } t = \tau \Rightarrow \tau = \frac{\ln 2}{k} = \text{hằng số.}$$

Ta thấy chu kỳ bán hủy của phản ứng bậc một không phụ thuộc vào nồng độ đầu của chất phản ứng

Từ biểu thức (1) ta thấy để tính hằng số vận tốc k hay thời gian t không nhất thiết phải biết rõ nồng độ đầu và nồng độ tại thời điểm khảo sát mà chỉ cần biết tỷ số của nó, hoặc tỷ số của tỷ lệ của nó (như tỷ lệ áp suất, tỷ số nguyên tử (phân tử, ...))

3.3.1.2. Bậc 2 :

Đó là các phản ứng kiểu : $2A \rightarrow$ sản phẩm, hoặc $A + B \rightarrow$ sản phẩm

Kết quả của biểu thức phụ thuộc vào 2 trường hợp :

* Khi nồng độ đầu các chất bằng nhau : $A + B \rightarrow$ sản phẩm
 Nồng độ các chất tại thời điểm ban đầu : a a 0
 Nồng độ các chất tại thời điểm t : a - x a - x x

Vận tốc tại thời điểm t : $v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$

Phân ly biến số, lấy tích phân, xác định hằng số tích phân C, cuối cùng ta có :

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt \quad (2) \text{ hay} \quad k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$$

Từ (2) ta thấy đơn vị của k là $s^{-1}.l. mol^{-1}$

Chứng minh tương tự ta có chu kỳ bán rã $\tau : \tau = \frac{1}{ka}$

Chu kỳ bán hủy của phản ứng bậc hai tỉ lệ nghịch với nồng độ ban đầu của chất phản ứng

* Khi nồng độ đầu 2 chất khác nhau : $A + B \rightarrow$ sản phẩm
 Nồng độ các chất tại thời điểm ban đầu : a b 0
 Nồng độ các chất tại thời điểm t : a - x b - x x

Chứng minh tương tự ta có : $\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$

3.3.1.3. Bậc 3 : Khi các chất có nồng độ bằng nhau = a

$A + B + E \rightarrow$ sản phẩm
 Nồng độ các chất tại thời điểm ban đầu : a a a 0
 Nồng độ các chất tại thời điểm t : a - x a - x a - x x

Chứng minh tương tự ta được : $\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt$

Với phản ứng một chiều bậc 3, hằng số vận tốc k có đơn vị là $l^2.mol^{-2}.s^{-1}$

Chu kỳ bán hủy : $\tau = \frac{3}{2ka^2}$.

Ta thấy chu kỳ bán hủy của phản ứng bậc ba tỉ lệ nghịch với bình phương nồng độ đầu của chất phản ứng.

3.3.1.4. Bậc 0 :

Là phản ứng mà tốc độ của nó không phụ thuộc vào nồng độ các chất phản ứng

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \Rightarrow \frac{dx}{dt} = k \Rightarrow x = kt$$

Khi t tăng thì x tăng, tức (a - x) giảm. Vậy nồng độ của chất phản ứng giảm tỷ lệ theo thời gian.

Chứng minh tương tự, ta cũng có chu kỳ bán hủy : $\tau = \frac{a}{2k}$. Ta thấy *chu kỳ bán hủy trong trường hợp này tỉ lệ thuận với nồng độ ban đầu của chất phản ứng*

3.3.2. Sơ lược về phương pháp xác định bậc phản ứng :

3.3.2.1. Phương pháp thế :

Như tên gọi của phương pháp, nhưng thế cái gì và vào đâu ?

Dĩ nhiên ta chưa biết bậc của phản ứng đang xét, nhưng để ý rằng mỗi phản ứng có một *bậc riêng chỉ phụ thuộc vào bản chất phản ứng, nhiệt độ, xúc tác*. Vì vậy với một phản ứng xác định ở một nhiệt độ xác định thì yếu tố bậc phản ứng cũng xác định và khi cùng điều kiện nhiệt độ, xúc tác thì phản ứng đó cũng có hằng số vận tốc k xác định. Như thế nếu phản ứng đang tìm hiểu là bậc một thì phương trình động học sẽ là : $\ln \frac{a}{a-x} = kt$. Vì vậy khi nếu ta thay

các giá trị (a - x) (là nồng độ của chất phản ứng tại thời điểm t) theo t (các giá trị này được xác định bằng thực nghiệm) thì nếu phản ứng đó đúng là một chiều bậc một thì hằng số vận tốc k phải không đổi khi t và (a - x) thay đổi - (Đúng hơn k dao động rất ít *quanh một giá trị* nào

đó) - Còn nếu k thay đổi đồng biến (hoặc nghịch biến) thì phản ứng đang xét không phải là bậc một.

Tương tự với bậc 2, bậc 3, bậc 0. Nếu phương trình nào thỏa mãn giá trị k không đổi khi a - x và t thay đổi thì ta nhận bậc của phản ứng đúng theo phương trình đó.

Nếu không có phương trình động học nào thỏa mãn thì phản ứng đó thuộc loại phức tạp.

3.3.2.2. Phương pháp đồ thị :

Tương tự như phương pháp thế, nhưng ở đây ta vẽ đồ thị, nếu đồ thị nào (bậc 0, hoặc bậc 1, hoặc bậc 2, hoặc bậc ba) phù hợp thì bậc phản ứng tương ứng với đồ thị đó. Thí dụ như giả sử phản ứng là bậc 2 thì có phương trình động học : $\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a}$. Ta vẽ $\frac{1}{a-x}$ theo t, nếu

đồ thị là đường thẳng thì phản ứng đó đúng thật bậc 2 và có hệ số góc chính là k. Còn nếu đồ thị không phải là đường thẳng thì phản ứng đó không phải bậc 2.

3.3.2.3. Phương pháp tốc độ đầu :

Xét phản ứng : $aA + bB \rightarrow eE + fF$.

Theo định luật tác dụng khối lượng ta có biểu thức $v = k[A]^m [B]^n$. Ta để ý rằng khi nồng độ ban đầu của các chất phản ứng [A], [B] thay đổi thì dẫn đến vận tốc phản ứng v thay đổi, nhưng đối với một phản ứng xác định ở nhiệt độ xác định thì hằng số vận tốc k và bậc phản ứng m, n phải không đổi.

Vì vậy nếu ta biết được nồng độ ban đầu [A], [B] và vận tốc v cho từng thí nghiệm, ta sẽ tìm được bậc phản ứng m, n.

Ví dụ : $v_1 = k[A]_1^m [B]_1^n$; $v_2 = k[A]_2^m [B]_2^n$. Thì để tìm m, n ta chia các v_i cho nhau, ta sẽ được m, n

Ví dụ : Xét phản ứng : $A + B \rightarrow E$ có các kết quả sau :

Lần thí nghiệm	Nồng độ đầu (mol/l) của		Thời gian thí nghiệm (giờ)	Nồng độ cuối của A
	[A]	[B]		
1	0,1	1	0,5	0,0975
2	0,1	2	0,5	0,09
3	0,05	1	2	0,045

Xác định bậc phản ứng và giá trị trung bình của k.

Giải : - Với lần 1 : $v_1 = v_{m1} = \frac{0,1 - 0,0975}{0,5} = 0,005$

- Với lần 2 : $v_2 = v_{m2} = \frac{0,1 - 0,09}{0,5} = 0,02$

- Với lần 3 : $v_3 = v_{m3} = \frac{0,05 - 0,045}{2} = 0,0025$

Theo định luật tác dụng khối lượng ta lại có : $v = k[A]^m [B]^n$. Nên :

$v_1 = k(0,1)^m \cdot 1^n = 0,005$ (1) ; $v_2 = k(0,1)^m \cdot 2^n = 0,02$ (2) ; $v_3 = k(0,05)^m \cdot 1^n = 0,0025$ (3)

$\frac{(2)}{(1)} \Rightarrow \frac{2^n}{1^n} = \frac{0,02}{0,005} \Rightarrow 2^n = 4 \Rightarrow n = 2$; $\frac{(1)}{(3)} \Rightarrow \frac{0,1^m}{0,05^m} = \frac{0,005}{0,0025} \Rightarrow 2^m = 3 \Rightarrow m = 1$.

Vậy phản ứng trên có bậc một đối với A, bậc 2 đối với B và có bậc tổng quát là $1 + 2 = 3$.

Từ (1) $\Rightarrow k = \frac{0,005}{0,1^1 \cdot 1^2} = 0,05 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{giờ}^{-1}$

3.3.2.4. Phương pháp dư (hay phương pháp cô lập)

Theo phương pháp này để xác định bậc phản ứng của một chất (chất A chẳng hạn) thì ta lấy các chất khác với nồng độ rất lớn (dư) so với chất A. Vậy nồng độ các chất phản ứng khác (khác chất A) xem như không đổi tại thời điểm t, nên trong biểu thức của định luật tác dụng khối lượng sẽ không có mặt các chất phản ứng khác, mà chỉ có mặt chất A. Từ đó xác định bậc phản ứng của A bằng một trong những phương pháp khác (như ở trên chẳng hạn). Tương tự cũng làm như vậy lần lượt với các chất phản ứng khác.

3.3.2.5. Phương pháp chu kỳ bán hủy

Theo phương pháp này ta phải lấy các chất phản ứng với nồng độ đầu bằng nhau. Từ các công thức của chu kỳ bán huỷ :

- Bậc không : $\tau = \frac{a}{2k}$. Chu kỳ bán huỷ tỷ lệ thuận với nồng độ đầu của chất phản ứng.
- Bậc 1 : $\tau = \frac{\ln 2}{k}$. Chu kỳ bán huỷ là hằng số đối với nồng độ đầu của chất phản ứng.
- Bậc 2 : $\tau = \frac{1}{ka}$. Chu kỳ bán huỷ tỷ lệ nghịch đối với nồng độ đầu của chất phản ứng.
- Bậc 3 : $\tau = \frac{3}{2ka^2}$. Chu kỳ bán huỷ tỷ lệ nghịch đối với bình phương nồng độ đầu.

Vì vậy nếu ta theo dõi các chu kỳ bán huỷ (thời gian để phân huỷ ½ lượng chất phản ứng) theo sự thay đổi nồng độ đầu của chất phản ứng, nếu thấy chu kỳ bán huỷ tỷ lệ thuận với nồng độ đầu của chất phản ứng, ta kết luận phản ứng đó có bậc không đối với chất phản ứng đó, còn nếu chu kỳ bán huỷ là một hằng số khi ta thay đổi nồng độ đầu của chất phản ứng, thì phản ứng ấy có bậc một,...

3.4. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG :

3.4.1. Quy tắc Van't Hoff

Ở khoảng nhiệt độ không cao, Van't Hoff khi khảo sát thực nghiệm đã khái quát : thông thường cứ tăng lên 10°C thì tốc độ phản ứng tăng từ 2 đến 4 lần. Số lần tăng tốc độ cứ tăng mỗi 10°C gọi là hệ số nhiệt γ tức là : $\gamma = \frac{v_{T+10}}{v_T}$

Khi ở T_d phản ứng có vận tốc v_d

Khi tăng lên 10°C ($T_1 = T_d + 10$) thì $v_1 = v_d \cdot \gamma$

Khi tăng lên 20°C ($T_2 = T_d + 20$) thì $v_2 = v_1 \cdot \gamma = v_d \cdot \gamma^2$

Khi tăng lên T_c [$T_c = T_d + (T_c - T_d)$] thì $v_c = v_d \cdot \gamma^{\frac{(T_c - T_d)}{10}}$

Ví dụ : Nếu phản ứng ở 0°C có vận tốc v thì ở 100°C tốc độ phản ứng tăng lên bao nhiêu lần, nếu hệ số nhiệt độ $\gamma = 3$?

Giải : Từ công thức : $v_c = v_d \cdot \gamma^{\frac{(T_c - T_d)}{10}}$. Thế số vào $v_{100C} = v \cdot 3^{\frac{100-0}{10}} = 3^{10} = 59049 v$.

Vậy khi $\gamma = 3$, từ 0°C tăng lên 100°C vận tốc tăng lên 59049 lần.

3.4.2. Phương trình Arrhenius :

Phương trình Van't Hoff chỉ là phương trình gần đúng. Khi phản ứng thực hiện ở nhiệt độ cao thì biểu thức của Van't Hoff không còn dùng được.

Những nghiên cứu của Arrhenius về các phản ứng đã đưa ra phương trình thực nghiệm biểu diễn mối quan hệ giữa hằng số vận tốc k và nhiệt độ T : $\ln k = -\frac{B}{T} + C$ (1)

Với B và C là các hằng số chỉ phụ thuộc vào bản chất chất phản ứng ($B > 0$)

(1) có thể viết thành : $k = A e^{-\frac{B}{T}}$. Với $A = e^C$. Hoặc viết lại $k = \frac{A}{e^{B/T}}$

Ta thấy T nằm ở phần số mũ nên một sự biến đổi nhỏ của T cũng dẫn đến biến đổi lớn về k - tức tốc độ.

Liên hệ với phần năng lượng hoạt hoá E_a (chúng ta sắp nghiên cứu), người ta nhận thấy

$B = \frac{E_a}{R}$. Vì vậy phương trình Arrhenius thường được viết : $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$.

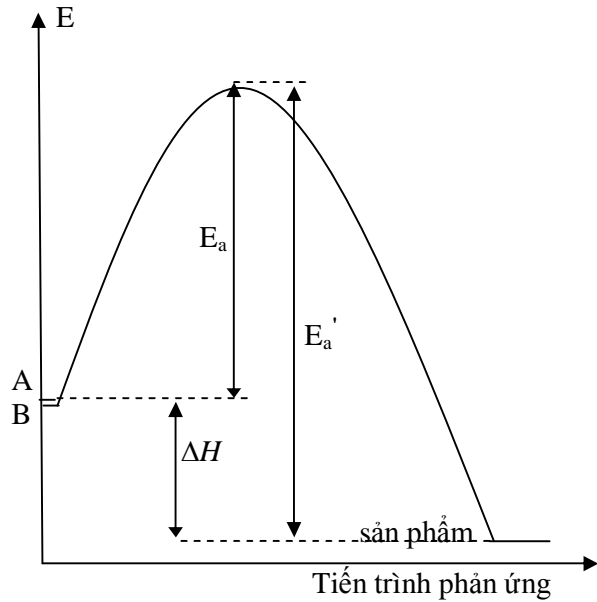
Với R là hằng số - nó bằng với hằng số khí lý tưởng

Đây là biểu thức thực nghiệm (nhờ thực nghiệm tìm được), nên người ta gọi E_a là năng lượng hoạt hoá thực nghiệm

3.4.3. Năng lượng hoạt hóa :

Chúng ta đã biết các chất phản ứng muốn tạo thành sản phẩm thì phải va chạm nhau và ta cũng đã biết không phải bất cứ va chạm nào cũng có hiệu quả để dẫn đến tạo thành sản phẩm.

Vậy thì va chạm nào có hiệu quả, va chạm nào không ? Ta biết bất cứ nguyên tử, phân tử hay ion nào cũng có các electron xung quanh. Vì vậy các chất phản ứng muốn chuyển hóa thành sản phẩm - thì phải có sự phân bố lại các electron ngoài cùng - muốn vậy các phân tử đó phải xâm nhập vào nhau đến một mức độ nào đó - muốn thế điều đầu tiên là các phân tử đó phải thắng được lực đẩy của các electron ngoài cùng của các phân tử - lực đẩy này như một hàng rào để ngăn chặn sự xâm nhập - gọi là *hàng rào thế năng*, những phân tử bình thường thì không đủ năng lượng để vượt qua được hàng rào thế năng, chỉ những phân tử nào có năng lượng cao hơn (các phân tử bình thường), đủ để thắng lực đẩy - những phân tử đó gọi là những *phần tử hoạt động* và mức chênh lệch năng lượng mà các phân tử hoạt động có được so với các phân tử khác - gọi là *năng lượng hoạt hóa* E_a . Chính những va chạm do các phân tử hoạt động gây ra là va chạm có hiệu quả. Thế thì năng lượng hoạt hóa E_a này đã có sẵn trong các phân tử đó không ? Năng lượng hoạt hóa có từ đâu, để làm gì ? E_a không thể có sẵn (trong các phân tử được), nó có được từ việc cung cấp năng lượng nhờ môi trường ngoài (như chiếu sáng, đun nóng, ...), các phân tử bình thường khi nhận năng lượng này sẽ phá vỡ một phần liên kết cũ. Như vậy khi tăng nhiệt độ vận tốc phản ứng tăng không phải do sự tăng số va chạm giữa các phân tử mà chính là do sự tăng số va chạm có hiệu quả.



- E_a : năng lượng hoạt hoá phản ứng thuận.
- E_a' : năng lượng hoạt hoá phản ứng nghịch
- ΔH : hiệu ứng nhiệt của phản ứng

Chính năng lượng hoạt hoá E_a giúp chúng ta hiểu tại sao có những phản ứng rất thuận lợi về mặt nhiệt động ($\Delta G < 0$) lại không xảy ra ở điều kiện bình thường (khi tiếp xúc nhau). Ta có thể hiểu được tại sao giấy, gỗ, xăng, dầu với O_2 thì $\Delta G < 0$, nhưng vì trong chúng chưa có phân tử nào có đủ năng lượng tối thiểu so với E_a , nên phải cần một nhiệt độ tối thiểu nào đó để giúp nó vượt qua hàng rào thế.

3.5. THUYẾT VA CHẠM HOẠT ĐỘNG VÀ THUYẾT PHỨC CHẤT HOẠT ĐỘNG

3.5.1. Thuyết va chạm hoạt động :

Thuyết này xem những phân tử chất phản ứng như những hạt có bán kính xác định. Khi các hạt chuyển động nó có một động năng $E_d^i = \frac{m_i v_i^2}{2}$. Khi 2 hạt A và B va chạm vào nhau

thì năng lượng chung :
$$E = E_d^A + E_d^B = \frac{m_A v_A^2}{2} + \frac{m_B v_B^2}{2}$$

Tại lúc va chạm, động năng E chuyển thành thế năng. Có thể có 2 cách chuyển hóa tiếp theo của thế năng. (1) Nếu thế năng chuyển ngược lại thành năng lượng của chuyển động tịnh tiến thì các hạt bay theo chiều ngược lại - va chạm như thế gọi là va chạm đàn hồi. (2) Nếu

năng lượng E đó lớn hơn (hay tối thiểu bằng) năng lượng hoạt hóa E_a của phản ứng thì sự va chạm sẽ dẫn đến sự tiến triển của phản ứng.

Để cho sự va chạm là có hiệu quả $E \geq E_a$ thì các phân tử phải có năng lượng chênh lệch so với các phân tử bình thường, như đã nói ở trên - là các phân tử hoạt động - Số phân tử bình thường Z, số phân tử hoạt động Z^* được tính toán :

$$\frac{Z^*}{Z} = e^{-E_a/RT} \quad \text{hay} \quad Z^* = Ze^{-E_a/RT}$$

Nhớ lại phương trình thực nghiệm của Arrhenius : $\ln k = -\frac{B}{T} + C$ hay $k = Ae^{-B/T}$

Liên hệ phương trình này với thuyết va chạm hoạt động - là những va chạm của các phân tử hoạt động - Các phân tử khi va chạm có tổng năng lượng $E \geq E_a$.

Kết hợp 2 phương trình này ta có : $k = Ae^{-E_a/RT}$

Sự trùng hợp của dạng phương trình rút ra từ lý thuyết - thuyết va chạm hoạt động với dạng phương trình Arrhenius - rút ra từ thực nghiệm là một thành tựu của thuyết va chạm hoạt động.

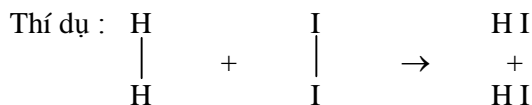
Nhưng thuyết này có một số hạn chế :

- Chưa quan tâm đến vị trí va chạm của phân tử.
- Chưa chú ý đến việc đứt và ráp các liên kết, nó còn phụ thuộc vào dạng phân bố.

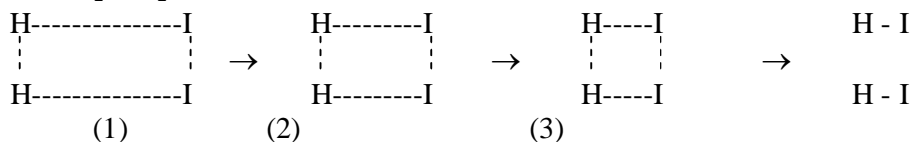
Chính những thiếu sót này của thuyết va chạm hoạt động đã tạo tiền đề cho sự ra đời cho thuyết trạng thái chuyển tiếp, là thuyết đã chú ý đến chi tiết hơn trong lúc va chạm giữa các phân tử.

3.5.2. Thuyết trạng thái chuyển tiếp (phức chất hoạt động)

Khi nhận năng lượng từ môi trường ngoài, các phân tử trở nên hoạt động hơn - vì vậy kém bền hơn. Khi đó nếu các phân tử này va chạm vào nhau và nếu ngay liền khi ấy, các electron ngoài cùng được phân bố lại, liên kết mới được hình thành, sản phẩm mới được tạo ra và năng lượng được giải phóng (do tạo liên kết mới). Nhưng không phải ngay khi va chạm thì liên kết cũ bị đứt ra và liên kết mới được hình thành một cách đột ngột mà khoảng cách giữa các nguyên tử (trong phân tử cũ và trong phân tử mới sắp hình thành) biến đổi một cách liên tục - người ta gọi trạng thái này là trạng thái chuyển tiếp (hoặc phức chất hoạt động) - nó không phải là một chất hóa học thực sự, chỉ là một trạng thái trung gian của trạng thái đầu và trạng thái cuối



Lúc đầu 2 phân tử H_2 và I_2 ở xa nhau (đối với kích thước nguyên tử) khoảng cách giữa H và I rất lớn so với khoảng cách giữa H và H hoặc I và I. Khi các phân tử này nhận năng lượng, thì liên kết H - H và I - I bị đứt một phần làm cho khoảng cách H - H và I - I đã có xa hơn ra và khi 2 phân tử tiến lại gần theo đường nối tâm nguyên tử H với nguyên tử I theo khoảng cách giữa H và I từ ∞ tiến dần đến khoảng cách d bằng khoảng cách trong phân tử H - I. Lúc ấy phân tử H_2 và I_2 mất dần cá tính và dần dần hình thành nên H-I



(1), (2), (3) : trạng thái dần chuyển tiếp.

3.6. ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT XÚC TÁC ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG :

Xúc tác được mệnh danh là cây đũa thần trong hoá học - chính xác hơn trong công nghệ hóa học. Nhờ nó, người ta sẽ đạt được sản phẩm mong đợi một cách kinh tế.

Nhưng khoa học về xúc tác ra đời muộn màng nên đến hiện nay xúc tác đang còn là vấn đề nghiên cứu.

3.6.1. Khái niệm và đặc điểm của xúc tác :

Khi đun $KMnO_4$, thuốc tím sẽ phân hủy chậm, nhưng khi cho thêm vào một ít MnO_2 thì phản ứng sẽ xảy ra nhanh chóng. Lượng MnO_2 cho vào đó không khác với MnO_2 sinh ra từ phản ứng kể cả về lượng và chất - MnO_2 gọi là chất xúc tác.

Chất xúc tác là chất khi thêm vào hệ nó làm thay đổi tốc độ phản ứng mà cuối quá trình nó vẫn được giữ nguyên về lượng và chất.

Đứng về góc độ ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng có thể chia chất xúc tác ra làm 2 loại : chất xúc tác thuận (dương) : làm tăng tốc độ phản ứng và chất xúc tác nghịch (âm, chất ức chế) : làm vận tốc phản ứng giảm.

Đứng về góc độ pha, người ta chia chất xúc tác ra làm 2 loại : xúc tác đồng thể và xúc tác dị thể.

Xúc tác được gọi là *đồng thể khi chất xúc tác cùng pha* với chất phản ứng.

Xúc tác được gọi là *dị thể khi chất xúc tác khác pha* với chất phản ứng.

Do việc tác động của chất xúc tác vào hệ đồng thể và dị thể khác nhau nên cơ chế của việc xúc tác đồng thể và dị thể cũng khác nhau.

Đặc điểm : Dù là đồng thể hay dị thể, chất xúc tác có những đặc điểm :

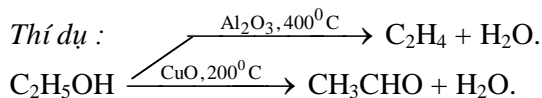
a) *Không làm thay đổi những đặc trưng nhiệt động.*

Nói đến nhiệt động thì chỉ đề ý đến trạng thái đầu và trạng thái cuối mà không xét đến quá trình. Mà ta thấy ngay từ định nghĩa của chất xúc tác : từ trạng thái đầu sang trạng thái cuối chất xúc tác không đổi. Vậy thì chất xúc tác không làm thay đổi đến tính cách nhiệt động - tức không gây ảnh hưởng đến ΔG . Vậy thì :

- Khi một phản ứng không thể xảy ra về mặt nhiệt động ($\Delta G > 0$) thì dù có hay không có chất xúc tác cũng không thể làm cho phản ứng xảy ra được. Nói nôm na, khi ta tính được một phản ứng (dự kiến) có $\Delta G < 0$ thì lúc ấy mới tìm kiếm chất xúc tác để thúc đẩy cho phản ứng diễn ra nhanh hay chậm hơn theo ý người sử dụng.

- Và cũng vậy khi một phản ứng cân bằng ($\Delta G = 0$) thì chất xúc tác không làm dịch chuyển cân bằng - nghĩa là không thể tạo ra sản phẩm nhiều hay ít hơn mà cân bằng đã chỉ, chất xúc tác chỉ thúc đẩy phản ứng nhanh (hay chậm) đạt đến cân bằng, nghĩa là khi phản ứng là cân bằng thì chất xúc tác là tăng (hay giảm) vận tốc phản ứng thuận thì cũng làm tăng (hay giảm) vận tốc phản ứng nghịch.

b. *Chất xúc tác có tính chọn lọc* : nghĩa là nếu một chất có thể cho nhiều sản phẩm thì với xúc tác thích hợp, người ta có thể hướng phản ứng đến sản phẩm mong đợi :

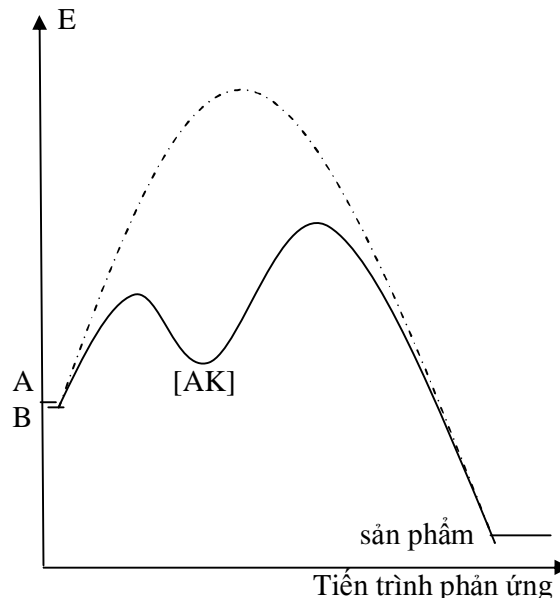


3.6.2. Cơ chế xúc tác :

Với xúc tác đồng thể do chất xúc tác cùng pha với chất phản ứng, phản ứng xảy ra trong không gian 3 chiều, còn trong xúc tác dị thể do chất xúc tác khác pha với chất phản ứng nên phản ứng chỉ xảy ra trong 2 chiều nên cơ chế của nó khác nhau.

3.6.2.1. Xúc tác đồng thể :

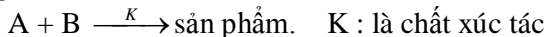
Sở dĩ chất xúc tác làm thay đổi tốc độ phản ứng vì khi có chất xúc tác tham gia nó làm cho năng lượng hoạt hóa của phản ứng giảm. Ta đã biết tính chất quan trọng của năng lượng hoạt hóa E_a đến vận tốc phản ứng qua phương trình: $k = Ae^{-E_a/RT}$. E_a nằm ở phần lũy thừa vì vậy việc thay đổi E_a dù nhỏ cũng làm thay đổi nhiều đến k - dẫn đến vận tốc v của phản ứng thay đổi nhiều



— : có xúc tác

- - - : không có xúc tác

Chất xúc tác đã dự phần như thế nào trong việc giảm E_a ? Người ta cho rằng chính chất xúc tác đã tham gia vào phản ứng và biến phản ứng thành nhiều giai đoạn hơn và trong mỗi giai đoạn nó sẽ có E_a nhỏ hơn, như muốn qua một ngọn núi quá dốc, người ta phải qua những đường đèo zic zắc.



Người ta cho rằng : $A + K \rightarrow [AK]$. Sau đó : $[AK] + B \rightarrow \text{sản phẩm} + K$

Vì vậy vận tốc của phản ứng phụ thuộc vào nồng độ chất xúc tác.

3.6.2.2. Xúc tác dị thể :

Do tính chất đặc thù của xúc tác dị thể : phản ứng chỉ xảy ra trên không gian 2 chiều - trên bề mặt chất xúc tác. Như vậy vận tốc phản ứng phải tỷ lệ với diện tích bề mặt của chất xúc tác. Và muốn phản ứng diễn ra nhiều (trên bề mặt chất xúc tác) thì nồng độ trên bề mặt chất xúc tác phải cao. Muốn vậy chất xúc tác phải có khả năng hấp phụ tốt và người ta cho rằng cơ chế của chất xúc tác xảy ra theo 5 giai đoạn :

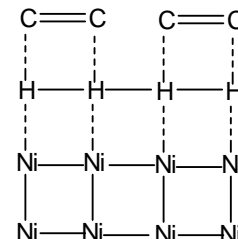
- Giai đoạn 1: Khuyếch tán chất phản ứng đến miền xúc tác
- Giai đoạn 2: Hấp phụ, chất xúc tác hấp phụ các chất phản ứng.
- Giai đoạn 3: Các chất phản ứng phản ứng trên bề mặt chất xúc tác.
- Giai đoạn 4: Giải hấp : sản phẩm thoát khỏi sự hấp phụ của chất xúc tác.
- Giai đoạn 5: Đưa sản phẩm ra khỏi miền xúc tác.

Chúng ta thấy trong 5 giai đoạn thì có đến 4 giai đoạn phụ thuộc sự hấp phụ, chỉ có giai đoạn 3 là không phải hấp phụ nhưng đó chính là giai đoạn chậm nhất - vì vậy người ta cho rằng đặc điểm của xúc tác dị thể chính là sự hấp phụ.

Sự hấp phụ có hấp phụ lý học và hấp phụ hóa học.

Hấp phụ lý học là do các nguyên tử xúc tác nằm trên bề mặt chỉ có lực liên kết giữa các nguyên tử đó với các nguyên tử trong lòng tinh thể của chất xúc tác, vì vậy các nguyên tử trên bề mặt này “thiếu lực” làm cho các nguyên tử bề mặt sẽ có lực hút với các chất phản ứng - sự hấp phụ này để giải thích cơ chế xúc tác ở nhiệt độ thấp.

Quan trọng hơn là sự *hấp phụ hóa học*, người ta cho rằng các nguyên tử trên bề mặt do chỉ tạo liên kết với các nguyên tử bên trong nên phía ngoài còn có những orbital nguyên tử (AO) trống vì vậy khi chất phản ứng tiến đến, như H_2 chẳng hạn, làm các AO trống của chất xúc tác Ni phủ với các AO 1s của H tạo *một phần liên kết với H và làm yếu đi liên kết H -H*. Khi các phân tử anken $C=C$ tiến đến thì dễ tạo liên kết với anken và H_2 . Như vậy dĩ nhiên liên kết Ni-H cũng không mạnh lắm để dễ đứt. Sự hấp phụ hóa học này không bị ảnh hưởng khi nhiệt độ cao, nó khác với sự hấp phụ vật lý khi nhiệt độ cao sự hấp phụ sẽ giảm.



3.7. PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN :

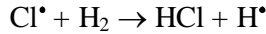
Phản ứng dây chuyền là phản ứng trong đó có sự tham gia của các gốc tự do. Đặc trưng đối với phản ứng dây chuyền là sự lặp lại tuần hoàn một trình tự nhất định của một giai đoạn cơ bản.

Dưới tác động của môi trường ngoài, chất phản ứng nào đó bị biến thành chất có hoạt tính cao (có năng lượng cao) gọi là trung tâm hoạt động (hoặc tiểu phân hoạt động) - đó là các nguyên tử, ion hoặc gốc có các electron độc thân.

Các trung tâm hoạt động sau khi được hình thành do có năng lượng cao nên khi va chạm với phân tử khác sẽ tạo thành chất khác (có thể là sản phẩm) đồng thời sản sinh ra trung tâm hoạt động mới. Các trung tâm hoạt động mới lại tương tác với phân tử khác... và cứ thế dây chuyền tiếp diễn. Chính trung tâm hoạt động là nơi tạo ra các chuỗi chuyển hóa các chất liên tiếp.

Thí dụ như khi chiếu sáng bình chứa H₂ và Cl₂. H₂ và Cl₂ khi hấp thụ lượng tử năng lượng $\epsilon = h\nu$, các phân tử bị kích thích, khi năng lượng đủ lớn, phân tử Cl₂ sẽ bị cắt tạo thành 2 nguyên tử Cl[•] : $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\bullet}$ Giai đoạn này gọi là khơi mào phản ứng .

Các nguyên tử Cl[•] vừa tạo thành có năng lượng cao rất không bền khi va chạm với H₂ thì :



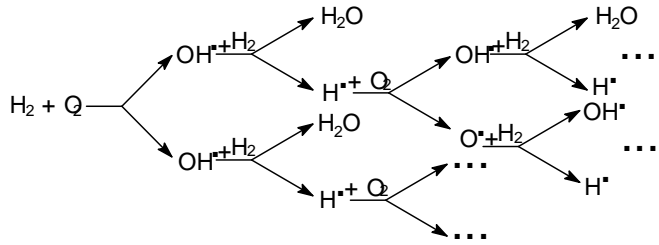
Lại đến lượt H[•] khi gặp phân tử Cl₂ khác : $H^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow HCl + H^{\bullet}$

Và như vậy phản ứng cứ tiếp diễn. Mỗi giai đoạn gọi là mỗi mắt xích - số mắt xích có thể đạt đến 100.000

Dây chuyền có thể bị đứt khi trung tâm hoạt động va chạm vào thành bình, tạp chất hoặc hai trung tâm hoạt động va chạm vào nhau.

Các phản ứng xảy ra theo cơ chế như trên, gọi là *phản ứng dây chuyền không phân nhánh* - chỉ có một mạch, tức là một tiểu phân hoạt động này mất đi chỉ tạo được một trung tâm hoạt động mới. Loại phản ứng này có thể phân thành 3 giai đoạn : *giai đoạn khơi mào*, khi mới sinh ra có tốc độ cao, đến giai đoạn 2 gọi là *giai đoạn phát triển* thì tốc độ phản ứng không đổi và khi đến giai đoạn cuối cùng - *giai đoạn tắt mạch* thì có tốc độ chậm lại.

Ngoài ra còn có phản ứng *dây chuyền phân nhánh*, là loại phản ứng dây chuyền mà từ một trung tâm hoạt động, phản ứng sẽ cho 2, 3 trung tâm hoạt động khác, mỗi trung tâm tạo dây chuyền mới cùng với các trung tâm hoạt động mới, nhờ vậy các trung tâm sẽ tăng lên rất nhanh, nó phát triển theo cấp số nhân, nên loại phản ứng dây chuyền phân nhánh này nếu không kiểm soát được thường gây ra hiện tượng nổ. Phản ứng phân rã hạt nhân, phản ứng crackinh dầu mỏ, phản ứng trùng hợp là loại phản ứng dây chuyền phân nhánh, phản ứng giữa hidro và oxi (theo tỉ lệ 2 : 1) khi đun nóng cũng vậy (như hình bên)



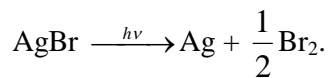
Đặc điểm của phản ứng dây chuyền :

- Tốc độ của phản ứng phụ thuộc nhiều vào độ dài mạch - độ dài mạch biến động rất nhiều phụ thuộc vào từng phản ứng - nó phụ thuộc vào số mạch sinh ra và mất đi trong cùng khoảng thời gian.
- Tốc độ của phản ứng dây chuyền còn phụ thuộc vào hình dạng, chất liệu, đường kính bình phản ứng - do yếu tố độ dài mạch gây ra - bình càng nhỏ xác suất làm mất trung tâm hoạt động càng lớn, mạch càng ngắn lại, vận tốc giảm.
- Còn phụ thuộc vào chất lạ (tạp chất), dù với dấu vết, nó có khả năng "hút" các trung tâm hoạt động, lúc ấy mạch ngắn lại tức vận tốc giảm, thậm chí ngừng phản ứng.
- Những phản ứng dây chuyền có vận tốc cao còn phụ thuộc vào áp suất nữa. Với mỗi loại phản ứng có một áp suất nhất định để gây nổ.

3.8. PHẢN ỨNG QUANG HÓA :

Phản ứng quang hóa là phản ứng hóa học xảy ra dưới tác dụng của ánh sáng.

Ví dụ kinh điển của loại phản ứng này là phản ứng quang hợp, phản ứng về chụp ảnh: trong đó có sự phân huỷ AgBr. Khi có chùm tia sáng chiếu đến, Br⁻ hấp thụ năng lượng tia sáng này : $\epsilon = h\nu$. Nhờ năng lượng của ánh sáng này, electron từ Br⁻ sẽ được chuyển đến Ag⁺.



Các phản ứng này tuân theo các định luật quang hoá sau :

a) *Định luật Grothus - Draper :* Chỉ những bức xạ nào bị hấp thụ bởi hệ mới có thể xảy ra phản ứng quang hoá.

Định luật này chỉ rõ nguyên nhân gây ra phản ứng quang hoá chính là các bức xạ, nhưng sự hấp thụ có tính chọn lọc chứ không phải là bất kỳ bức xạ nào (thường các bức xạ ở vùng khả kiến đến vùng tử ngoại tức các bức xạ có bước sóng λ trong khoảng từ 4000 Å đến 7000 Å). Ta cũng thấy khi hấp thụ bức xạ thì có thể xảy ra phản ứng chứ chưa chắc phải xảy ra vì có thể phân tử "dùng" năng lượng vào việc phát nhiệt hay dao động chẳng hạn.

b) Định luật Lambert - Beer : Xác suất hấp thụ của hệ tỉ lệ thuận với nồng độ các phân tử hấp thụ.

Định luật này thường được biểu diễn bằng phương trình sau : $\frac{dI}{I} = -k.C.dl$.

Với : I là cường độ ánh sáng có bước sóng xác định ; dI là biến thiên cường độ ánh sáng khi nó đi qua lớp mỏng chất có độ dày dl và nồng độ C có số phân tử n ; k là hệ số tỉ lệ phụ thuộc vào bước sóng, bản chất chất hấp thụ và nhiệt độ.

Lấy tích phân 2 vế phương trình trên : $\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\int_0^l k.C.dl$. Ta được : $\ln \frac{I}{I_0} = -k.C.l$. Hay : $I = I_0 e^{-kCl}$. Với I_0 và I lần lượt là cường độ ánh sáng trước khi đi qua lớp hấp thụ ($l = 0$) và sau khi đi qua lớp hấp thụ có bề dày l.

Hay năng lượng bị hấp thụ E : $E = I_0 - I = I_0(1 - e^{-k.C.l})$.

c) Định luật đơng lượng quang hoá của Einstein : Dưới tác dụng của ánh sáng, mỗi phân tử phản ứng hấp thụ một lượng tử bức xạ đã gây ra phản ứng.

Như vậy mỗi phân tử hấp thụ một năng lượng ε : $\varepsilon = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$.

Với h là hằng số Planck ; ν là tần số của bức xạ có bước sóng λ ; c là vận tốc ánh sáng. Khi bước sóng càng ngắn thì lượng tử năng lượng càng lớn, thì phạm vi phản ứng gây nên bởi ánh sáng càng rộng.

Theo định luật Einstein thì một lượng tử được hấp thụ gây nên sự chuyển hóa của một phân tử. Nhưng thông thường người ta nhận thấy số phân tử phản ứng trong phản ứng quang hoá không bằng số lượng tử bị hấp thụ. Vì vậy người ta đưa ra khái niệm Hiệu suất lượng tử

γ . Với $\gamma = \frac{n_p}{n_a}$. Trong đó : n_p là số phân tử của chất đã phản ứng và n_a là số lượng tử ánh sáng đã hấp thụ. Có những phản ứng có $\gamma = 1$, cũng có những phản ứng có $\gamma < 1$ và có những phản ứng có $\gamma > 1$, còn có $\gamma \gg 1$.

Tại sao $\gamma < 1$? Do các phân tử khi hấp thụ lượng tử biến một phần thành năng lượng khác mà không tạo phản ứng như chuyển năng lượng sang phân tử khác hay chuyển hoá thành nhiệt năng. Nhưng tại sao $\gamma > 1$, lại còn $\gamma \gg 1$? Do khi ban đầu các phản ứng khơi mào xảy ra ứng với hiệu suất lượng tử $\gamma = 1$, nhưng sau đó các trung tâm hoạt động sinh ra từ các phản ứng khơi mào này lại là nhân tố cho các phản ứng ở giai đoạn phát triển tức là phản ứng thứ cấp diễn tiến mà không cần nhận năng lượng nữa như phản ứng dây chuyền đã nói ở trên.

Vậy ánh sáng không phải là chất xúc tác mà chính ánh sáng là tác nhân đã gây ra trung tâm hoạt động.

Phản ứng quang hợp : Chức năng quan trọng, có lẽ là quan trọng nhất của ánh sáng là vai trò của nó trong phản ứng quang hợp, nó cùng với clorophyl, một chất phức tạp của magie có trong chất màu xanh của thực vật là tác nhân gây ra phản ứng này - là phản ứng giữa cacbonic và nước, có thể viết thành sơ đồ : $CO_2 + H_2O + h.\nu \xrightarrow{\text{clorophyl}} \frac{1}{n}(CH_2O)_n + O_2$.

Từ năng lượng của phản ứng này cho từng loại sản phẩm (glucose, xenluloze,...), tính toán được rằng để cho phản ứng xảy ra cần phải có bức xạ trong vùng tử ngoại ngắn ($< 2300 \text{ Å}$).

Bức xạ loại này không có trong vùng khả kiến, vì vậy người ta cho rằng clorophyl có tác dụng như chất cảm quang - chính nó hấp thụ ánh sáng và tạo điều kiện cho quá trình quang hợp.

BÀI TẬP

- 1) Xét phản ứng trong dung dịch : $S_2O_8^{2-} + 2 I^- \rightarrow 2 SO_4^{2-} + I_2$. Nếu tăng nồng độ của $S_2O_8^{2-}$ lên gấp 3 lần thì vận tốc của phản ứng tăng gấp 3 (nồng độ I^- không đổi). Nếu tăng $[I^-]$ lên gấp đôi và giữ nguyên $[S_2O_8^{2-}]$ thì vận tốc phản ứng tăng gấp đôi. Viết biểu thức vận tốc theo định luật tác dụng khối lượng và cho biết bậc phản ứng.
- 2) Xét phản ứng đơn giản : $A + B \rightarrow C$. Tìm giá trị của hằng số vận tốc, biết $[A]$ và $[B]$ lần lượt là 0,05 mol/l và 0,01 mol/l. Vận tốc của phản ứng đó bằng $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{ph}^{-1}$
- 3) Tốc độ của phản ứng đơn giản : $2A + B \rightarrow C$ thay đổi bao nhiêu lần khi tăng nồng độ chất A lên 2 lần và nồng độ chất B giảm xuống 2 lần ?
- 4) Cho phản ứng đơn giản : $A + 2B \rightarrow C$. Nồng độ ban đầu của các chất : $[A]_0 = 0,03 \text{ mol/l}$; $[B]_0 = 0,06 \text{ mol/l}$. Hằng số vận tốc phản ứng $k = 0,4$. Tìm vận tốc ban đầu và vận tốc của phản ứng sau một thời gian khi nồng độ chất A giảm đi 0,01 mol/l.
- 5) N_2O_5 dễ phân huỷ theo phản ứng sau : $2N_2O_5 (k) \rightarrow 4 NO_2 (k) + O_2 (k)$. Phản ứng là bậc một với hằng số vận tốc $k = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.
 - a) Tính chu kỳ bán huỷ của phản ứng.
 - b) Áp suất ban đầu của $N_2O_5 (k)$ là 500 mmHg. Tính áp suất của hệ sau 10 phút.
- 6) Xét phản ứng đơn giản : $2NO (k) + O_2(k) \rightarrow 2NO_2 (k)$. Vận tốc thay đổi như thế nào nếu
 - a) Tăng áp suất của hệ lên 3 lần.
 - b) Giảm thể tích hệ xuống 3 lần.
 - c) Tăng nồng độ NO lên 3 lần.
- 7) Xét phản ứng xảy ra trong dung dịch : $C_2H_5Br + KOH \rightarrow C_2H_5OH + KBr$. Nồng độ ban đầu của KOH là 0,07N. Sau 30 phút lấy ra 10 ml dung dịch hỗn hợp phản ứng thì thấy nó pư vừa đủ với 12,84 ml dd HCl 0,05N. Tính vận tốc trung bình của phản ứng trong khoảng thời gian trên.
- 8) Trong dung môi CCl_4 , ở $25^\circ C$, nghiên cứu phản ứng : $C_2H_4 + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2$ bằng cách cho tiến hành phản ứng ở các nồng độ bằng nhau của C_2H_4 và Br_2 và theo dõi thời gian để phân huỷ một nửa lượng $Br_2 (\tau)$, được các kết quả sau :

$[Br_2]_{\text{ban đầu}}$	0,05	0,01	0,03	0,0075	0,02
$\tau (s)$	117000	590000	196000	785000	295000

Xác định bậc phản ứng và hằng số tốc độ phản ứng.

- 9) Xét phản ứng : $A + B \rightarrow C$ có các kết quả với những nồng độ đầu sau :

Lần thí nghiệm	$[A]_0$	$[B]_0$	$10^{-3} v_0$
1	0,1	0,1	2
2	0,2	0,2	8
3	0,1	0,2	8

Xác định bậc phản ứng riêng và tính k.

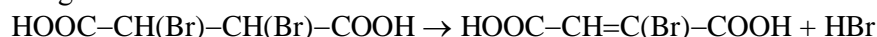
- 10) Xét phản ứng bậc nhất : $A \rightarrow B + C$ Ở $500^\circ C$, chu kỳ bán huỷ của phản ứng là 1000 giây
 - a) Tính hằng số vận tốc k ở $500^\circ C$.
 - b) Tính k ở $520^\circ C$ nếu năng lượng hoạt hoá của phản ứng là $E_a = 83,6 \text{ kJ}$.
- 11) Xét phản ứng xà phòng hoá axetat métyl biết nồng độ đầu các chất bằng nhau và có bảng kết quả sau :

t (phút)	3	4	5	8	10	15	25
% xà phòng hoá	26	31,7	36,6	48,1	53,6	63,7	74,6

- a) Xác định bậc phản ứng.
 - b) Tính k và chu kỳ bán huỷ.
- 12) Một chất phóng xạ có chu kỳ bán huỷ là 30 năm. Hỏi cần một thời gian bao lâu để 99 % số nguyên tử của nó bị phân huỷ.

13) Phản ứng bậc một : $(\text{CH}_3)_2\text{O} (\text{k}) \rightarrow \text{CH}_4 (\text{k}) + \text{CO} (\text{k}) + \text{H}_2 (\text{k})$. Ở một nhiệt độ xác định, lượng eter có áp suất ban đầu là 300 mmHg. Sau 10 s, áp suất của hỗn hợp là 308,1 mmHg. Hỏi sau bao lâu thì áp suất của hỗn hợp là 608,1 mmHg ?

14) Khi đun nóng dung dịch acid dibromsuccinic bị phân huỷ thành acid brommaleic và HBr theo phương trình :



Sau t phút, chuẩn độ một lượng xác định dung dịch mất $n \cdot 10^{-6}$ ml kiềm.

(phút)	0	214	380
$n \cdot 10^{-6}$ ml	12,11	12,45	12,68

a) Tính k

b) Sau bao lâu thì 1/3 acid dibromsuccinic bị phân huỷ ?

15) Ở 150°C một phản ứng kết thúc trong 16 phút. Tính xem ở 200°C và ở 80°C phản ứng này kết thúc trong bao lâu ? Cho biết hệ số nhiệt độ γ của phản ứng bằng 2,5

16) Xét phản ứng : $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{I}^-$. Biết $k = 5,03 \cdot 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ở 298K và ở 333K có $k = 0,711 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

a) Tính E_a

b) Tính k ở 306K

17) Xét phản ứng : $\text{H}_2 (\text{k}) + \text{Cl}_2 (\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{HCl} (\text{k})$ phản ứng thuận có $E_a = 154,66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; phản ứng nghịch có $E_a = 247,29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng trên.

18) Phản ứng thủy phân $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_3$ trong étanol 80% xảy ra theo bậc nhất, theo bảng sau :

$t^0 (\text{C})$	0	25	35	45
$k (\text{s}^{-1})$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$3,19 \cdot 10^{-4}$	$9,86 \cdot 10^{-4}$	$2,92 \cdot 10^{-3}$

a) Tính E_a bằng phương pháp đồ thị.

b) Tính thừa số A.

19) Ở 10°C một phản ứng kết thúc sau 95 s và ở 20°C sau 60 s. Tính E_a .

20) Khi tăng nhiệt độ của một phản ứng từ 52°C đến 82°C thì tốc độ phản ứng tăng bao nhiêu lần biết phản ứng này có $E_a = 83,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

CHƯƠNG 4

DUNG DỊCH

Thông thường các chất ở dưới dạng hỗn hợp. Nhiều khi dưới dạng hỗn hợp lại có nhiều ứng dụng rộng rãi hơn, như HCl chẳng hạn. Việc biết tính chất của dung dịch quả thật là cần thiết. Vì thế chúng ta sẽ nghiên cứu dung dịch - một trạng thái thông thường của hóa chất.

4.1.KHÁI NIỆM :

4.1.1.Các hệ phân tán :

Hệ phân tán là hệ có ít nhất 2 cấu tử và phân bố đều trong nhau .

Trong đó chất quyết định dạng tồn tại (rắn : r ; lỏng : l ; khí : k) gọi là môi trường phân tán và các chất còn lại gọi là chất phân tán.

Thí dụ : Nước đường thì nước là môi trường phân tán còn đường là chất phân tán.

Khói bụi thì chất phân tán là các chất rắn (các hạt than, hạt bụi) còn môi trường phân tán là không khí

Tùy theo kích cỡ của chất tan người ta có các hệ phân tán :

- Hệ phân tán thô : khi chất phân tán có kích thước lớn hơn 1000 \AA
 - + Nếu chất phân tán là chất rắn : người ta gọi hệ là huyền phù, như nước phù sa
 - + Nếu chất phân tán là chất lỏng : gọi hệ là nhũ tương, ví dụ như sữa
- Hệ phân tán keo : chất phân tán có kích thước trong khoảng từ 10 \AA đến 1000 \AA .
- Hệ phân tán thật (còn gọi là dung dịch thật, gọi tắt là dung dịch) : khi kích thước chất phân tán là kích thước của phân tử : nhỏ hơn 10 \AA .

Vì vậy, dung dịch được định nghĩa : là hệ đồng thể, bền nhiệt động, gồm ít nhất hai cấu tử và thành phần có thể biến thiên liên tục trong những giới hạn xác định.

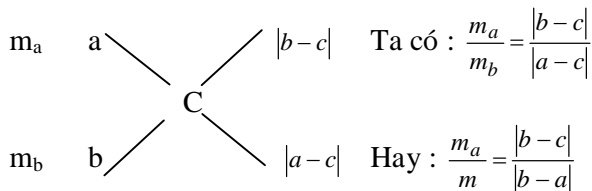
Cấu tử nào có mặt nhiều nhất trong dung dịch gọi là dung môi , còn các cấu tử khác gọi là chất tan. Với dung dịch là chất khí, hoặc rắn trong chất lỏng người ta thường xem chất lỏng là dung môi.

4.1.2.Nồng độ dung dịch : Nồng độ dung dịch là lượng chất tan trong một đơn vị khối lượng hoặc thể tích của dung môi hoặc dung dịch.

Tùy thuộc vào đơn vị biểu diễn ta có các nồng độ thường gặp :

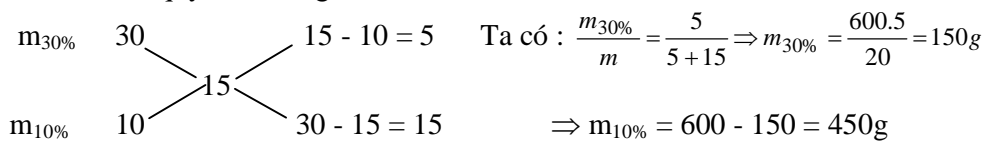
a/ Nồng độ phần trăm : có ký hiệu là % hoặc C%, được định nghĩa là số gam chất tan tan trong 100 gam dung dịch. Từ đó $\Rightarrow C\% = \frac{m_{ct}}{m_{dd}} \cdot 100$; $m_{dd} = m_{dm} + \sum m_{ct}$

Quy tắc đường chéo : thường dùng cho việc pha chế dung dịch theo nồng độ phần trăm và được tính theo khối lượng : Điều chế m gam dung dịch C% từ m_a gam dung dịch a% và m_b gam dung dịch b%.



Thí dụ: Từ dung dịch HCl 10% và HCl 30%. Hãy pha chế 600g dung dịch HCl 15%.

Giải : Theo quy tắc đường chéo :



b/ Nồng độ mol : (ký hiệu : M, C_M) là số mol chất tan tan trong 1 lít dung dịch

Vậy : $C_M = \frac{n}{V(l)}$.

c/ **Nồng độ đương lượng** : (ký hiệu : N, C_N) là số mol đương lượng chất tan tan trong 1 lít dung dịch. Vậy $C_N = \frac{n'}{V(l)}$ (n' : số đương lượng chất tan).

Loại nồng độ này thường được dùng trong hóa phân tích, tiện cho việc chuẩn độ

Từ định luật đương lượng, đã nghiên cứu trong học phần trước : *Một đương lượng chất này tác dụng vừa đủ với một đương lượng chất khác.*

Số đương lượng chất A có trong thể tích V_A là N_AV_A. Số đương lượng chất B có trong thể tích V_B là N_BV_B. Khi hai chất A và B phản ứng vừa đủ thì theo định luật đương lượng, ta có được :

$$N_A V_A = N_B V_B$$

Khi sử dụng nồng độ này ta cần để ý đến mol đương lượng của chất có thể thay đổi phụ thuộc vào từng phản ứng cụ thể.

Thí dụ như trong phản ứng : $H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$ thì H₂SO₄ có mol đương lượng là 98/2 = 49g.mol⁻¹. Còn trong phản ứng $H_2SO_4 + NaOH \rightarrow NaHSO_4 + H_2O$, thì H₂SO₄ lúc này lại có mol đương lượng là 98/1 = 98g.mol⁻¹.

d/ **Nồng độ molan** : (ký hiệu : m, C_m) là số mol chất tan có trong 1000g dung môi. Nồng độ này thường sử dụng trong hóa lý. Vậy $C_m = \frac{1000n_{ct}}{m_{dm}}$

e/ **Nồng độ phần mol** : (N_i) là số mol chất tan (hay dung môi) có trong 1 mol dung dịch.

$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$. Với n_i là số mol từng chất trong dung dịch (N_i < 1 ; $\sum N_i = 1$)

f/ **Mối quan hệ giữa các nồng độ** :

- C% và C_M : Muốn chuyển hóa qua lại giữa hai loại nồng độ này, cần phải biết khối lượng riêng d của dung dịch và khối lượng mol M của chất tan, được chứng minh

Ta có 100g dung dịch có C g chất tan. Vậy 1 lít dung dịch là 1000d gam có $\frac{1000.d.C}{100}$ gam chất tan. Tức là 1 lít dung dịch có 10Cd gam chất tan \Rightarrow Trong 1 lít dung dịch có $\frac{10.C.d}{M}$ mol chất tan. Đây chính là C_M. Vậy : $C_M = \frac{10.C\%.d}{M}$

- C_M và C_N : Gọi n" là hóa trị của chất tan và Đ là mol đương lượng. Từ khái niệm mol đương lượng ta đã có : $\Delta = \frac{M}{n''}$. Lại có $C_M = \frac{n}{V(l)}$ (n : số mol chất tan).

Vậy : $C_M = \frac{m/M}{V} = \frac{m}{M.V}$. Thế $M = \Delta.n'' \Rightarrow C_M = \frac{m}{\Delta.n''.V}$. Mà m/Δ chính là số đương lượng.

Vậy $C_M = \text{số đương lượng}/V.n'' = \frac{C_N}{n''}$. Hay $C_N = n''.C_M$

4.2.SỰ HÌNH THÀNH CÁC LOẠI DUNG DỊCH :

- Dung dịch khí : Ở áp suất không cao lắm các khí có thể hòa tan không hạn chế vào nhau, vì vậy các hỗn hợp khí đều là dung dịch khí.

- Dung dịch rắn : Khi các cấu tử hòa tan vào nhau tạo thành một pha rắn. Loại dung dịch này thường chỉ tồn tại ở những nồng độ xác định (nhưng có những dung dịch rắn theo bất kỳ tỉ lệ nào như vàng tây ...)

- Dung dịch lỏng : dung môi là chất lỏng còn chất tan có thể là chất rắn, chất khí hoặc chất lỏng. Loại dung dịch này ta sẽ nghiên cứu kỹ trong chương này.

- Dung dịch keo : Ta sẽ đề cập đến cuối chương này.

4.3.SỰ HÒA TAN :

4.3.1.Cơ chế của quá trình hòa tan :

Chất tan tan được trong dung môi, tổng quát là do hai quá trình là quá trình lý học và quá trình hóa học.

Quá trình lý học là quá trình do dung môi chuyển động không ngừng, nhưng do lực tĩnh điện giữa dung môi và chất tan, nên khi dung môi chuyển động nó lôi kéo chất tan ra khỏi tinh thể

(nếu là chất rắn). Quá trình vật lý thường phải tiêu tốn năng lượng (do cần năng lượng để tách các phân tử ra khỏi trạng thái ổn định cũ) gọi là ΔH_1 . ($\Delta H_1 > 0$)

Quá trình hóa học : quá trình này kế tiếp theo quá trình lý học, đó là các phân tử, ion chất tan được an định bởi dung môi gọi là solvat hóa (nếu dung môi là nước thì gọi là hydrat hóa). Quá trình hóa học thường tỏa nhiệt : $\Delta H_h < 0$

4.5.2. Hiệu ứng nhiệt của quá trình hòa tan :

Vậy hiệu ứng nhiệt cho quá trình hòa tan gọi là nhiệt hòa tan : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_h$.

Vậy nhiệt hòa tan là lượng nhiệt phát ra hay thu vào khi hòa tan một mol chất

Vì vậy ΔH có thể là âm hoặc dương phụ thuộc vào trị tuyệt đối của ΔH_1 và ΔH_h .

Đối với chất rắn vì cần phải tiêu tốn năng lượng vào việc phá vỡ mạng tinh thể là lớn nên thường $\Delta H > 0$ (thu nhiệt). Vậy tại sao quá trình hòa tan lại xảy ra ? Ta biết rằng để cho quá trình tự diễn biến thì $\Delta G < 0$. Mà ΔG không chỉ phụ thuộc vào ΔH mà còn phụ thuộc vào ΔS nữa. Ta dễ dàng thấy rằng khi từ trạng thái tinh thể sang trạng thái dung dịch thì hệ tăng entropi.

Còn đối với chất khí khi hòa tan vào chất lỏng thường kèm theo sự giải phóng năng lượng do $\Delta H_1 \approx 0$.

4.5.3. Độ hòa tan và các yếu tố ảnh hưởng : Khi ta hòa tan chất tan vào một dung môi nào đó thì thường đến một lúc nào đó chất tan không thể tan được nữa, lúc ấy xảy ra quá trình cân bằng (đĩ nhiên là cân bằng động) :

Chất tan trong dung dịch \rightleftharpoons chất tan kết tủa

Khi cân bằng, nếu thay đổi một trong các yếu tố bên ngoài thì như mọi quá trình cân bằng, nó tuân theo nguyên lý Le Châtelier, người ta gọi dung dịch khi đạt đến cân bằng đó là dung dịch bão hòa ở một nhiệt độ xác định (vì cân bằng phụ thuộc vào nhiệt độ), nồng độ của dung dịch bão hòa ở một nhiệt độ nào đó gọi là độ hòa tan. Như vậy *độ hòa tan phụ thuộc vào bản chất chất tan, dung môi, nhiệt độ và nếu chất tan là chất khí thì độ hòa tan còn phụ thuộc vào áp suất nữa.*

- Về ảnh hưởng của bản chất của chất tan và dung môi lên độ hòa tan, đến hiện nay chưa có một định luật nào, mà chỉ có qui tắc thực nghiệm : Người ta nhận thấy rằng các chất có cấu tạo phân tử tương tự nhau thì có thể hòa tan trong nhau, có nghĩa dung môi không phân cực thì dễ hòa tan những chất không phân cực, còn dung môi phân cực thì dễ hòa tan các hợp chất ion hay hợp chất có cực. Thí dụ như nước là dung môi phân cực tốt nên dễ hòa tan các muối, các hợp chất phân cực mạnh như HCl, NH₃,... và khó hòa tan các chất không phân cực như benzen, CO₂,

- Với chất tan là chất rắn, lỏng khí có cân bằng : Chất tan trong dd \rightleftharpoons chất tan↓ có $\Delta H > 0$ (như đã nói trong phần 4.5.2. *Hiệu ứng nhiệt của quá trình hòa tan*) theo chiều nghịch nên khi tăng nhiệt độ thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều thu nhiệt có nghĩa độ hòa tan sẽ tăng.

- Với chất tan là chất khí khi có cân bằng : Khí trên bề mặt chất lỏng \rightleftharpoons khí hòa tan. (cân bằng này có $\Delta H < 0$ theo chiều thuận) nên cũng theo Le Châtelier khi hạ nhiệt độ cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều phát nhiệt là chiều chất khí hòa tan và khi tăng áp suất cân bằng cũng sẽ chuyển dịch theo chiều tạo ít phân tử khí hơn cũng là chiều chất khí hòa tan, cũng có nghĩa *đối với chất khí độ hòa tan sẽ tăng khi hạ nhiệt độ hoặc (và) tăng áp suất.*

Khi xét ảnh hưởng của áp suất lên độ hòa tan của chất khí, Henry đã phát biểu thành định luật mang tên ông : *Ở nhiệt độ không đổi, khối lượng chất khí hòa tan trong một thể tích chất lỏng xác định tỉ lệ thuận với áp suất của nó trên bề mặt chất lỏng đó : $m = kp$.*

Với m là khối lượng chất khí hòa tan, p là áp suất của khí trên bề mặt chất lỏng và k là hệ số tỉ lệ, hệ số k này phụ thuộc vào bản chất của chất khí đem hòa tan và bản chất của dung môi. (Định luật chỉ đúng khi chất khí tan không có phản ứng với dung môi).

4.4. TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH LỎNG CHỨA CHẤT TAN KHÔNG ĐIỆN LY, KHÔNG BAY HƠI :

Vì hệ có hai cấu tử - có tương tác giữa chất tan và dung môi nên tính chất của dung dịch khác với tính chất của dung môi nguyên chất.

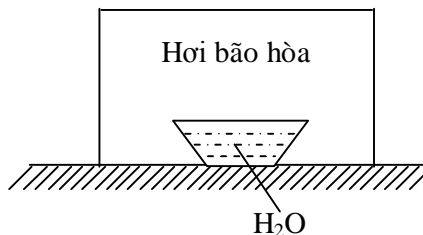
4.4.1. Áp suất hơi bão hòa :

4.4.1.1. Áp suất hơi bão hòa của dung môi :

Một dung môi nguyên chất như H₂O chẳng hạn ở điều kiện thường cũng ít nhiều bị bay hơi và nếu để lâu chất lỏng sẽ bay hơi đến hết. Nhưng nếu cốc nước được đậy kín lại thì nước cũng bay hơi, nhưng đến một lúc nào đó trong thể tích giới hạn đó, khi vận tốc H₂O bay hơi bằng vận tốc H₂O ngưng tụ, tức là đạt đến cân bằng :

$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(h)$. Lúc ấy hơi H₂O trong chậu gọi là hơi nước bão hòa. Nó gây ra áp suất hơi bão hòa (của dung môi) p₀.

Nhưng nếu bây giờ ta thay dung môi nguyên chất bằng dung dịch nước đường chẳng hạn thì vẫn có hơi bão hòa do H₂O gây ra, lúc ấy ta gọi hơi bão hòa đó là hơi bão hòa của dung dịch và áp suất do hơi H₂O bão hòa gây ra lúc ấy là áp suất hơi bão hòa của dung dịch p.



4.4.1.2. Áp suất hơi bão hòa của dung dịch, định luật Raoult 1 :

Áp suất hơi bão hòa của dung dịch và dung môi khác nhau hay không ?

Để đơn giản ta lấy dung môi là H₂O. Khi nước nguyên chất đạt đến hơi bão hòa gây ra p₀ tức là xảy ra quá trình cân bằng giữa nước lỏng và hơi nước trên bề mặt nước lỏng :

$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(h)$. Nếu ngay tại thời điểm này ta hòa tan một lượng chất tan không bay hơi (như đường) vào H₂O (l), lúc ấy nồng độ của H₂O (l) sẽ giảm và theo nguyên lý Le Châtelier thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều tạo ra H₂O(l), như vậy lượng hơi H₂O sẽ giảm, tức hơi bão hòa giảm. Vậy áp suất hơi bão hòa của dung dịch sẽ giảm

Như vậy *áp suất hơi bão hòa của dung dịch p nhỏ hơn áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất p₀*.

Ta cũng thấy khi nồng độ chất tan càng lớn thì áp suất hơi bão hòa p của dung dịch càng hạ (càng nhỏ), hay nói cách khác, *nồng độ dung môi càng lớn thì áp suất hơi bão hòa của dung dịch p càng tăng*. Vậy p tỉ lệ với nồng độ dung môi.

Nếu gọi p₀, p lần lượt là áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất và của dung dịch. Gọi N₀, N là nồng độ phần mol của dung môi và chất tan. Từ lập luận trên ta có :

$p = k.N_0$. Với k là một hằng số tỉ lệ. (Đề ý N₀ + N = 1) và khi N = 0 tức là dung môi nguyên chất thì $p = p_0 \Rightarrow k = p_0$. Vậy :

$$p = p_0 N_0$$

Công thức này chính là nội dung của định luật Raoult 1 về áp suất hơi bão hòa :

Áp suất hơi bão hòa của dung dịch bằng áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất nhân cho nồng độ phần mol của dung môi.

Định luật này cũng có thể phát biểu dưới dạng khác. Thay N₀ = 1 - N vào biểu thức trên ta được : $p = p_0(1-N)$. Nên $\Delta p = p_0 - p = p_0 - p_0(1-N)$; Δp là độ hạ áp suất hơi bão hòa tuyệt đối.

$$\text{Độ hạ áp suất hơi bão hòa tương đối là } \frac{\Delta p}{p_0} \Rightarrow \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{p_0 - p}{p_0} \Rightarrow \frac{\Delta p}{p_0} = N$$

Vậy : *Độ hạ áp suất hơi bão hòa tương đối của dung dịch bằng nồng độ phần mol của chất tan.*

Đây cũng là một dạng phát biểu khác của định luật Raoult.

Thí dụ : Người ta xác định được áp suất hơi bão hòa của dung dịch chứa 23g chất tan trong 250g rượu etylic ở 50⁰C là 27623,8Nm⁻² ; áp suất hơi bão hòa của C₂H₅OH ở 50⁰C là 29303,73Nm⁻². Xác định khối lượng phân tử của chất tan.

Giải : Từ định luật Raoult : $\frac{\Delta p}{p_0} = N$. Mà $N = \frac{n}{n_0 + n}$ (Với n, n₀ lần lượt là số mol của chất

$$\text{tan và dung môi). Lại có : } n = m/M. \text{ Vậy : } N = \frac{\frac{23}{M}}{\frac{23}{M} + \frac{250}{46}} = \frac{23.46}{23.46 + 250.M}$$

$$\Rightarrow \frac{29303,73 - 27623,8}{29303,73} = \frac{23.46}{23.46 + 250.M} \Rightarrow M = 69,58 \text{ g.mol}^{-1}$$

4.4.2. Sự tăng nhiệt độ sôi và sự giảm nhiệt độ hóa rắn của dung dịch, định luật Raoult 2

Để xét và giải thích các quá trình này ta có thể dùng quy tắc pha, hoặc dùng nguyên lý Le Châtelier

4.4.2.1. Nhiệt độ sôi, nhiệt độ đông đặc của chất nguyên chất.

Sự sôi của một chất nguyên chất là quá trình chuyển hóa chất đó từ trạng thái lỏng sang trạng thái hơi. Thí dụ như ở điều kiện thường (1 atm) thì nước sôi ở 100°C là vì tại nhiệt độ đó áp suất hơi bão hòa của nước nguyên chất bằng với áp suất khí quyển (=1 atm). Cũng như vậy, nhiệt độ đông đặc của một chất là nhiệt độ tại đó áp suất hơi bão hòa của pha rắn bằng với áp suất hơi bão hòa của pha lỏng. Do đó khi áp suất hơi bão hòa của nước nhỏ hơn 1 atm thì nước chưa sôi, còn nếu áp suất hơi bão hòa lớn hơn 1 atm thì nước đã thành hơi. Như vậy muốn nước sôi ta phải cung cấp nhiệt lượng để nâng nhiệt độ của khối nước đó lên 100°C làm cho áp suất hơi bão hòa của nó bằng khí quyển và lúc đó dù ta có cung cấp thêm nhiệt lượng thì nước vẫn ở 100°C, nhưng nếu ta thôi cung cấp thì sự sôi sẽ dừng lại. Vì chỉ cần giữ nguyên 100°C thì nước cứ tiếp tục sôi, nên khi nước đang sôi ta chỉ giữ nguyên nhiệt lượng để giữ nó luôn ở 100°C mà không cần phải cung cấp thêm nhiệt lượng. Cũng giải thích tương tự, với chất nguyên chất thì trong suốt quá trình đông đặc nhiệt độ đông cũng không thay đổi...

4.4.2.2. Sự tăng nhiệt độ sôi của dung dịch so với dung môi :

Bây giờ ta sẽ khảo sát sự sôi của dung dịch, nó có khác với dung môi nguyên chất không ?
 Dung môi nguyên chất - ta chọn H₂O chẳng hạn, dưới 1atm và ở 100°C lúc ấy xảy ra cân bằng :
 $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(h)$ [Ghi chú : (l) : lỏng ; (h) : hơi]

Ngay tại điểm sôi này, ta hòa tan một lượng chất tan không bay hơi như đường chẳng hạn vào trong H₂O(l), do nồng độ H₂O(l) bị giảm (khi hòa tan đường) nên theo nguyên lý Le Châtelier, cân bằng bị phá vỡ và chuyển dịch về phía tạo H₂O (l) , tức lượng hơi H₂O bị giảm, tức lúc ấy H₂O không sôi được nữa, muốn nước tiếp tục sôi phải tăng lượng hơi nước trở lại, muốn vậy phải tăng nhiệt độ - tức là *nhiệt độ sôi của dung dịch cao hơn nhiệt độ sôi của H₂O* (dung môi nguyên chất) .

Nhưng khi dung dịch sôi thì dung môi (như H₂O) bay hơi, làm nồng độ chất tan tăng lên, khi nồng độ chất tan tăng thì áp suất hơi bão hòa giảm, dung dịch lúc ấy không sôi được nữa - muốn dung dịch tiếp tục sôi ta phải tăng nhiệt độ lên - lại lặp lại quá trình H₂O bay hơi - áp suất hơi bão hòa giảm - muốn giữ dung dịch tiếp tục sôi lại phải tăng nhiệt độ. Vậy khi dung dịch sôi muốn duy trì sự sôi phải tăng dần nhiệt độ - *nhiệt độ sôi dung dịch ngày càng tăng*. Nhiệt lượng cung cấp phải ngày càng tăng.

Nhưng nhiệt độ sôi của dung dịch không phải tăng vô hạn, vì *đến một lúc nào đó, dung dịch trở thành dung dịch bão hòa - lúc ấy nồng độ dung dịch không đổi - khi ấy nhiệt độ sôi của dung dịch không thay đổi nữa*.

Gọi $T_{sdd} - T_{sdm} = \Delta T_s$; ΔT_s : độ tăng của nhiệt độ sôi.

Từ trên ta thấy rằng ΔT_s tỉ lệ với nồng độ chất tan .

Bằng nhiều thực nghiệm, Raoult đã đưa ra công thức : $\Delta T_s = K_s \cdot C_m$

Với K_s : là hằng số nghiệm sôi, nó chỉ phụ thuộc vào bản chất của dung môi ;

C_m : nồng độ molan.

Nhìn vào công thức ta thấy rằng : *Độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch chỉ phụ thuộc vào bản chất của dung môi và nồng độ của chất, mà không hề phụ thuộc vào bản chất của chất tan.*

4.4.2.3. Sự giảm nhiệt độ hóa rắn :

Cũng chứng minh tương tự như độ tăng nhiệt độ sôi, ta cũng có *nhiệt độ đông đặc của dung dịch thấp hơn nhiệt độ đông đặc của dung môi* và trong quá trình đông đặc *muốn cho dung môi tiếp tục đông đặc thì nhiệt độ cũng phải tiếp tục hạ* : Cũng từ nguyên lý Le Châtelier, khi H₂O nguyên chất ở 1 atm và 0°C sẽ có cân bằng : $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(r)$. Bây giờ nếu ta hòa tan một lượng chất tan không bay hơi nào đó vào nước (chất tan tan trong nước lỏng) thì nồng độ của nước lỏng giảm, theo nguyên lý Le Châtelier nước đá sẽ tan ra để tạo nước lỏng. Do đó muốn cho dung dịch tiếp tục đông đặc thì phải hạ nhiệt độ. Cũng vậy, định luật Raoult về nhiệt độ đông đặc của dung dịch :

$\Delta T_d = K_d \cdot C_m$ (K_d : hằng số nghiệm đông, cũng chỉ phụ thuộc vào bản chất của dung môi ; C_m : nồng độ molan của chất tan)

Người ta thường dùng định luật Raoult để xác định khối lượng mol phân tử M của chất tan không bay hơi.

Ví dụ : Nhiệt độ hóa rắn của dung dịch chứa 0,244g axit benzoic trong 20 g benzen là 5,232°C. Điểm hóa rắn của benzen tinh khiết là 5,478°C. Xác định dạng tồn tại của axit benzoic trong dung dịch. Biết benzen có hằng số nghiệm đông $K_d = 4,9$.

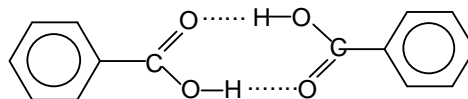
Giải : Ta đã biết axit benzoic có công thức phân tử là C_6H_5COOH , nhưng ở trong benzen - dung môi không phân cực, nó tồn tại thế nào ? Ta thử xác định khối lượng phân tử của axit benzoic.

Trên công thức Raoult về độ hạ băng điểm : $\Delta T_d = K_d \cdot C_m$.

$$\text{Với } \Delta T_d = 5,478 - 5,232 = 0,246^\circ C \Rightarrow C_m = \frac{\Delta T_d}{K_d} = \frac{0,246}{4,9} = 0,05 \text{ mol.g}^{-1}.$$

Tức là trong 1000g benzen có 0,05 mol axit benzoic. Vậy trong 20g benzen có $\frac{0,05 \times 20}{1000} = 0,001 \text{ mol axit benzoic} \Rightarrow$ khối lượng mol của axit benzoic trong benzen = $\frac{0,244}{0,001} = 244 \text{ đvC}$.

Mà khối lượng mol của C_6H_5COOH là 122 đvC. Vậy thì trong benzen, axit benzoic tồn tại dưới dạng nhị phân tử : $(C_6H_5COOH)_2$:



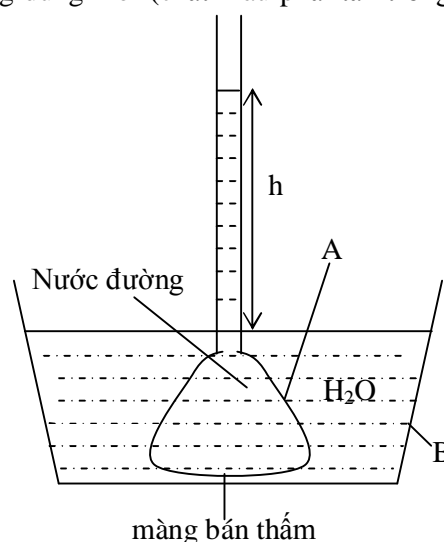
4.4.3. Áp suất thẩm thấu :

4.4.3.1. Hiện tượng thẩm thấu :

Dùng pipet nhẹ nhàng cho dung dịch có màu vào trong dung môi (chất màu phải tan trong dung môi) thì dù ta không cần khuấy trộn mà do sự chuyển động hỗn loạn không ngừng của chất lỏng, cũng làm cho toàn bộ hệ có cùng nồng độ. Đó là quá trình tự diễn biến vì entropy S tăng. (quá trình hòa tan các chất lỏng vào nhau thường ΔH không đổi)

Bây giờ ta giả sử có một màng ngăn nào đó, ngăn giữa dung dịch màu với dung môi nguyên chất, nhưng màng ngăn này có nhiệm vụ chỉ cho các phân tử dung môi qua lại, mà không cho các phân tử chất tan vượt qua thì lúc đó có hiện tượng gì xảy ra ? Màng ngăn như thế gọi là màng bán thấm, đó là màng tế bào, bong bóng heo, hay bằng colodion. ..Người ta đã làm thí nghiệm về sự thẩm thấu như sau, dụng cụ gồm :

- Bình A có cột thủy tinh, đáy bình là màng bán thấm, trong bình chứa nước đường.
- Bình A được nhúng vào chậu B, chậu B đựng nước nguyên chất. Lúc ấy cột nước trong ống thủy tinh của bình A tăng lên dần đến một chiều cao h (so với mặt thoáng trong bình B) thì dừng lại.



4.4.3.2. Áp suất thẩm thấu :

Do tính chất của màng bán thấm (không cho đường ra) chỉ cho nước ra và vào bình A, vì nồng độ của H_2O trong B lớn hơn A, để quá trình tự diễn biến (entropy tăng) thì H_2O từ nơi có nồng độ cao chuyển sang nơi có nồng độ thấp cho đến khi đạt đến cân bằng (cùng nồng độ). Vì thế lượng H_2O từ B vào A sẽ nhiều hơn lượng H_2O từ A ra B trong cùng một đơn vị thời gian, nói cách khác vận tốc nước đi vào lớn hơn vận tốc H_2O đi ra, làm cho cột H_2O trong A ngày càng cao so với mặt thoáng của B.

Lẽ ra lượng H_2O trong B sẽ vào A cho đến hết, nhưng khi H_2O trong A dâng lên đến một chiều cao h nào đó (so với mặt thoáng ở B) thì dừng lại. Là do khi nước dâng lên thì nó gây ra một lực thủy tĩnh tác dụng xuống đáy bình, khi h càng lớn thì áp suất do cột H_2O gây ra càng cao, đến khi áp lực do cột H_2O gây ra làm cho vận tốc H_2O vào bằng vận tốc H_2O ra - lúc ấy nước sẽ không dâng lên nữa.

Sau nhiều lần thí nghiệm, Van't Hoff nhận thấy *chiều cao cột nước tỉ lệ với nồng độ chất tan và nhiệt độ thí nghiệm mà không phụ thuộc vào bản chất của chất tan.*

Ông thiết lập công thức $\pi = CRT = \frac{n}{V}RT$ hay $\pi V = nRT$, với π là áp suất thẩm thấu.

Đây chính là định luật Van't Hoff : *Áp suất thẩm thấu của chất tan trong dung dịch loãng bằng với áp suất khí nếu như chất tan đó ở trạng thái khí và chiếm cùng một thể tích ở cùng một nhiệt độ như dung dịch.*

$$\text{Từ } \pi V = nRT \Rightarrow \pi V = \frac{m}{M} RT \Rightarrow M$$

Áp suất thẩm thấu cũng dùng để xác định khối lượng mol phân tử chất tan .

4.5.DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY :

4.5.1.Tính chất của các dung dịch axit, bazơ, muối :

Người ta nhận thấy dung dịch loãng của các chất : axit, bazơ, muối có một số tính chất bất thường so với dung dịch không điện ly ta đã nghiên cứu, đó là :

- Khi cùng điều kiện (nồng độ, nhiệt độ) thì những dung dịch loại này có áp suất hơi bão hòa nhỏ hơn, điểm sôi cao hơn, điểm đông thấp hơn, áp suất thẩm thấu lớn hơn dung dịch không điện ly một số i lần. Bằng thực nghiệm người ta nhận thấy :

$$i = \frac{\Delta p'}{\Delta p} = \frac{\Delta T'}{\Delta T} = \frac{\pi'}{\pi} \quad \text{Với } i : \text{ hệ số Van't Hoff } (i > 1)$$

Hệ số i rất phức tạp, nó phụ thuộc vào bản chất của chất tan, của dung môi và nồng độ, khi dung dịch càng loãng thì i tiến dần đến các giá trị nguyên 2, 3, 4.. ; $\Delta p'$, $\Delta T'$, π' : độ tăng áp suất hơi bão hòa, độ tăng (giảm) nhiệt độ sôi (đông đặc) của dung dịch điện ly ; Δp , ΔT , π : độ tăng áp suất hơi bão hòa, độ tăng (hạ) nhiệt độ sôi (đông đặc), áp suất thẩm thấu của dung dịch không điện ly

- Dung dịch loại này (dung dịch điện ly) khác với dung dịch không điện ly ở một điểm nữa là dung dịch này dẫn được điện, dù khi ở dưới dạng tinh thể chất tan nó không dẫn điện.

Và người ta gọi những chất mà khi hòa tan vào trong dung môi nào đó mà dung dịch của nó dẫn điện được là chất điện ly.

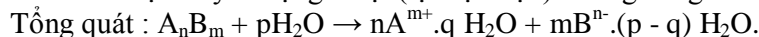
4.5.2.Thuyết điện ly :

Để giải thích các tính chất khác thường của loại dung dịch điện ly này (hệ số Van't Hoff i và dẫn điện). Arrhenius đã cho rằng, những chất này khi hòa tan vào trong nước nó tách thành nhiều phân tử nhỏ hơn, các phân tử này tồn tại độc lập, không tương tác với nhau - nên nồng độ của chất tan lúc ấy dường như tăng lên - để đưa đến hệ số Van't Hoff i cao hơn so với các tính chất của dung dịch phân tử và dung dịch loại này dẫn điện được, chứng tỏ rằng trong dung dịch có chứa các phân tử mang điện - là những phân tử được tách ra từ chất tan khi nó tan trong nước, nhưng vì toàn bộ dung dịch đều trung hòa về điện nên tổng số điện tích dương phải bằng tổng số điện tích âm - các phân tử tích điện này Arrhenius gọi là ion.

Hiện tượng phân ly của một chất trong nước gọi là sự điện ly, chất tan gây nên được sự điện ly là chất điện ly và dung dịch này gọi là dung dịch điện ly. Các chất điện ly không phân ly hoàn toàn mà chỉ một phần nào đó bị phân ly. Vì vậy hệ số Van't Hoff i chính là tỷ số phân tử có trong dung dịch với số phân tử hòa tan

Lý thuyết của Arrhenius về cơ bản đã giải quyết được hai tính chất của loại dung dịch này. Nhưng ông chưa chú ý đến dung môi.

Thuyết điện ly hiện đại đã bổ sung thêm thiếu sót này và cho rằng nhờ tính chất của dung môi và bằng lưỡng cực của các phân tử dung môi (đầu âm của dung môi hướng vào đầu dương của phân tử chất tan, hoặc ion dương và ngược lại), rồi do chuyển động nhiệt - các phân tử dung môi không ngừng dao động đã phân ly chất tan thành các ion và sau đó có một sự liên kết nào đó như kiểu Van der Waals chẳng hạn giữa dung môi và các ion. Như vậy có thể sự phân ly nhiều hay ít còn phụ thuộc vào dung môi nữa, thật vậy *sự điện ly phụ thuộc vào cả hai chất : chất điện ly và dung môi*, người ta gọi tác dụng này là sự solvat hóa các ion. Bằng thực nghiệm người ta đã chứng minh được có tồn tại tổ hợp $\text{Cu}^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, có nghĩa là ion Cu^{2+} đã được an định (solvat hóa) nhờ 5 phân tử H_2O . Khi chất tan có nồng độ cao dần lên thì phải kể đến một tương tác khác nữa là tương tác giữa ion - ion của chất tan. Vì khi nồng độ càng cao khoảng cách giữa các ion càng gần, các lớp vỏ solvat lồng vào nhau thì lúc ấy do tương tác tĩnh điện có sự phân phối lại các ion - quanh một ion dương có nhiều ion âm hơn và ngược lại - gọi là khí quyển ion - nó như một trung gian giữa tinh thể và chất khí - có sự chuyển động nhiệt (tạo lộn xộn) nhưng cũng có sự sắp xếp trật tự.



Nhưng để tiện dụng người ta vẫn viết : $A_n B_m \rightarrow nA^{m+} + mB^{n-}$ nhưng vẫn lưu ý sự phân ly chỉ xảy ra được khi có dung môi phân cực.

Tóm lại dung dịch điện ly được tạo bởi chất điện ly và dung môi, dưới tác dụng của dung môi sẽ tách các chất điện ly thành các phân tử nhỏ - các ion gọi là sự solvat hóa, nếu dung môi là nước gọi là hydrat hóa, vậy trong dung dịch chất điện ly có các dạng tương tác cơ bản (không phải là không tương tác như thuyết điện ly của Arrhenius) : ion - lưỡng cực và ion - ion.

4.5.3. Chất điện ly mạnh, yếu :

- Chất điện ly mạnh là chất khi hòa tan vào nước thì tất cả các phân tử của chúng phân ly hoàn toàn thành các ion. Đó là các axit mạnh, các bazơ mạnh và đa phần các muối tan . Thí dụ : HCl, Ba(OH)₂, NaCl, ...

- Chất điện ly yếu là chất khi hòa tan vào nước chỉ một phần các phân tử phân ly thành các ion. Đó là các axit yếu như H₂S, CH₃COOH, ...; các bazơ yếu như NH₃, amin, ... một số ít muối như CuCl₂, CdCl₂, HgCl₂ ...

Vì vậy, trong dung dịch chất điện ly yếu, phân tử không phân ly nằm cân bằng với các ion của chúng. Khi có cân bằng, ta có thể áp dụng những kiến thức về cân bằng hóa học cho loại chất điện ly yếu này như áp dụng cách tính hằng số cân bằng K, nguyên lý Le Châtelier ...

4.5.4. Độ điện ly, hằng số điện ly :

4.5.4.1. Độ điện ly : Để biểu diễn khả năng phân ly của một chất trong một dung dịch, người ta đưa ra đại lượng độ điện ly α

$$\text{Độ điện ly } \alpha = \frac{\text{Số phân tử bị phân ly}}{\text{Số phân tử hòa tan}} \quad \text{Như vậy : } 0 < \alpha \leq 1$$

Người ta còn biểu diễn độ điện ly dưới dạng %, thí dụ một dung dịch HX 0,2M có $\alpha = 0,1$ hay có độ điện ly bằng 10%, tức có nghĩa 1 lít dung dịch này đã hòa tan 0,2 mol HX và trong đó có 0,02 mol HX bị phân ly để cho H⁺ và X⁻.

Độ điện ly α phụ thuộc vào bản chất chất điện ly, bản chất dung môi, nhiệt độ và nồng độ. Người ta quy ước khi $\alpha > 30\%$ thì đó là chất điện ly mạnh.

4.5.4.2. Hằng số điện ly, định luật Ostwald :

Hằng số điện ly chính là hằng số cân bằng của phản ứng điện ly.

Vì vậy, hằng số điện ly K chỉ sử dụng đối với chất điện ly yếu và K cũng chỉ phụ thuộc vào bản chất chất điện ly, bản chất của dung môi và nhiệt độ mà thôi.

Với chất điện ly yếu, khi hòa tan vào trong nước có cân bằng : $A_m B_n \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-}$

Hằng số điện ly K của phản ứng : $K = \frac{[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n}{[A_m B_n]}$

Sự liên quan giữa độ điện ly α và hằng số điện ly K. Định luật Ostwald.

Giả sử AB là chất điện ly yếu : $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$

Nồng độ lúc ban đầu :	C	O	O
Nồng độ lúc cân bằng :	C - C α	C α	C α

Vậy : $K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{C^2 \alpha^2}{C - C\alpha} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$

Biểu thức có như trên gọi là biểu thức Ostwald. Từ biểu thức Ostwald ta thấy khi α tăng thì (1 - α) giảm. Vậy $\frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$ tăng mà K là hằng số ở nhiệt độ không đổi, nên C phải giảm. Như vậy khi dung dịch càng loãng, thì độ điện ly α càng lớn.

4.5.5. Chất điện ly mạnh, hoạt độ :

Theo định nghĩa về chất điện ly mạnh : phân ly hoàn toàn tức lẽ ra $\alpha = 1$, nhưng trong thực tế với chất điện ly mạnh và khi dung dịch không loãng thì $\alpha < 1$, chỉ khi dung dịch rất loãng $\alpha \rightarrow 1$. Như vậy những chất điện ly mạnh ở nồng độ không loãng đến đậm đặc trong dung dịch vẫn còn phân tử u ? Không phải vậy, khi khảo sát bằng quang phổ với những dung dịch đậm đặc của chất điện ly mạnh vẫn không thấy dấu vết phân tử. Điều này được giải thích thế nào ?

Với những chất điện ly mạnh sự phân ly là hoàn toàn và với nồng độ đậm đặc thì nồng độ các ion rất lớn, khoảng cách giữa các ion rất nhỏ và như vậy có tương tác tĩnh điện giữa các ion -

các ion cùng dấu thì đẩy nhau, còn ion ngược dấu thì hút nhau, điều này đưa đến hậu quả là có sự sắp xếp lại các ion : quanh một ion có các ion ngược dấu, khuynh hướng sắp xếp này giống như trong mạng tinh thể, chỉ khác là giữa các ion có các phân tử dung môi và dung môi chuyển động hỗn loạn, lôi kéo theo các ion, sự sắp xếp này là trung gian giữa mạng tinh thể và chất lỏng.

Hậu quả của nó là có sự lôi kéo - đường như có sự kết hợp giữa các ion để tạo thành phân tử, một ion này di chuyển bị những ion khác giữ lại làm độ linh động của ion bị giảm đi vì vậy độ điện ly α giảm, nồng độ ion cũng dường như giảm, sự tương tác tĩnh điện dường như làm giảm nồng độ một phần (thật ra nồng độ ion tính được vẫn không đổi), nồng độ thực tế tham gia này là *nồng độ hiệu dụng - chính là nồng độ hoạt động trong các phản ứng hóa học. Nồng độ hoạt động gọi tắt là hoạt độ.*

Như vậy *hoạt độ là nồng độ tác dụng (hữu hiệu) của nó trong các phản ứng hóa học*
 $a = f.C$. Với : a là hoạt độ ; f : hệ số hoạt độ ; C là nồng độ

Nồng độ và điện tích của ion càng lớn thì f càng nhỏ thì a càng khác C. Khi C loãng và điện tích ion nhỏ thì f càng tiến dần đến 1 lúc ấy a tiến dần đến C.

4.5.6. Độ dẫn điện : Trong hóa học, người ta dùng đại lượng độ dẫn điện K là nghịch đảo của điện trở R : $K = \frac{1}{R}$; có đơn vị là Ω^{-1} . Người ta còn chia thành :

- *Độ dẫn điện riêng* : ký hiệu là χ , với $\chi = \frac{1}{\rho}$. (ρ : điện trở suất, còn gọi là điện trở riêng).

Vậy độ dẫn điện riêng chính là độ dẫn điện của dung dịch có bề dày 1 cm nằm giữa 2 bản cực có tiết diện 1 cm². Hay nói cách khác độ dẫn điện riêng bằng nghịch đảo của điện trở của khối dung dịch lập phương có cạnh 1cm. Độ dẫn điện riêng phụ thuộc vào bản chất của dung dịch, nhiệt độ và hoạt độ.

Độ dẫn điện tỷ lệ với số ion. Khi pha loãng dung dịch, nồng độ C giảm nên độ điện ly α tăng, tổng số ion có trong dung dịch cũng tăng, nhưng đồng thời thể tích dung dịch cũng tăng - tăng nhanh, vì vậy nồng độ ion giảm xuống nên độ dẫn điện riêng χ giảm. Vậy χ tỷ lệ với C

- *Độ dẫn điện đương lượng* : có ký hiệu là λ

Là độ dẫn điện của một lượng chất điện ly bằng một mol đương lượng. Như vậy có phải độ dẫn điện đương lượng λ chính là độ dẫn điện khi nồng độ đương lượng của chất bằng 1 không ? Điều này không đúng. λ chỉ là độ dẫn điện có chứa 1 mol đương lượng chất tan bất kể thể tích và bề dày của dung dịch. Vậy $\lambda = \frac{1}{R}$. Với R : điện trở của 1 mol đương lượng.

Nếu V là số mililit (cm³) dung dịch chứa 1 mol đương lượng. Từ các định nghĩa của độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng, ta có : $\lambda = V\chi$.

Lại có : Vml dung dịch chứa 1 mol đương lượng. Vậy 1lít = 1000ml dung dịch chứa C_N.
 Nên $v = \frac{1000}{C_N}$. Vậy : $\lambda = \frac{1000\chi}{C_N}$ (*)

(đơn vị của λ : từ (*) $\Rightarrow \lambda = \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol đương lượng}^{-1} \cdot \text{cm}^3 = \text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol đương lượng}^{-1}$)

Từ (*) ta thấy ngược lại với độ dẫn điện riêng χ , độ dẫn điện đương lượng λ tăng ít khi pha loãng dung dịch (λ tỷ lệ nghịch với C). Khi C_N \rightarrow 0 thì $\lambda \rightarrow \lambda_{\infty}$. λ_{∞} gọi là độ dẫn điện đương lượng giới hạn là độ dẫn điện khi dung dịch rất loãng. Trong thực tế khi đạt đến λ_{∞} thì nếu tiếp tục pha loãng độ dẫn điện đương lượng λ sẽ không đổi nữa.

Người ta chứng minh được khi dung dịch rất loãng thì : $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$

4.5.7. Các phương pháp xác định độ điện ly :

- *Theo độ giảm nhiệt độ đông đặc :*

Gọi n : số phân tử hòa tan, n' : số phân tử có trong dung dịch

q : số ion mà một phân tử điện ly phân ly ra.

Vậy thì : số phân tử phân ly = αn . Nên số ion trong dung dịch = $q\alpha n$

Số phân tử không phân ly : n - αn

Vậy n' = $q\alpha n + n - \alpha n = n(q\alpha + 1 - \alpha)$

Ta có : $i = \frac{n'}{n} = q\alpha + 1 - \alpha$ hay $\alpha = \frac{i-1}{q-1}$

Bằng thực nghiệm ta đo được $\Delta T'_d$. Vậy tính được i , rồi suy ra α

Thí dụ : Dung dịch chứa 8 g NaOH trong 1000g H₂O đông đặc ở -0,677°C. Xác định α biết hằng số nghiệm đông của H₂O là $K_d = 1,86$.

Giải : Theo định luật Raoult về độ hạ băng điểm, đối với dung dịch phân tử :

$$\Delta T_d = K_d \cdot C_m = 1,86 \cdot \frac{8}{40} = 0,372. \text{ Vậy : } i = \frac{\Delta T'}{\Delta T} = \frac{0,677}{0,372} \approx 1,82$$

$$\text{Từ } \alpha = \frac{i-1}{q-1} \Rightarrow \alpha = \frac{1,82-1}{2-1} = 0,82. \text{ Hay } \alpha = 82\%$$

- Xác định độ điện ly α bằng cách đo độ dẫn điện.

Bằng cách đo độ dẫn điện của một dung dịch ở một nồng độ xác định ta được λ và λ_∞ ta tính được độ điện ly α .

Thí dụ : Ở 25°C độ dẫn điện đương lượng của axit propionic ở độ pha loãng vô cùng là 385,6cm².mol đương⁻¹.Ω⁻¹. Xác định độ điện ly và hằng số điện ly của dung dịch axit propionic 0,05M ở cùng nhiệt độ, biết độ dẫn điện riêng của nó ở nhiệt độ này là : $\chi = 3,16.10^{-4}$

Giải : Với axit propionic thì $C_N = C_M = 0,05$. Từ công thức : $\lambda = \frac{1000\chi}{C_N}$. Suy ra :

$$\lambda = \frac{1000.3,16.10^{-4}}{0,05} = 6,32 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol đương}^{-1} \cdot \Omega^{-1}. \text{ Lại có : } \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{6,32}{385,6} = 1,64.10^{-2}.$$

⇒ là axit yếu nên : $C_2H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5COO^- + H_3O^+$

$$\Rightarrow K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0,05.(1,64.10^{-2})^2}{1-1,64.10^{-2}} = 1,37.10^{-5}$$

4.6.AXIT, BAZƠ :

4.6.1.Sự điện ly của H₂O, độ pH :

Nước là chất điện ly yếu - rất yếu (cứ 550 triệu phân tử H₂O mới có 1 phân tử H₂O bị phân ly), phân ly theo phương trình : $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$. Vậy $K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$

Nhưng vì H₂O là chất điện ly rất yếu nên số phân tử H₂O bị phân ly so với số phân tử H₂O ban đầu là không đáng kể vì vậy xem $[H_2O]^2$ là hằng số. Lúc ấy, người ta đặt :

$$K [H_2O]^2 = K_n = K_{H_2O} = K_w$$

⇒ $K_n = [H_3O^+][OH^-]$ gọi là tích số ion của H₂O.

Phương trình phân ly của H₂O là thuận nghịch - vì vậy hằng số K_n chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Ở 22°C thì $K_n = 10^{-14}$.

Trong khoảng dao động nhiệt độ ở điều kiện thường thì tích này thay đổi rất ít, vì vậy người ta xem đối với H₂O và đối với cả dung dịch loãng thì : $[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$.

Đối với H₂O nguyên chất - môi trường trung tính thì : $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

Vậy môi trường axit $[H^+] > 10^{-7} \Rightarrow [OH^-] < 10^{-7}$

Môi trường bazơ $[H^+] < 10^{-7} \Rightarrow [OH^-] > 10^{-7}$

Theo thói quen, người ta ít dùng số mũ, nên người ta đặt : pH = -lg[H₃O⁺] và pOH = -lg[OH⁻]

Vì vậy môi trường trung tính : pH = pOH = 7

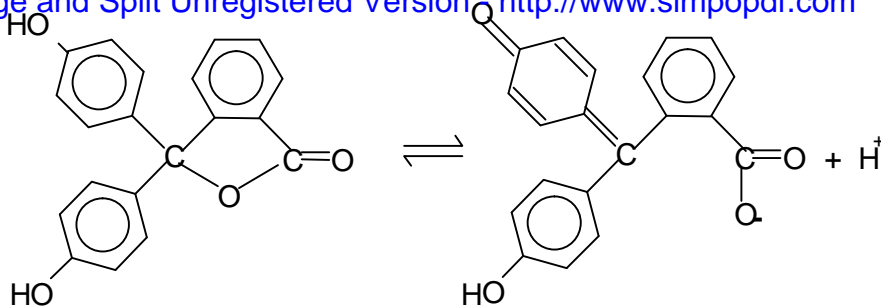
Môi trường axit : pH < 7 ⇒ pOH > 7. Môi trường bazơ pH > 7 ⇒ pOH < 7

Và người ta cũng đặt pK_a = -lgK_a và pK_b = -lgK_b.

4.6.2.Chất chỉ thị màu :

Để xác định độ pH của môi trường, người ta dùng chất chỉ thị màu, là chất có màu thay đổi theo độ pH của môi trường, chất chỉ thị màu thường là các axit hoặc bazơ hữu cơ (yếu) mà màu của ion của nó phải khác với màu của phân tử không phân ly.

Để rõ hơn ta thử khảo sát phenolphthalein, trong dung dịch có cân bằng :



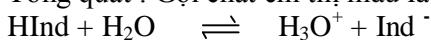
Không màu

Màu đỏ

- Khi thêm axit (H^+) vào dung dịch thì theo nguyên lý Le Châtelier cân bằng sẽ chuyển dịch về phía trái, là chiều tạo nên phân tử phenolphthalein, nên dung dịch không màu.

- Còn khi cho vào dung dịch một lượng bazo (OH^-) thì OH^- sẽ phản ứng với H^+ tạo H_2O làm nồng độ H^+ giảm thì theo Le Châtelier, cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều tạo ra H^+ , tức là chiều tạo ra ion, nên làm dung dịch có màu đỏ.

Tổng quát : Gọi chất chỉ thị màu là HInd. Trong dung dịch có cân bằng :



$$K = \frac{[H_3O^+][Ind^-]}{[HInd]} \Rightarrow [H_3O^+] = K_a \frac{[HInd]}{[Ind^-]}. \text{ Vậy : } pH = -\lg[H_3O^+] = pK_a + \lg \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$$

Mắt người, thường để phân biệt giữa màu này và màu khác khi tỉ số nồng độ 2 dạng ≥ 10 .
 Nên khi :

+ $[Ind^-] \approx [HInd] \Rightarrow pH = pK_a$: dung dịch mang màu hỗn hợp của 2 ion.

+ $\frac{[Ind^-]}{[HInd]} > 10$ màu dung dịch là màu của ion $Ind^- \Rightarrow pH = pK + 1$

+ $\frac{[Ind^-]}{[HInd]} < 10$ màu dung dịch là màu của HInd. $\Rightarrow pH = pK - 1$

Khoảng pH trong đó màu của chất chỉ thị biến đổi được gọi là khoảng đổi màu.

Thí dụ :

	không màu	pH < 8	hồng	pH < 10	đỏ
Phenolphthalein :					
heliantine (metyl da cam) :	hồng	< 3,1	da cam	< 4,4	vàng .
Quỳ :	đỏ	< 6	tím	< 8	xanh .

4.6.3. Thuyết axit - bazơ :

Năm 1923 để bổ sung những thiếu sót của thuyết Arrhenius, đã xuất hiện 2 thuyết mới hơn về axit, bazơ là thuyết Bronsted - Lowry và thuyết Lewis.

4.6.3.1. Thuyết Bronsted - Lowry :

a) Nội dung :

Axit là những chất có khả năng cho proton và bazơ là những chất có khả năng nhận proton.

- Thuyết này bao hàm cả thuyết Arrhenius, vì vậy những axit của Arrhenius cũng đều là của Bronsted - Lowry, ngoài ra có thêm một số chất đối với Bronsted là axit thì không thể xếp loại nó vào loại axit theo Arrhenius như Al^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} ... Vì theo Bronsted khi hòa tan các ion này vào trong nước : $M^{n+} + 2H_2O \rightleftharpoons M(OH)^{(n-1)+} + H_3O^+$

- Thuyết này quan niệm axit, bazơ có tính tương đối - phụ thuộc vào từng phản ứng như $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ (1)

Vậy theo định nghĩa Bronsted thì HCl là axit do nó đã cho H^+ và chất nhận H^+ là bazơ H_2O

Còn trong phản ứng : $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ (2)

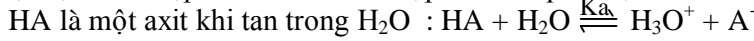
Ta lại thấy NH_3 là một bazơ vì nó nhận proton của H_2O . Vậy H_2O lại đóng vai trò là axit

Hệ quả : Ta thấy với phản ứng (2) NH_3 là bazơ sau khi nhận H^+ của H_2O biến thành NH_4^+ , lại đến lượt NH_4^+ do có ion H^+ nên nếu gặp chất có tính bazơ mạnh thì NH_4^+ sẽ chuyển H^+ cho chất đó. Vậy NH_4^+ là axit. Vì vậy người ta nói NH_4^+ là axit liên hợp của bazơ NH_3 , tương tự OH^- là bazơ liên hợp của axit H_2O . Ta nói NH_4^+/NH_3 là cặp axit - bazơ liên hợp. Ta cũng dễ dàng thấy

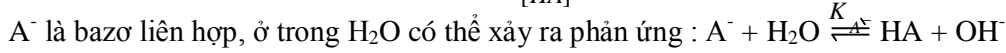
rằng axit càng mạnh thì bazơ liên hợp càng yếu và ngược lại, ví dụ như phản ứng (1) do HCl là axit mạnh nên Cl⁻ là bazơ liên hợp yếu - yếu đến nỗi trở thành trung tính.

b) Cường độ của axit, bazơ :

Độ mạnh của cặp axit - bazơ liên hợp có mối quan hệ :



Ta có hằng số điện ly của axit : $K_{HA} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$ (3)



Vì vậy ta lại có hằng số điện ly của bazơ liên hợp A⁻ : $K_{A^-} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$ (4)

(3) x (4) $\Rightarrow K_{HA} \cdot K_{A^-} = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$.

Dựa vào biểu thức này ta có thể tính hằng số điện ly cho bất kỳ một axit hay bazơ liên hợp nào, từ đó ta tính được pH của muối.

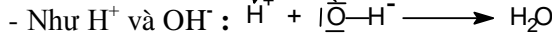
4.6.3.2. Thuyết Lewis :

Lewis coi proton chỉ là một trường hợp đặc biệt của axit và đưa ra một thuyết có tính tổng quát hơn :

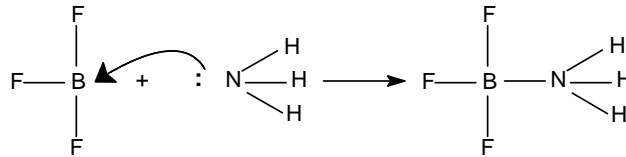
- Axit là những chất có khả năng nhận cặp electron
- Bazơ là những chất có khả năng cho cặp electron

Vì vậy các axit và bazơ của Bronsted đều là axit và bazơ Lewis, nhưng ngược lại có những chất là axit bazơ theo Lewis lại không phải của Bronsted - Lowry.

Thí dụ :



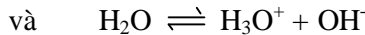
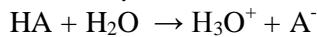
- Như BF₃ và NH₃ :



Vì tính chất quá tổng quát của thuyết này, biến các chất trở thành không axit thì là bazơ, không phù hợp lắm cho việc phân loại phản ứng. Và lại, thuyết Lewis không giải quyết được vấn đề về độ mạnh của axit và bazơ như Bronsted

4.6.4. Tính độ pH cho một số dung dịch :

a/ pH của dung dịch axit mạnh : axit mạnh phân ly hoàn toàn, nên đối với loại này rất là đơn giản. Nếu HA là axit mạnh



Các phần tử trong dung dịch : H₂O⁺, A⁻, H₂O, OH⁻.

Khi nồng độ axit không quá bé, ta xem sự điện ly của H₂O là không đáng kể, lúc ấy [H₃O⁺] = [A⁻] = [HA] = C_a $\Rightarrow pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg C_a$.

Thí dụ : Tính pH của dung dịch H₂SO₄ 0,1M.

Giải : H₂SO₄ là axit mạnh lại có nồng độ không quá bé, do đó bỏ qua sự điện ly của H₂O. Vì vậy xem như H⁺ là chỉ của H₂SO₄ : $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$. Nên [H⁺] = 2[H₂SO₄] $\Rightarrow [H^+] = 2.0,1 = 0,2 \Rightarrow pH = -\lg[H^+] = -\lg 0,2 = 0,7$

Nhưng nếu nồng độ của axit quá bé, chẳng hạn C_a = 10⁻⁸ thì nếu ta không để ý đến sự điện ly của nước ta tính pH = -lg[H₃O⁺] = 8. Vô lý - axit loãng là dung dịch bazơ !.

Vì thế lúc ấy [H₃O⁺] là của cả axit và nước.

- HA là axit mạnh (phân ly hoàn toàn) : [A⁻] = [HA] = C_a

- K_n = [H₃O⁺][OH⁻] = 10⁻¹⁴ $\Rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]}$

- Bảo toàn điện tích : [H₃O⁺] = [A⁻] + [OH⁻]

$$\Rightarrow [H_3O^+] = C_a + \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+]^2 - C_a [H_3O^+] - 10^{-14} = 0$$

$$\text{Vậy } [H_3O^+] = \frac{C_a \pm \sqrt{C_a^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2}$$

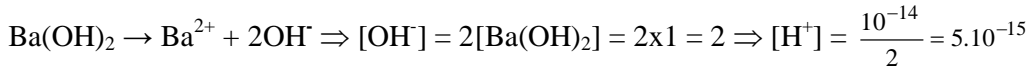
$[H_3O^+]$ luôn luôn dương, vì thế chỉ chọn nghiệm (+)

$$\text{Từ đó : pH} = -\lg [H_3O^+] = -\lg \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2} \quad (*)$$

Với thí dụ như trên, tính pH của dung dịch HCl 10^{-8} M. Lập luận như trên ta được công thức (*), thế $C_a = 10^{-8}$ ta được pH = 6,98

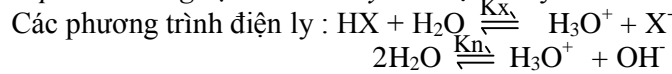
b/ pH của dung dịch bazơ mạnh : chứng minh tương tự như trên. Thí dụ tính pH của dung dịch Ba(OH)₂ 1M.

Ba(OH)₂ là bazơ mạnh, lại có nồng độ tương đối lớn, bỏ qua sự điện ly của H₂O.



$$\Rightarrow \text{pH} = -\lg[H^+] = -\lg(5.10^{-15}) = 14,3$$

c/ pH của dung dịch đơn axit yếu. Gọi axit yếu HX



Trong dung dịch lúc ấy có các phân tử : HX, H₂O, H₃O⁺, X⁻ và OH⁻. Ta có các hệ thức liên hệ :

$$K_X = \frac{[H_3O^+][X^-]}{[HX]} \quad (1) \quad ; \quad [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (2)$$

$$\text{Bảo toàn khối lượng : } C_X = [HX] + [X^-] \quad (3)$$

$$\text{Bảo toàn điện tích : } [H_3O^+] = [X^-] + [OH^-] \quad (4)$$

Từ 4 phương trình này ta có : $[H_3O^+]^3 - K_X[H_3O^+]^2 - (K_n + K_X \cdot C_X) [H_3O^+] - K_n K_X = 0$

Giải phương trình này là một việc phiền phức, nên người ta xét dưới dạng gần đúng.

- Nếu C_X lớn, xem sự điện ly của H₂O là không đáng kể, có nghĩa $[OH^-] \ll [H_3O^+]$. Từ (4)

$\Rightarrow [H_3O^+] \approx [X^-]$, thế vào (1), cuối cùng có :

$$[H_3O^+] + K_X [H_3O^+] - K_X C_X = 0 \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{-K_X + \sqrt{K_X^2 + 4K_X C_X}}{2}$$

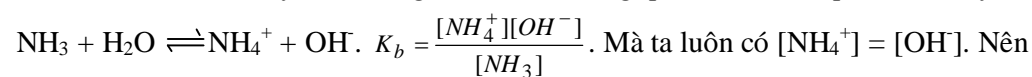
- Còn nếu khi axit rất yếu (và nồng độ không quá bé) thì $C_X - [H_3O^+] \approx C_X$

$$\text{Khi đó : } [H_3O^+] = (K_X C_X)^{1/2} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_X - \lg C_X)$$

d/ pH của dung dịch đơn bazơ yếu : chứng minh tương tự.

Thí dụ tính pH của dung dịch NH₃ 0,01M, biết NH₃ có K_b = 1,8.10⁻⁵.

Giải : NH₃ là bazơ yếu có nồng độ 0,01M không quá bé, nên bỏ qua sự điện ly của H₂O.



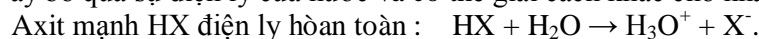
$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{[NH_3]} = \frac{[OH^-]^2}{0,01 - [OH^-]}$$

NH₃ có nồng độ lớn so với K_b nên bỏ qua [OH⁻] so với 0,01.

$$\Rightarrow [OH^-] = \sqrt{0,01 \cdot K_b} = \sqrt{0,01 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 4,24 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = 10,63$$

e/ Hỗn hợp axit mạnh và axit yếu đơn chức : Gọi axit mạnh là HX có nồng độ C_{HX}, HA là axit yếu có nồng độ là C_a và hằng số điện ly là K_a

Trong trường hợp tổng quát, ta vẫn lập luận như phần c/ pH của dung dịch đơn axit yếu: lập các phương trình theo hằng số điện ly, theo định luật bảo toàn khối lượng, theo định luật bảo toàn điện tích,... Nhưng để đơn giản, trong thực tế ta thường gặp các nồng độ của các axit không quá bé, lúc ấy bỏ qua sự điện ly của nước và có thể giải cách khác cho nhanh hơn :



Nên $[H_3O^+] = [HX] = C_{HX}$. Vậy trong dung dịch đã có H_3O^+ với $[H_3O^+] = C_{HX}$

Trong khi HA là axit yếu nên: $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

Nồng độ các chất tại thời điểm ban đầu: $C_a \quad C_{HX} \quad 0$

Nồng độ các chất lúc cân bằng: $C_a - x \quad C_{HX} + x \quad x$

(Với $x = [A^-]$ và với đơn axit thì luôn luôn có $[H_3O^+]$ do HA phân ly bằng với $[A^-] = x$)

Tổng nồng độ $[H_3O^+]$ của cả dung dịch: $[H_3O^+] = C_{HX} + x$.

Nên $K_A = \frac{(C_{HX} + x)x}{C_a - x}$. Từ đó suy ra x, rồi $[H_3O^+] = C_{HX} + x \Rightarrow pH$. Xem thí dụ phần f/

f/ *Hỗn hợp bazơ mạnh và bazơ yếu đơn chức*: tương tự như phần e/

Thí dụ: Tính pH của dung dịch có chứa NH_3 0,1M và $Ba(OH)_2$ 0,05M. Biết NH_3 có $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Giải: Các nồng độ đủ lớn, nên ta bỏ qua sự điện ly của H_2O . $Ba(OH)_2$ là bazơ mạnh, nên $[OH^-]$ (của $Ba(OH)_2$) = $2[Ba(OH)_2] = 2 \cdot 0,05 = 0,1$. Còn bazơ NH_3 là bazơ yếu nên:

(Gọi x là $[NH_4^+]$ lúc cân bằng) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

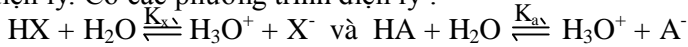
Nồng độ các chất tại thời điểm ban đầu: $0,1 \quad 0 \quad 0,1$

Nồng độ các chất lúc cân bằng: $0,1 - x \quad x \quad 0,1 + x$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x(0,1+x)}{0,1-x} \Leftrightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x(0,1+x)}{0,1-x}$$

$$\Rightarrow [OH^-] = 0,1 + x = 0,1 + 1,8 \cdot 10^{-5} \approx 0,1 \Rightarrow [H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{0,1} = 10^{-13} \Rightarrow pH = 13.$$

g/*Hỗn hợp 2 đơn axit yếu*: Gọi 2 axit yếu là HA và HX có nồng độ lần lượt là C_a và C_x và có hằng số cân bằng là K_a và K_x . Thông thường nồng độ các axit thực tế đủ lớn để bỏ qua $[H^+]$ do nước điện ly. Có các phương trình điện ly:



Trong dung dịch có các phân tử: HA, HX, H_2O , H_3O^+ , A^- và X^-

- Theo các hằng số cân bằng: $K_x = \frac{[H_3O^+][X^-]}{[HX]}$ (1) và $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$ (2)

- Theo định luật bảo toàn khối lượng: $C_a = [A^-] + [HA]$ (3) và $C_x = [X^-] + [HX]$ (4)

- Theo định luật bảo toàn điện tích: $[H_3O^+] = [A^-] + [X^-]$ (5).

Hệ 5 phương trình sẽ giải được khi nồng độ của các axit không quá bé, lúc ấy gần đúng xem như:

(3) $\Rightarrow C_a \approx [HA]$ và từ (4) $\Rightarrow C_x \approx [HX]$. Thế vào (1) và (2), ta có:

$$[A^-] = \frac{K_a \cdot C_a}{[H_3O^+]} \quad (1'). \quad \text{Và} \quad [X^-] = \frac{K_x \cdot C_x}{[H_3O^+]} \quad (2'). \quad \text{Cộng (1') và (2'), kết hợp với (5) } \Rightarrow$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_a \cdot C_a}{[H_3O^+]} + \frac{K_x \cdot C_x}{[H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]^2 = K_a C_a + K_x C_x \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a + K_x C_x} \Rightarrow pH = -\lg [H_3O^+]$$

h/ *Hỗn hợp 2 đơn bazơ yếu*: tương tự như trên.

4.7. DUNG DỊCH ĐỆM:

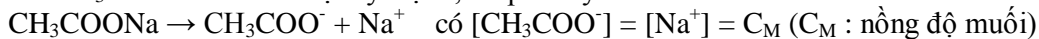
4.7.1. Định nghĩa: Là dung dịch có độ pH thay đổi rất ít khi ta pha loãng dung dịch hay thêm một lượng nhỏ axit hay bazơ.

Dung dịch đệm thường tạo bởi: hỗn hợp axit yếu và muối của nó với bazơ mạnh hoặc bazơ yếu và muối của nó với axit mạnh.

Ví dụ: dung dịch hỗn hợp: CH_3COOH và CH_3COONa hay NH_3 và NH_4Cl .

Giải thích:

Do CH_3COONa là chất điện ly mạnh, nó phân ly hoàn toàn



Trong khi CH_3COOH là axit yếu: $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

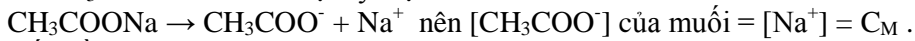
Vậy khi ta thêm $[H_3O^+]$ vào thì nó sẽ kết hợp với CH_3COO^- do muối để tạo nên CH_3COOH (phản ứng nghịch) nên $[H_3O^+]$ thêm vào không còn bao nhiêu nên $[H_3O^+]$ thay đổi rất ít.

Còn khi thêm OH^- vào thì nó sẽ kết hợp với H_3O^+ để cho H_2O lượng H_3O^+ vừa bị mất sẽ được CH_3COOH phân ly tiếp tục đền bù để tạo cân bằng mới.

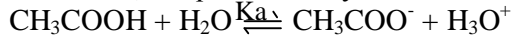
4.7.2. Tính pH của dung dịch đệm :

Lấy thí dụ là dung dịch hỗn hợp CH_3COOH và CH_3COONa .

Vì CH_3COONa là chất điện ly mạnh :



Nếu nồng độ của axit CH_3COOH đủ lớn, bỏ qua sự điện ly của H_2O :



Thời điểm ban đầu :

$$C_a$$

$$C_M$$

$$0$$

Thời điểm cân bằng :

$$C_a - x$$

$$C_M + x$$

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

$$\Rightarrow K_a = \frac{(C_M + x)x}{(C_a - x)} \Rightarrow x \equiv [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH}$$

(Với C_a, C_M là nồng độ của axit và của muối)

4.8. SỰ THỦY PHÂN :

4.8.1. Cơ chế và điều kiện của phản ứng thủy phân :

Khi hòa tan vào H_2O , các muối sẽ phân ly thành các ion bị hydrat hóa.

- Nếu ion của muối đều là sản phẩm của axit mạnh và bazơ mạnh như : $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, các ion này là những ion trung tính (theo Bronsted) nên chúng không kết hợp được với H_2O vì vậy loại muối này - muối tạo bởi axit mạnh và bazơ mạnh thì không bị thủy phân và dung dịch luôn có $\text{pH} = 7$.

- Còn khi các ion được tạo từ axit yếu hoặc (và) bazơ yếu thì các ion này sẽ tương tác được với H_2O , ta nói có sự thủy phân .

Thí dụ như muối NH_4Cl được xem như tạo thành từ bazơ yếu NH_3 và axit mạnh HCl nên axit liên hợp của bazơ yếu NH_3 là axit NH_4^+ tương đối mạnh nên nó tương tác được với H_2O , còn bazơ liên hợp Cl^- của axit mạnh HCl sẽ là bazơ rất yếu - có tính trung tính không kết hợp được với H_2O . Vậy thì : $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

4.8.2. Tính pH của dung dịch muối tạo bởi axit mạnh và bazơ yếu :

Ta có thể dùng lại thí dụ trên với muối NH_4Cl . Khi tan trong nước NH_4Cl phân ly hoàn toàn : $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$. Cl^- có tính trung tính, nó không bị thủy phân, còn NH_4^+ bị thủy phân theo phương trình : $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_a} \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$.

Hằng số cân bằng $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ này được gọi là **hằng số thủy phân**. Ta cũng để ý

thấy rằng việc tính pH của dung dịch này chính là tính pH của axit NH_4^+ là axit liên hợp của bazơ yếu NH_3 . Trên quan điểm của Bronsted - Lowry thì pH của sự thủy phân chính là pH của axit (hoặc bazơ) và K_a . $K_{\text{NH}_3} = 10^{-14}$. Vì $K_a \cdot C_{\text{NH}_4^+} \gg K_{\text{H}_2\text{O}}$, nên bỏ qua sự điện ly của H_2O .

Bảo toàn điện tích : $C_M = [\text{Cl}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

Bảo toàn khối lượng : $C_M = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$.

Từ phương trình thủy phân NH_4^+ ta luôn luôn có : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3]$

$$\Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_M - [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{NH}_3}}. \text{ Từ đó suy ra } [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH}$$

Độ thủy phân (h) : là tỉ số của số mol muối bị thủy phân với số mol muối tan. Qua định nghĩa ta thấy độ thủy phân giống với độ điện ly - vì vậy mối quan hệ giữa độ thủy phân h với hằng số thủy phân cũng giống như mối quan hệ giữa độ điện ly với hằng số điện ly. Nên độ thủy phân ngoài việc phụ thuộc vào bản chất của muối, còn phụ thuộc vào nhiệt độ - nhiệt độ càng cao thì độ thủy phân càng lớn (vì phản ứng thủy phân là phản ứng nghịch với phản ứng trung hòa), độ thủy phân cũng phụ thuộc vào nồng độ - khi dung dịch càng loãng độ thủy phân càng lớn (chứng minh như độ điện ly).

4.8.3. Tính pH của dung dịch muối tạo từ axit yếu và bazơ mạnh :

Như muối CH_3COONa chẳng hạn, cũng chứng minh tương tự như trên. CH_3COONa khi tan trong nước : $\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$. Na^+ trung tính không bị thủy phân, còn CH_3COO^- bị thủy phân theo phương trình : $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_b} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$. Với hằng số thủy phân $K_b =$

$\frac{10^{-14}}{K_{CH_3COOH}}$. Thông thường $K_b \cdot C_{CH_3COO^-} \gg K_{H_2O}$, nên bỏ qua sự điện ly của H_2O . Rồi áp dụng bảo

toàn khối lượng và bảo toàn điện tích như trên sẽ tính được pH. Cũng có thể chứng minh một cách đơn giản hơn : $CH_3COO^- + H_2O \xrightleftharpoons{K_b} CH_3COOH + OH^-$

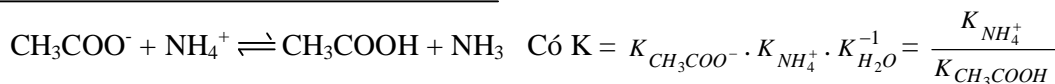
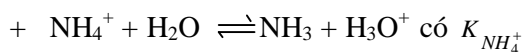
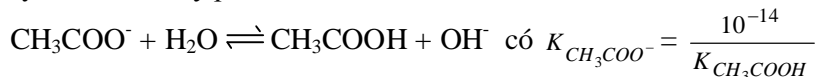
$$\begin{array}{l} \text{[ban đầu]} \quad C_M \quad - \quad 0 \quad 0 \\ \text{[cân bằng]} \quad C_M - x \quad - \quad x \quad x = [OH^-] \end{array}$$

Với C_M là nồng độ muối ban đầu. Từ đó : $K_b = \frac{10^{-14}}{K_{CH_3COOH}} = \frac{x^2}{C_M - x}$.

Từ đó tính được x chính là $[OH^-]$, rồi suy ra pH

4.8.4. Tính pH của dung dịch muối tạo từ axit yếu và bazơ yếu :

Ta có thể lấy muối CH_3COONH_4 làm thí dụ minh họa. CH_3COONH_4 là chất điện ly mạnh : $CH_3COONH_4 \rightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$. Bỏ qua sự điện ly của H_2O . Vì CH_3COO^- là bazơ yếu và NH_4^+ là axit yếu nên bị thủy phân :



$$\begin{array}{l} \text{[ban đầu]} \quad C_M \quad C_M \quad 0 \quad 0 \\ \text{[cân bằng]} \quad C_M - x \quad C_M - x \quad x \quad x \end{array}$$

Vậy : $K = \frac{K_{NH_4^+}}{K_{CH_3COOH}} = \frac{x^2}{(C_M - x)^2} \Rightarrow \frac{x}{C_M - x} = \left(\frac{K_{NH_4^+}}{K_{CH_3COOH}}\right)^{\frac{1}{2}}$.

Hay : $\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \left(\frac{K_{NH_4^+}}{K_{CH_3COOH}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (*)$.

$[H^+]$ được tính do phản ứng : $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$.

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \cdot K_{CH_3COOH} \quad (**)$$

Thế (*) vào (**) ta có : $[H_3O^+] = \left(\frac{K_{NH_4^+}}{K_{CH_3COOH}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot K_{CH_3COOH} = (K_{NH_4^+} \cdot K_{CH_3COOH})^{\frac{1}{2}}$.

Hay : $[H_3O^+] = (K_{a1} \cdot K_{a2})^{\frac{1}{2}}$. Viết cách khác : $[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$.

Vậy : $pH = -\lg [H^+] = -\frac{1}{2} \lg(K_{a1} \cdot K_{a2})$

Ta thấy đối với muối tạo bởi axit yếu và bazơ yếu độ pH của muối không phụ thuộc vào nồng độ muối mà chỉ phụ thuộc vào bản chất của muối.

4.9. PHẢN ỨNG TRUNG HÒA :

Phản ứng trung hòa là phản ứng giữa axit và bazơ. Người ta thường dùng phản ứng này để xác định nồng độ của dung dịch axit hay bazơ.

Nếu gọi N_a, V_a lần lượt là nồng độ đương lượng và thể tích của chất a.

Nếu gọi N_b, V_b lần lượt là nồng độ đương lượng và thể tích của chất b.

Nếu 2 chất a và b này *phản ứng vừa đủ*. Theo định luật đương lượng : số mol đương lượng của chất a là $n_a = N_a \cdot V_a$. Chất b : $N_b \cdot V_b = n_b$. Vì a và b tác dụng vừa đủ nên :

$N_a \cdot V_a = N_b \cdot V_b$. Vì vậy nếu biết được $N_a \cdot V_a$ và V_b ta có thể tìm được N_b . Người ta gọi cách xác định nồng độ đương lượng N_a hay N_b như thế gọi là cách chuẩn độ. Điểm mà tại đó 2 chất a và

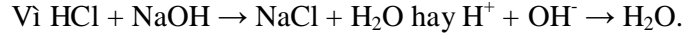
b vừa hết (vừa đủ) gọi là điểm tương đương. Còn tập hợp các điểm pH trong việc chuẩn độ gọi là đường cong chuẩn độ.

Ta xét sự chuẩn độ qua 3 trường hợp :

4.9.1. Chuẩn độ một axit mạnh (a) bằng một bazơ mạnh (b)

Để đơn giản ta xét sự chuẩn độ dung dịch HCl bằng dung dịch NaOH.

- Thời điểm ban đầu chưa chuẩn độ, lúc ấy $[H^+]$ lớn nhất, vì vậy pH bé nhất.
- Khi cho dung dịch NaOH vào thì nồng độ H^+ giảm dần, vì vậy pH tăng dần.



Lúc ấy $N_a V_a > N_b V_b \Rightarrow [HCl]_{dur} = [H^+]_{dur} = \frac{N_a V_a - N_b V_b}{V_a + V_b}$

$\Rightarrow pH = -\lg[H^+]_{dur} = -\lg \frac{N_a V_a - N_b V_b}{V_a + V_b}$

- Khi tới điểm tương đương : $N_a V_a = N_b V_b$

Vì HCl và NaOH là axit mạnh và bazơ mạnh nên dung dịch NaCl có tính trung tính nên $pH = -\lg[H^+] = 7$.

- Thêm tiếp NaOH vào, lúc ấy $N_b V_b > N_a V_b \Rightarrow [OH^-]_{dur} = \frac{N_b V_b - N_a V_a}{V_a + V_b}$

$\Rightarrow pOH = -\lg[OH^-]_{dur} = -\lg \frac{N_b V_b - N_a V_a}{V_a + V_b}$

$\Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 + \lg \frac{N_b V_b - N_a V_a}{V_a + V_b}$

Thí dụ : Chuẩn độ 100ml dung dịch HCl 1 N từ dung dịch NaOH

- Chưa chuẩn độ : $pH = 0$

- Khi cho 99 ml NaOH $\Rightarrow [H^+] = \frac{100 - 99}{199} \Rightarrow pH \approx 2,3$

- Khi cho 99,9 ml NaOH $\Rightarrow [H^+] = \frac{0,1}{199,9} \rightarrow pH \approx 3,3$

- Khi cho 99,99 ml NaOH $\rightarrow pH \approx 4,3$

- Khi cho 99,999 ml NaOH $\rightarrow pH \approx 5,3$

- Khi cho 100 ml NaOH $\rightarrow pH \approx 7$

- Khi cho 100,0001 ml NaOH $\rightarrow pH \approx 7,7$

- Khi cho 100,001 ml NaOH $\rightarrow pH \approx 8,7$

- Khi cho 100,01 ml NaOH $\rightarrow pH \approx 9,7$

- Khi cho 100,1 ml NaOH $\rightarrow pH \approx 10,7$

Trong quá trình trung hòa đến 99,9% axit lúc ấy pH từ 0 - 3,3. Đến đây khi thêm 1 lượng rất bé NaOH thì pH từ 3,3 - 10,7 - khoảng này gọi là bước nhảy chuẩn độ.

Dựa trên đường cong chuẩn độ đó (giữa axit mạnh và bazơ mạnh) có thể dùng chất chỉ thị mà khoảng đổi màu nằm trong bước nhảy đó như : metyl da cam : 3,1 - 4,4 ; Quỳ : 6 - 8 ; phenolphthalein từ : 8 - 10.

4.9.2. Chuẩn độ một axit yếu bằng bazơ mạnh

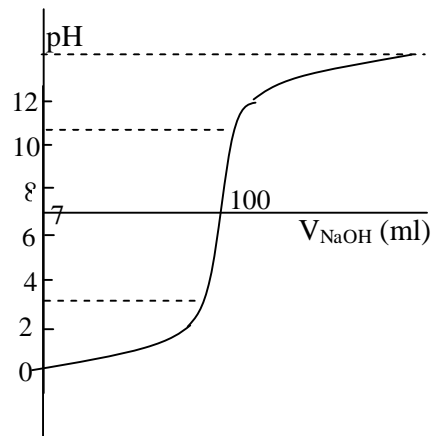
(Như CH_3COOH bằng NaOH)

- Khi $V_b = 0 \Rightarrow pH = \frac{1}{2} (pK_a - \lg N_a)$

- Khi $V_b N_b < V_a N_a$ dung dịch lúc bấy giờ chứa axit yếu CH_3COOH dư và muối CH_3COONa . Vậy dung dịch là dung dịch đệm .

$pH = pK_a - \lg \frac{V_a N_a - V_b N_b}{V_b N_b}$

- Khi $V_b N_b = V_a N_a$: điểm tương đương, dung dịch lúc ấy là dung dịch muối CH_3COONa có tính bazơ $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg \frac{V_a N_a}{V_a + V_b}$.



- Khi $V_b N_b > V_a N_a$, dung dịch có NaOH dư và CH_3COONa :

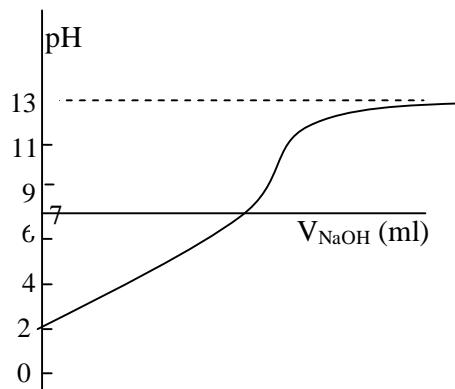
$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{V_b N_b - V_a N_a}{V_a + V_b}$$

Để làm thí dụ ta khảo sát khi chuẩn độ 100ml dung dịch CH_3COOH 1N từ dung dịch NaOH 1N.

Bước nhảy chuẩn độ từ pH = 8 đến pH = 11. Trong trường hợp này dùng chất chỉ thị phenolphthalein.

4.9.3. Chuẩn độ một bazơ yếu bằng axit mạnh :

Cách làm tương tự như chuẩn độ một axit yếu bằng bazơ mạnh nhưng các xuất phát điểm sẽ khác và bước nhảy chuẩn độ nằm trong môi trường axit. Vì vậy trong trường hợp này dùng metyl da cam.



4.10. DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY ÍT TAN :

Tích số tan và sự quan hệ giữa tích số tan và độ tan :

Các chất điện ly ít tan nên nó tan rất ít, như vậy nó tạo thành dung dịch rất loãng. Vì vậy các chất này điện ly hoàn toàn, lúc ấy có cân bằng dị thể : $A_m B_n (r) \rightleftharpoons m A^{n+} + n B^{m-}$

Khi có cân bằng, ta áp dụng các thành quả của cân bằng, lúc ấy hằng số cân bằng trong hệ dị thể này gọi là tích số tan T : $T_{A_m B_n} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$. Vậy tích số tan của một hợp chất ít tan là tích số nồng độ các ion của nó trong dung dịch bão hòa.

Xuất xứ của tích số tan là hằng số cân bằng, vậy tích số tan của một chất phụ thuộc vào bản chất của chất tan, bản chất của dung môi và nhiệt độ. (nếu chất điện ly ít tan là chất khí thì tích số tan còn phụ thuộc vào áp suất nữa).

Tích số tan T có thể xác định bằng thực nghiệm hay được xác định bằng các dữ liệu nhiệt động học ($\Delta G_T^0 = -RT \ln T$)

Trong những điều kiện như nhau, chất nào có tích số tan càng bé thì chất đó càng ít tan, nghĩa là độ tan càng bé. Như vậy ta thấy giữa tích số tan và độ tan có mối quan hệ rất mật thiết, khi biết độ hòa tan của một chất, người ta dễ dàng tính được tích số tan của chất đó và ngược lại. Thí dụ như ở trong nước AgI ít tan hơn AgBr , còn AgBr thì lại ít tan hơn AgCl vì thực nghiệm cho biết $T_{\text{AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-16} < T_{\text{AgBr}} = 7,7 \cdot 10^{-13} < T_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$ (Theo Hoá chất tinh khiết)

Nếu gọi S là độ hòa tan (mol/l). Thí dụ : $\text{CaF}_2(r) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$. Từ phương trình cân bằng dị thể này ta thấy, nếu CaF_2 tan được S (mol/l) thì sẽ bị phân ly hoàn toàn cho S mol Ca^{2+} và $2S$ mol F^- . Vậy $T_{\text{CaF}_2} = [S] [2S]^2 = 4S^3$. Tra bảng tích số tan ta có

$$T_{\text{CaF}_2} = 4 \cdot 10^{-11}. \text{ Vậy độ tan } S \text{ của } \text{CaF}_2 \text{ là } S = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l.}$$

Điều kiện tạo thành kết tủa hay hòa tan kết tủa :

Biết tích số tan của một chất người ta có thể dự đoán dễ dàng một chất có kết tủa hay không khi trong dung dịch có mặt các ion tạo thành hợp chất đó :

- Nếu khi tích số các ion tạo thành kết tủa ở trong dung dịch lớn hơn tích số tan T của chất đó thì lúc ấy sẽ có hiện tượng kết tủa.

- Ngược lại khi tích số các ion có thể tạo thành kết tủa ở trong dung dịch nhỏ hơn tích số tan T của chất ít tan thì chưa có kết tủa.

Thí dụ : Khi trộn lẫn hai thể tích bằng nhau của dung dịch SrCl_2 0,02M và dung dịch K_2SO_4 0,04M. Lúc ấy có kết tủa không ? Biết $T_{\text{SrSO}_4} = 3,6 \cdot 10^{-7}$.

Giải : Khi trộn 2 thể tích bằng nhau của 2 chất thì nồng độ mỗi chất giảm đi một nửa, vì vậy sau khi trộn thì : $[\text{Sr}^{2+}] = [\text{SrSO}_4] = 0,02/2 = 0,01$ và $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{K}_2\text{SO}_4] = 0,04/2 = 0,02$

Tích số các ion lúc ấy : $[\text{Sr}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \cdot 0,02 = 2 \cdot 10^{-4} > T_{\text{SrSO}_4} = 3,6 \cdot 10^{-7}$. Vậy khi trộn hai dung dịch trên theo nồng độ đã cho thì lúc ấy kết tủa SrSO_4 được tạo nên.

Bây giờ cũng thí dụ trên, nếu ta cho thêm vào dung dịch bão hòa SrSO_4 ở trên 0,01mol/l dung dịch H_2SO_4 , thì lúc ấy do khi cho thêm $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,01$ mol/l thì theo nguyên lý Le

Châtelier cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều làm giảm nồng độ SO_4^{2-} thêm vào tức làm tăng lượng kết tủa, không những vậy dựa vào tích số tan ta còn có thể tính được độ tan của SrSO_4 trong dung dịch H_2SO_4 lúc đó : Gọi $x = [\text{Sr}^{2+}]$ trong dung dịch sau khi tạo kết tủa nữa với $\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow$ trong dung dịch lúc ấy ngoài nồng độ của SO_4^{2-} có x (mol/l) còn có một lượng SO_4^{2-} mới thêm vào do $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,01$ (mol/l) nữa $\Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = x + 0,01$. Dung dịch này là dung dịch bão hòa, nên : $[\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = T_{\text{SrSO}_4} = 3,6.10^{-7} \Leftrightarrow x(x + 0,01) = 3,6.10^{-7} \Rightarrow x = 3,6.10^{-5}$ mol/l. Vậy độ tan của SrSO_4 trong dung dịch H_2SO_4 bé hơn độ tan của nó trong nước nguyên chất ($S = \sqrt{T_{\text{SrSO}_4}} = \sqrt{3,6.10^{-7}} = 6.10^{-4}$) và bé hơn : $\frac{6.10^{-4}}{3,6.10^{-5}} \approx 16,67$ lần

4.11.SỰ TẠO PHỨC TRONG DUNG DỊCH :

Phức chất đã được đề cập trong học phần cấu tạo chất, bây giờ chỉ tìm hiểu về cân bằng khi tạo phức. Nếu trong dung dịch có ion trung tâm (ký hiệu chung là M^{n+}) có các phối tử (ký hiệu L), với điều kiện thích hợp có thể tạo thành phức.

Tổng quát : $M^{n+} + mL \rightleftharpoons ML_m^{n+}$ (Với m là số phối tử trung hòa quanh ion trung tâm)

Khi đạt cân bằng ta có : $K = \frac{[ML_m^{n+}]}{[M^{n+}][L]^m}$

Nếu phức chất càng bền thì $[ML_m^{n+}]$ càng nhiều, K càng lớn, vì vậy hằng số cân bằng K này còn gọi là *hằng số bền của phức* (gọi là K_b).

Ngược lại nếu ta viết : $ML_m^{n+} \rightleftharpoons M^{n+} + mL$

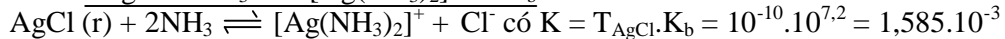
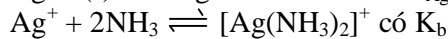
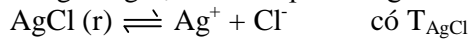
Lúc ấy $K' = \frac{[M^{n+}][L]^m}{[ML_m^{n+}]}$ ta dễ dàng thấy rằng $K' = \frac{1}{K_b}$

Nên người ta gọi hằng số K' là *hằng số không bền của phức* (gọi K_{kb}). Vậy với một phức xác định ở cùng điều kiện nhiệt độ thì : $K_b.K_{kb} = 1$.

Các hằng số bền (hay không bền) giúp ta tính được nồng độ các ion có trong dung dịch, qua đó giúp chúng ta xác định được có kết tủa hay tạo phức khi có sự có mặt đồng thời của các ion trong dung dịch.

Thí dụ : Tính nồng độ tối thiểu của amoniac để hòa tan 0,1 mol AgCl trong 1 lít dung dịch amoniac. Biết tích số tan của AgCl là $T = 10^{-10}$ và hằng số bền của $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ là $K_b = 10^{7,2}$.

Giải : Trong dung dịch có các phản ứng :



$C_{\text{bd}} :$ 0,1 C 0 0

$C_{\text{cb}} :$ - C-0,2 0,1 0,1

(Vì AgCl tan hết 0,1 mol.l⁻¹ sẽ cho được 0,1 mol.l⁻¹ các sản phẩm)

Vậy : $K = \frac{(0,1)^2}{(C-0,2)^2} = 1,585.10^{-3} \Rightarrow C = 2,71 \text{ mol.l}^{-1}$

Vậy nồng độ tối thiểu của NH₃ cần 2,71 mol/l

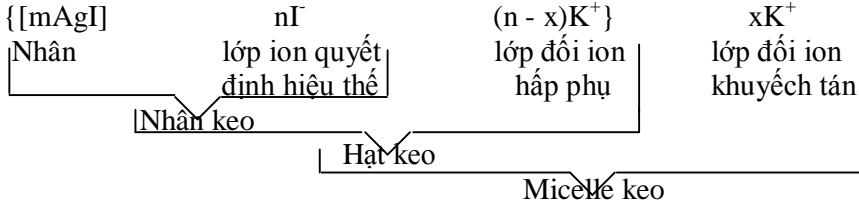
4.12.DUNG DỊCH KEO :

4.12.1.Dung dịch keo, cấu tạo của dung dịch keo :

Dung dịch keo (còn gọi là sol) có được khi kích thước chất tan lớn hơn kích thước phân tử nhiều, vào khoảng từ 10⁰ Å đến 1000 Å, nên chúng tạo ra bề mặt phân chia giữa hạt keo và môi trường, vì vậy người ta cho rằng dung dịch keo là dung dịch giả, nó thuộc hệ vi dị thể, nó được điều chế từ một chất tan nào đó với dung môi rất ít hòa tan, nên người ta cho rằng không có chất keo mà chỉ có dung dịch keo.

Hạt keo có cấu trúc bên trong khác nhau, nó bao gồm nhân keo và lớp hấp phụ. Hạt keo và lớp khuếch tán hình thành nên micelle (mixen) keo. Nhân keo thường sinh ra trong môi trường có chất điện ly, nó là tập hợp nhiều phân tử có cấu trúc tinh thể hấp phụ một số ion âm hoặc dương trên bề mặt của chúng tạo thành hạt tích điện, (mỗi loại keo nhất định hấp thụ những ion cùng dấu) thí dụ keo AgI trong dung dịch KI : nhân keo AgI hút về trên bề mặt của chúng các ion I⁻, chúng có thể tạo thành mạng tinh thể với các phân tử AgI, nhân keo này mang điện tích âm. Nhân keo âm này lại hút một số các ion ngược dấu K⁺ (gọi là đối ion) tạo thành lớp hấp phụ, điện tích của lớp hấp phụ này chưa đủ để trung hòa điện tích của nhân keo. Một phần các đối ion K⁺ khác ở xa hạt keo hơn (để trung hòa điện tích còn lại của hạt keo) gọi là lớp khuếch tán. Khi hạt keo chuyển động trong môi trường phân tán, chỉ có nhân keo và lớp hấp phụ trượt theo nhau, còn lớp khuếch tán tương đối đứng yên.

Có thể biểu diễn micelle keo AgI như sau :

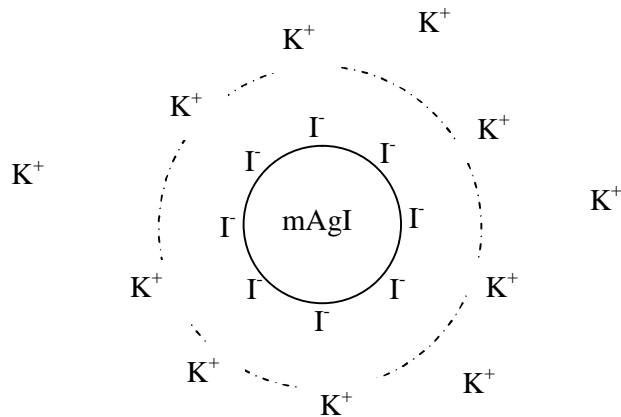


- Với m : số phân tử hợp chất ít tan ;
- n : số ion quyết định hiệu thế
- n - x : số đối ion trong lớp hấp phụ ;
- x : số đối ion trong lớp khuếch tán

Phụ thuộc vào quan hệ giữa hạt keo với môi trường do lực giữa các phân tử trên ranh giới phân chia pha, người ta chia hạt keo làm 2 nhóm : nhóm ưa dung môi và nhóm kỵ dung môi.

-Keo ưa dung môi khi tương tác giữa dung môi và hạt keo khá lớn từ đó hình thành nên lớp solvat bền vững. Thí dụ như keo anbumin, như xà phòng,...

- Keo kỵ dung môi khi tương tác giữa dung môi và hạt keo yếu vì vậy hạt keo hầu như không hấp phụ các phân tử của môi trường. Thí dụ như dung dịch keo của các kim loại,...



4.12.2. Tính chất của dung dịch keo :

- **Tính chất quang học :** Khi chiếu chùm tia sáng vào dung dịch keo thì các hạt keo sẽ khuếch tán ánh sáng hay (và) hấp thụ ánh sáng. Trong sự khuếch tán ánh sáng mà hiện tượng Tyndahl là một điển hình, đó là hiện tượng xuất hiện khi chiếu chùm ánh sáng mạnh qua dung dịch keo, thì có một chớp ánh sáng rất rõ trên đường đi của chùm sáng.

Hiện tượng do Tyndahl phát hiện này được giải thích là do tia sáng trên đường đi của nó gặp những hạt keo có kích thước lớn gây ra hiện tượng nhiễu xạ, tia sáng sẽ khuếch tán theo khắp mọi hướng và biến thành các điểm sáng làm ta trông thấy rõ đường đi của tia sáng. Hiện tượng này ta có thể thấy được khi chiếu đèn pha trong đêm tối và càng rõ hơn khi có bụi hoặc hơi nước trong luồng ánh sáng. Người ta lợi dụng hiện tượng Tyndahl để chế tạo kính siêu hiển vi.

Ngoài hiện tượng khuếch tán dung dịch keo cũng giống dung dịch phân tử, nó cũng hấp thụ ánh sáng và tuân theo các định luật quang học

- **Tính chất động học :** Vì hạt keo có kích thước lớn hơn phân tử, nên khi ở trong dung dịch, nó bị các phân tử của môi trường trong khi chuyển động nhiệt va đập hỗn loạn lên, nên hạt keo sẽ chuyển động theo chiều của hợp lực trong thời điểm đó, nên các hạt keo chuyển động rất phức tạp. Ngoài ra khi lực va đập của các phân tử môi trường lên hạt keo bị lệch tâm thì hạt keo còn có chuyển động quay.

Trong quá trình chuyển động hỗn loạn, nồng độ tại một điểm nào đó trong dung dịch keo khác với các điểm khác, vì vậy có sự khuếch tán xảy ra : các hạt (hạt keo và phân tử môi trường) sẽ di chuyển từ nơi có nồng độ cao sang nơi có nồng độ thấp cho đến lúc đạt được sự cân bằng về nồng độ, nhưng vì hạt keo có kích thước lớn nên sự khuếch tán của dung dịch keo bé.

Sự chuyển động hỗn loạn của các hạt còn gây ra hiện tượng thẩm thấu như dung dịch phân tử, nhưng cũng vì kích thước lớn của hạt keo so với phân tử nên dung dịch keo gây ra áp suất thẩm thấu cũng bé.

- **Tính chất điện** : Hạt keo thường tích điện, nên dung dịch keo hay có hiện tượng điện di là hiện tượng mà các hạt keo di chuyển về một cực nào đó dưới tác dụng của điện trường. Người ta ứng dụng hiện tượng điện di để tách các oxit ra khỏi cao lanh, tạo lớp phủ latex lên bề mặt kim loại, tách các protit,...

4.12.3. Điều chế dung dịch keo :

Do hạt keo có kích thước trung gian giữa phân tử và các hạt thô, nên có 2 phương pháp tổng quát để điều chế dung dịch keo là phương pháp ngưng tụ và phương pháp phân tán. Nguyên tắc của các phương pháp này là : trong phương pháp ngưng tụ thì từ các ion, nguyên tử, phân tử tập hợp lại thành hạt keo, ngược lại trong phương pháp phân tán, người ta chia nhỏ các hạt thô đến kích thước hạt keo.

Nhưng dù là phương pháp nào thì cũng tuân theo 2 điều kiện :

- Hạt keo phải ít tan hay hoàn toàn không tan trong môi trường phân tán.
- Phải có chất ổn định (còn gọi là chất làm bền), chất này được hấp phụ lên bề mặt của hạt keo làm phát sinh điện tích hay "cô lập" hạt keo, nó có nhiệm vụ làm cho các hạt keo không liên kết lại với nhau được thành các hạt lớn hơn. Chất ổn định có thể là chất được cho từ ngoài vào hoặc là có sẵn trong hệ do sự hình thành trong quá trình điều chế.

* Trong phương pháp ngưng tụ do xuất phát điểm của phương pháp, lại có phương pháp vật lý hay phương pháp hóa học. Trong phương pháp vật lý, thường là thay đổi một số thông số của hệ (nhiệt độ, dung môi,...) lúc ấy trong hệ sẽ xuất hiện những chất không tan rồi với một số điều kiện thích hợp, hạt keo sẽ hình thành, thí dụ như trộn lưu huỳnh bão hòa trong nước với rượu etylic thì keo lưu huỳnh sẽ được tạo nên. Còn với phương pháp hóa học thì trộn các chất thích hợp lại với nhau sao cho sản phẩm tạo nên là chất ít tan (hoặc không tan) rồi kết hợp với chất ổn định hạt keo được hình thành. Trong phương pháp hóa học khi trộn các chất phải có một quy trình nghiêm ngặt, thí dụ như khi trộn dung dịch loãng AgNO_3 với dung dịch loãng KI, lúc ấy sẽ xảy ra phản ứng :
 $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{AgI} \downarrow + \text{KNO}_3$

Một trong các chất phản ứng dư (nhiều) là chất ổn định, nếu dư AgNO_3 thì AgI sẽ hấp phụ Ag^+ , lúc ấy nhân keo sẽ tích điện dương, các ion NO_3^- sẽ tạo thành lớp hấp phụ và lớp khuếch tán tạo thành micelle keo, nếu dư KI thì I sẽ bị AgI hấp phụ tạo thành nhân keo tích điện âm và các đối ion K^+ sẽ tạo thành lớp hấp phụ và lớp khuếch tán.

* Với phương pháp phân tán nhờ vào cơ học (nghiên) hoặc bằng siêu âm hay bằng hồ quang, ngoài ra còn có phương pháp pepti hóa...

4.12.4. Sự đông tụ keo :

Khi các hạt keo bằng cách nào đó va chạm với nhau và kết hợp được với nhau, lúc ấy sẽ tạo thành kết tủa, hiện tượng này được gọi là sự đông tụ keo.

- Với keo kỵ dung môi do trên các hạt keo tích điện cùng dấu, nên các hạt keo sẽ đẩy nhau và các hạt không dính lại với nhau được. Sự đông tụ keo xảy ra khi ta làm mất điện tích của hạt keo bằng cách cho chất điện ly vào dung dịch keo, lúc ấy các hạt keo tích điện sẽ hút các ion ngược dấu (do có nhiều trong dung dịch) và làm trung hòa hạt keo khi đó các hạt keo trong khi chuyển động nhiệt sẽ kết hợp lại với nhau và kết tủa sẽ lắng xuống, sự sa lắng phù sa ở cửa sông (với biển) là một thí dụ.

- Còn với keo ưa dung môi thì sự đông tụ sẽ khó hơn do hạt keo không tích điện, mà các hạt keo được "bảo vệ" bằng các lớp solvat (hoặc hydrat, nếu dung môi là nước). Do vậy loại keo này chỉ đông tụ khi bằng cách nào đó phá vỡ các lớp solvat này - người ta thường cho vào dung dịch keo các muối ưa dung môi, để các ion của muối này đánh lấy lớp solvat, các hạt keo sẽ mất lớp

bảo vệ và sẽ bị đông tụ. Thí dụ như để tách xà phòng ra khỏi dung dịch keo, người ta cho muối ăn vào, xà phòng bị tách khỏi nước muối và nổi lên trên

BÀI TẬP

- 1) Hoà tan 50 g tinh thể $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ vào 250g nước. Tính nồng độ % của dung dịch này.
- 2) Tìm khối lượng nước và sulfat đồng tinh thể $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ cần thiết để điều chế 1 lít dung dịch chứa 8% CuSO_4 . Cho khối lượng riêng của dung dịch CuSO_4 8% là $1,084 \text{ g.ml}^{-1}$.
- 3) Cần phải lấy bao nhiêu ml H_2SO_4 96% ($d = 1,84 \text{ g.ml}^{-1}$) để điều chế 100 ml dung dịch H_2SO_4 15% ($d = 1,1 \text{ g.ml}^{-1}$).
- 4) Tìm nồng độ molan, C_N , C_M của dung dịch H_2SO_4 15% ($d = 1,1 \text{ g.ml}^{-1}$).
- 5) Tìm nồng độ molan và nồng độ phân mol của chất tan trong dung dịch đường saccarose $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 67%.
- 6) Để trung hoà 42ml dung dịch H_2SO_4 cần 14 ml dung dịch kiềm 0,3 N. Xác định nồng độ mol của H_2SO_4 .
- 7) Làm lạnh 364,4 g dung dịch có chứa 0,2 mol Na_2SO_4 xuống 7°C thì khối lượng tinh thể ngậm 10 phân tử nước kết tủa là bao nhiêu? Biết dung dịch bão hoà này ở 7°C có nồng độ 7,1%.
- 8) Nhiệt độ sôi của dung dịch nước saccarose là $101,04^\circ\text{C}$. Tính nồng độ % của saccarose trong dung dịch. Dung dịch này đông đặc ở nhiệt độ nào? Cho khối lượng riêng của dung dịch này bằng 1. Hằng số nghiệm đông và nghiệm sôi của nước lần lượt là : 1,86 và 0,52.
- 9) Nhiệt độ sôi của CS_2 nguyên chất là 319,2K. Dung dịch chứa 0,217g S trong 19,31g CS_2 sôi ở 319,304K. Hằng số nghiệm sôi của CS_2 là 2,37. Xác định số nguyên tử S trong 1 phân tử lưu huỳnh khi tan trong CS_2 . Cho $S = 32$
- 10) Một hợp chất hữu cơ X có chứa 50,69% C ; 4,23% H và 45,08% O. Khi hoà tan 2,08 g X trong 60g benzen thì dung dịch lúc ấy sẽ đông đặc ở $4,25^\circ\text{C}$. Xác định công thức phân tử của X. Biết nhiệt độ đông đặc của benzen tinh khiết là $5,5^\circ\text{C}$ và hằng số nghiệm đông của benzen là $K_d = 5,12$.
- 11) Ở 20°C , áp suất hơi (bão hoà) của nước nguyên chất là 17,54 mmHg, áp suất hơi của dung dịch chất tan không bay hơi, không điện ly là 17,22 mmHg. Xác định áp suất thẩm thấu của dung dịch ở 40°C , biết ở nhiệt độ này khối lượng riêng của dung dịch là $1,01 \text{ g.ml}^{-1}$, khối lượng mol của chất tan là 60.
- 12) Nồng độ H^+ trong dd acid formic 0,2M có $K_a = 0,8 \cdot 10^{-4}$ sẽ giảm xuống bao nhiêu lần khi thêm 0,1 mol muối HCOONa vào 1 lít dung dịch này?
- 13) Có dung dịch CH_3COOH 0,1M. (biết $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$)
 - a) Cần phải thêm bao nhiêu mol CH_3COOH vào 1 lít dung dịch đó để độ điện ly của acid giảm đi một nửa (xem thể tích dung dịch không đổi khi thêm). Tính pH của dung dịch mới.
 - b) Nếu thêm vào 1 lít dung dịch CH_3COOH 0,1M một lượng HCl là 0,05 mol (xem V_{dd} không đổi khi thêm) thì pH của dung dịch là bao nhiêu?
- 14) Xét dung dịch NH_3 0,01M ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$)
 - a) Tính pH của dung dịch.
 - b) Nếu trong 100 ml dung dịch trên có 0,535 g NH_4Cl hoà tan thì pH sẽ là bao nhiêu?
- 15) Tính lượng NaF có trong 100 ml dung dịch HF 0,1M. Biết dung dịch có pH = 3, K_a của HF là $3,17 \cdot 10^{-4}$.
- 16) Người ta trung hoà 100ml dung dịch CH_3COOH 0,1N ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) bằng dung dịch NaOH 0,1N. Tính pH của dung dịch:
 - a) Trước khi thêm NaOH
 - b) Khi đã thêm 50ml NaOH.
 - c) Khi đã thêm 100ml NaOH.
- 17) a) Cho 0,001 mol NaOH vào 100ml nước. Tính pH của dung dịch.
b) Một dung dịch đệm tạo bởi 0,5mol/l CH_3COOH và 0,5mol/l CH_3COONa . Tính pH của dung dịch khi ta thêm 0,001mol NaOH vào 100ml dung dịch trên. Biết CH_3COOH có $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

- 18) Cho $T_{AgCN} = 1,6.10^{-14}$.
- Tính theo mol/l độ hoà tan của muối này trong nước.
 - Một lít dung dịch chứa 10^{-8} mol Ag^+ . Phải thêm tối thiểu bao nhiêu mol CN^- để $AgCN$ bắt đầu kết tủa.
- 19) $Mg(OH)_2$ có $T = 8,9.10^{-12}$. Tính :
- Độ hoà tan của chất này trong nước.
 - Độ hoà tan của chất này trong KOH $0,01M$.
 - Ở dung dịch có $pH = 5$, một dung dịch chứa $0,01M$ Mg^{2+} đã kết tủa dưới dạng $Mg(OH)_2$ chưa ?
- 20) CaC_2O_4 có $T = 3,6.10^{-9}$. Có $0,768g$ CaC_2O_4
- Tính thể tích tối thiểu của nước nguyên chất cần để hoà tan hoàn toàn lượng CaC_2O_4 trên.
 - Nếu dùng dung dịch $CaCl_2$ $0,06M$ để hoà tan hoàn toàn lượng CaC_2O_4 trên thì cần thể tích tối thiểu bao nhiêu ?
- 21) Tính khối lượng chất kết tủa có được (nếu có) trong mỗi trường hợp sau :
- 100 ml dung dịch $BaCl_2$ $10^{-4}M$ + 10^{-5} mol Na_2SO_4 .
 - 50 ml dung dịch $AgNO_3$ $2.10^{-4}M$ + 50 ml dung dịch HCl $2.10^{-4}M$
 Biết $BaSO_4$ có $T = 10^{-10}$ và $AgCl$ có $T = 1,6.10^{-10}$
- 22) Nồng độ H^+ sinh ra trong dd Al^{3+} chủ yếu do sự : $Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+$ có $K_a = 10^{-5}$.
 Tính nồng độ ban đầu của Al^{3+} khi $Al(OH)_3$ bắt đầu kết tủa và pH của dd này, biết rằng tích số tan của $Al(OH)_3$ là 10^{-32} .
- 23) Tính lượng tối đa CuS tan trong 1 lít dd HCl $1M$, biết : CuS có $T = 10^{-40}$.
 H_2S có $K_1 = 10^{-7}$ và $K_2 = 1,3.10^{-13}$
- 24) Người ta dự định làm kết tủa CdS từ 1 dung dịch có chứa Cd^{2+} và Zn^{2+} (có nồng độ $[Cd^{2+}] = [Zn^{2+}] = 0,02M$) bằng cách làm bão hoà một cách liên tục dung dịch với H_2S .
- Người ta phải điều chỉnh pH của dung dịch trong giới hạn nào để có thể làm kết tủa một số lượng tối đa CdS mà không làm kết tủa ZnS ?
 - Tính số mol Cd^{2+} còn lại trong dung dịch khi ZnS bắt đầu kết tủa, biết rằng :
 - Dung dịch bão hoà H_2S có $[H_2S] = 0,1M$.
 - H_2S có $K_1 = 10^{-7}$ và $K_2 = 1,3.10^{-13}$
 - CdS có $T = 10^{-28}$
 - ZnS có $T = 10^{-22}$
- 25) Xét phản ứng : $Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^{+} + H_3O^+$ có $K_a = 10^{-22}$. Hỏi ở nồng độ nào của $FeCl_3$ thì bắt đầu có kết tủa $Fe(OH)_3$. Tính pH của dung dịch đó. Biết $Fe(OH)_3$ có $T = 10^{-38}$
- 26) Có 1 mẫu dung dịch acid propionic bị lẫn tạp chất acid acetic. Pha loãng $10g$ dung dịch này thành $100ml$ (dung dịch A). Giá trị pH của dung dịch A bằng $2,91$. Để trung hoà $20ml$ dung dịch A cần dùng $17,6ml$ dung dịch $NaOH$ $0,125M$. Tính nồng độ % của các acid trong dung dịch ban đầu. Biết CH_3COOH có $K_a = 1,75.10^{-5}$; C_2H_5COOH có $K_a = 1,34.10^{-5}$.
- 27) Sục khí H_2S ($pK_1 = 7$ và $pK_2 = 14$) vào nước. Dung dịch bão hoà H_2S ở bất kỳ điều kiện bằng $0,1M$.
- Thiết lập phương trình $pS = -\lg [S^{2-}] = f(pH)$.
 - Một dd chứa các ion Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} và Mn^{2+} đều có nồng độ $10^{-2}M$. Các giá trị tương ứng $pT_t = -\lg T_t$ là 28 ; 22 ; 17 và 10 . Hỏi ở pH_1 nào thì bắt đầu kết tủa từng sunfua một và ở pH_2 nào thì từng sunfua ấy kết thúc sự kết tủa. Sự kết thúc kết tủa được coi gần đúng khi $[M^{2+}] = 10^{-4}M$.
- 28) Nếu pha loãng dd Al^{3+} thì thấy $Al(OH)_3$ bắt đầu kết tủa ở $pH = 5$. Tính nồng độ mol ban đầu của Al^{3+} khi bắt đầu xuất hiện kết tủa, biết tích số tan của $Al(OH)_3$ là $T = 10^{-32}$.
- 29) Dd Mn^{2+} $10^{-2}M$ được bão hoà bằng H_2S nồng độ $0,1M$. Có kết tủa MnS không ? Biết MnS có $T = 10^{-15}$ và H_2S có $K_1 = 10^{-7}$ và $K_2 = 10^{-14}$.
- 30) Trong 1 lít dd chứa 1 mol $AgNO_3$ và 2 mol NH_3 .
- Tính nồng độ các ion Ag^+ , $[Ag(NH_3)_2]^+$ và NH_3 khi cân bằng.
 - Thêm HNO_3 vào dd trên (xem thể tích dd không biến đổi). Tính pH của dd khi 99% $[Ag(NH_3)_2]^+$ bị phân huỷ.
 Cho : Hằng số không bền của $[Ag(NH_3)_2]^+$ là $K_{kb} = 10^{-7,2}$ và NH_3 có $K_b = 1,58.10^{-5}$.

CHƯƠNG 5

PHẢN ỨNG OXI HOÁ KHỬ HÓA HỌC VÀ DÒNG ĐIỆN

5.1. PHẢN ỨNG OXI HOÁ KHỬ :

Có thể nói trong phản ứng hóa học có hai loại : phản ứng không làm thay đổi mức oxi hóa như phản ứng trung hòa, phản ứng trao đổi,... và phản ứng có thay đổi mức oxi hóa - là phản ứng oxi hóa khử, nó là loại phản ứng xảy ra nhiều nhất trong hóa học.

Để thay đổi mức oxi hóa thì trong phản ứng có sự chuyển dời electron - khi có sự chuyển dời electron thì có dòng điện phát sinh vì vậy giữa phản ứng oxi hóa khử và dòng điện có mối tương quan chặt chẽ.

5.1.1. Mức oxi hóa

Là điện tích quy ước - là ion giả tưởng do con người đặt ra để tiện phân loại phản ứng. Thí dụ như người ta xem như phân tử HNO_3 được tạo thành từ 1 ion H^+ , 1 ion N^{+5} và 3 ion O^-2 , trong thực tế không có ion N^{+5} (mà có ion NO_3^-). Vì vậy với mức oxi hóa phải viết dấu (+ hay -) trước rồi đến số sau. (Còn ion có thật tồn tại trong dung dịch thì phải viết số trước dấu sau, như Na_2SO_4 phân ly hoàn toàn trong nước cho Na^+ và SO_4^{2-})

Người ta quy ước :

- Mức oxi hóa của O trong các hợp chất là -2 (trừ trong các peroxit thì oxi có mức oxi hóa là -1, còn trong OF_2 thì oxi có mức oxi hóa là +2)
- Mức oxi hóa của chất (đơn chất, hợp chất, ion) thì bằng điện tích của chất đó. Thí dụ mức oxi hóa của phân tử H_2SO_4 thì bằng 0, của SO_4^{2-} bằng -2)
- Mức oxi hóa của chất bằng tổng các mức oxi hóa của các nguyên tố cấu tạo nên chất.

Từ đó ta tính được tất cả các mức oxi hóa của các nguyên tố trong từng chất.

Thí dụ : như với CH_3CHO thì mức oxi hóa trung bình của C trong phân tử ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) là : $2x + 4(+1) + (-2) = 0 \Rightarrow x = -1$ (với x là mức oxi hóa trung bình của C), còn mức oxi hóa của $\text{C}_{(1)}$ (là C của CHO) được tính : $0 + y + (+1) + (-2) = 0 \Rightarrow y = +1$, mức oxi hóa của C_α (là C của nhóm CH_3) là : $z + 3(+1) + 0 = 0 \Rightarrow z = -3$

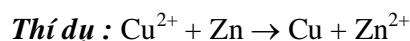
Một nguyên tố thông thường có nhiều mức oxi hóa, trong đó mức oxi hóa thấp nhất đối với phi kim thì = số phân nhóm - 8, còn các kim loại có mức oxi hóa thấp nhất = 0

Mức oxi hóa cao nhất thông thường bằng với số nhóm, có một số ngoại lệ như : O, F, Fe, Cu, Au... Vì F là nguyên tố có độ âm điện mạnh nhất nên nó không thể bị mất điện tử trong phản ứng hóa học, nên F không thể có mức oxi hóa dương mà mức oxi hóa cao nhất của F là = 0 (trong đơn chất F_2), cũng lý do tương tự O cũng có mức oxi hóa cao nhất là +2 trong một hợp chất duy nhất OF_2 ...

5.1.2. Định nghĩa

- *Chất oxi hóa* : là chất nhận electron trong phản ứng hóa học. Do đó sau phản ứng thì mức oxi hóa của chất đó giảm

- *Chất khử* : là chất nhường electron trong phản ứng hóa học. Vì vậy sau phản ứng thì mức oxi hóa của nó tăng.



Ta thấy trong phản ứng Cu^{2+} đã nhận 2 electron để thành Cu, nên Cu^{2+} là chất oxi hóa (sau phản ứng mức oxi hóa của nó từ +2 giảm xuống còn 0), còn Zn là chất khử vì trong phản ứng nó bị mất 2 electron để từ 0 tăng lên +2 (sau phản ứng mức oxi hóa của nó tăng). Hay nói một cách khác, trong phản ứng trên, Cu^{2+} bị Zn khử, còn Zn bị Cu^{2+} oxi hóa. Ta thấy chất oxi hóa còn gọi là chất bị khử và chất khử còn gọi là chất bị oxi hóa.

Người ta còn nói trong phản ứng trên là thực hiện quá trình (sự) oxi hóa kẽm bởi Cu^{2+} , hoặc là thực hiện sự khử Cu^{2+} bởi kẽm

Như vậy :

- *Chất bị oxi hóa* : là chất khử
- *Chất bị khử* : chất oxi hóa
- *Quá trình (sự) oxi hóa* một chất là quá trình thu nhận electron từ chất đó.
- *Quá trình (sự) khử* một chất là quá trình nhường electron cho chất đó.

Ta đã biết một chất có nhiều mức oxi hóa (ít nhất là 2). Khi :

* Chất có mức oxi hóa cao nhất, nó chỉ đóng vai trò chất oxi hóa trong phản ứng oxi hóa khử. Vì khi chất đã có mức oxi hóa cao nhất thì nó không thể mất electron được nữa (dĩ nhiên nó có thể oxi hóa được một chất cụ thể nào đó hay không lại là vấn đề khác - sẽ bàn sau)

* Chất có mức thấp nhất là những chất chỉ đóng vai trò chất khử trong phản ứng oxi hóa khử, vì nó không thể nhận electron được nữa.

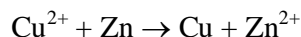
* Chất có mức oxi hóa trung gian thì nó vừa có thể là chất khử (nếu nó gặp chất oxi hóa mạnh hơn), vừa có thể đóng vai trò là chất oxi hóa trong một phản ứng khác (nếu nó gặp chất khử mạnh hơn nó)

Cũng nên đề ý rằng : trong một phản ứng oxi hóa khử, không thể có phản ứng mà trong đó chỉ chứa toàn là chất khử (hoặc toàn là chất oxi hóa), điều này rất dễ hiểu vì chất oxi hóa muốn lấy electron thì phải có ít nhất một chất nào đó cho electron - đó là chất khử. Từ đó ta dễ dàng hiểu *định luật bảo toàn electron* :

Trong một phản ứng oxi hóa khử, tổng số electron mà chất khử cho phải bằng tổng số electron mà chất oxi hóa nhận.

Định luật này được áp dụng không những để cân bằng các phương trình phản ứng oxi hóa khử mà còn dùng để giải những bài toán oxi hóa khử phức tạp nữa

5.1.3. Cặp oxi hóa khử

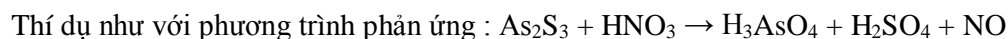


Chất oxi hóa : Cu^{2+} sau phản ứng biến thành chất khử Cu. Chất khử Zn sau phản ứng biến thành chất oxi hóa Zn^{2+} . Nên người ta gọi Cu^{2+}/Cu ; Zn^{2+}/Zn ... là các cặp oxi hóa khử. Dễ dàng nhận thấy rằng trong một cặp oxi hóa khử, dạng oxi hóa (như Cu^{2+}) càng có tính oxi hóa mạnh thì dạng khử (như Cu) có tính khử càng yếu và ngược lại.

5.1.4. Cân bằng phản ứng oxi hóa khử

Thường có 2 phương pháp : đó là cân bằng theo phương pháp electron và cân bằng theo phương pháp ion - electron.

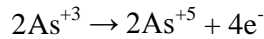
5.1.4.1. Phương pháp electron :



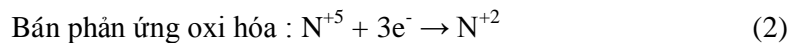
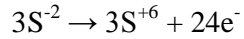
Ta làm theo các bước sau :

a) Xác định chất oxi hóa và chất khử và viết các bán phản ứng oxi hóa và bán phản ứng khử, nếu một phản ứng có nhiều chất oxi hóa, nhiều chất khử ta viết thành cụm chất khử và cụm chất oxi hóa :

Chất khử : $As^{+3} \rightarrow As^{+5} + 2e^-$ và $S^{-2} \rightarrow S^{+6} + 8e^-$ Ở đây ta thấy giữa As và S trong hợp chất As_2S_3 theo tỉ lệ 2 : 3 nên ta nhân các phương trình theo tỉ lệ đó :



Và



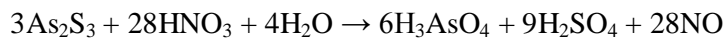
b) Để bảo toàn electron, ta nhân các bán phương trình cho các số thích hợp sao cho tổng số electron trao đổi nhỏ nhất. Với thí dụ này ta nhân phương trình (1) cho 3 và (2) cho 28, rồi cộng lại ta được :

$$3As_2S_3 + 28N^{+5} \rightarrow 6As^{+5} + 9S^{+6} + 28N^{+2}$$

c) Thêm các nguyên tử thích hợp cho tạo thành các phân tử theo phương trình phân tử từ đầu :

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 \rightarrow 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$$

d) Kiểm tra số nguyên tử H ở 2 vế, vế nào thiếu thêm H_2O vào (để làm môi trường), rồi kiểm tra lại số nguyên tử O ở hai vế xem đã đúng chưa. (Với phản ứng này ta thấy vế trước thiếu 8H ở vế trước do đó vế trước cần 4 phân tử H_2O tham gia)



5.1.4.2. Phương pháp ion - electron :

Phương pháp này chỉ dùng cho các phản ứng oxi hóa khử trong dung dịch, khi viết các bán phản ứng oxi hóa và khử phải viết các chất tham gia phản ứng dưới dạng thực tế tham gia, nghĩa là với chất điện ly mạnh viết dưới dạng ion, còn chất điện ly yếu, bay hơi, kết tủa viết dưới dạng phân tử. Thí dụ cân bằng theo phương pháp ion - electron phản ứng



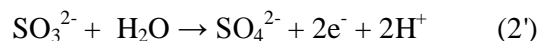
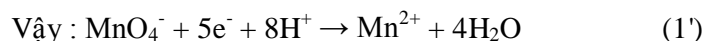
a) Viết các bán phản ứng oxi hóa và khử dưới dạng ion với chất điện ly mạnh :



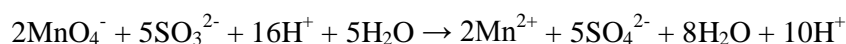
b) Thêm các ion H^+ (nếu môi trường là axit), OH^- (nếu môi trường bazơ) hoặc H_2O (nếu môi trường trung tính) vào 2 vế sao cho điện tích được bảo toàn, còn vế kia ta thêm H_2O để cho các nguyên tử được bảo toàn cho từng bán phản ứng. Nghĩa là theo phương pháp này trong từng bán phản ứng phải cân bằng điện tích và nguyên tố. Như phản ứng làm thí dụ ở trên, ta thấy ở phương trình (1) ở vế trước có 6 điện tích (-), còn ở vế sau có 2 điện tích (+), vì vậy để bảo toàn điện tích ta phải thêm vào vế trước 8 điện tích (+) tức $8H^+$, hoặc phải thêm vào vế sau 8 điện tích (-) tức $8OH^-$, nhưng ở đây phản ứng xảy ra trong môi trường axit (H_2SO_4) nên ta phải thêm vào vế trước của bán phản ứng (1) : $8H^+$ và như vậy ta thấy vế trước hơn vế sau 8 nguyên tử H và 4 nguyên tử O, vì vậy phải thêm vào vế sau $4H_2O$. Bán phản ứng (1) trở thành :

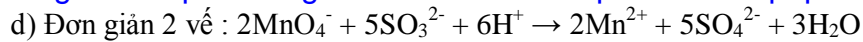


Tương tự với bán phản ứng (2), vế sau hơn vế trước 2 điện tích (-), nên ta thêm vào vế sau $2H^+$ (môi trường H_2SO_4), vì vậy phải thêm vào vế trước 1 phân tử H_2O

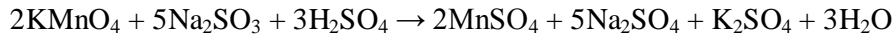


c) Để bảo toàn electron, ta nhân (1') cho 2 và (2') cho 5, rồi cộng lại :



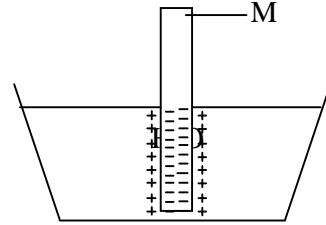


e) Thêm các ion tương ứng vào 2 vế :



5.2. THỂ ĐIỆN CỰC :

5.2.1. Điện cực : Khi nhúng một thanh kim loại M (không phải là kim loại tan được trong nước) vào trong H_2O , do sự lôi kéo của các phân tử H_2O bị phân cực làm các ion trên bề mặt thanh kim loại thoát ra và đi vào trong H_2O dưới dạng các ion hydrat hóa, các electron không tan vào trong H_2O , nằm lại trên bề mặt thanh kim loại làm cho bề mặt thanh kim loại tích điện âm, gây ra lực hút tĩnh điện lên các ion (+) trong dung dịch làm các ion (+) không đi sâu vào dung dịch được mà ở chung quanh thanh kim loại. Thanh kim loại ta đang xét không phải là kim loại tan trong nước nên khi các ion (+) thoát ra đến một lúc nào đó lại có thể kết hợp với electron trên thanh kim loại làm kết tủa lại kim loại trên thanh. Lúc ấy xảy ra quá trình cân bằng : $\text{M} \rightleftharpoons \text{M}^{n+} + \text{ne}^-$ là lúc vận tốc các ion kim loại tan bằng với vận tốc các ion (+) kết hợp với electron. Thật ra sự thiết lập cân bằng này xảy ra rất nhanh chóng. Lúc ấy trên ranh giới giữa thanh kim loại M và dung dịch hình thành lớp điện kép - và vì có sự chênh lệch về điện nên có một thế hiệu sinh ra giữa kim loại và dung dịch. Thế hiệu này gọi là thế điện cực. (điện cực : thanh kim loại M trong H_2O hoặc trong dung dịch nào đó). Thế điện cực không thể đo trực tiếp được.



Các yếu tố ảnh hưởng đến thế điện cực : Quá trình tạo thành điện cực là cân bằng, nên ta có thể áp dụng tất cả những thành quả của cân bằng (như hằng số cân bằng, các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng, nguyên lý Le Châtelier). Vậy thế điện cực phụ thuộc bản chất của kim loại, của dung môi, nhiệt độ và nồng độ của M^{n+} . Tại sao lại của M^{n+} ? Giải thích nhờ vào nguyên lý Le Châtelier

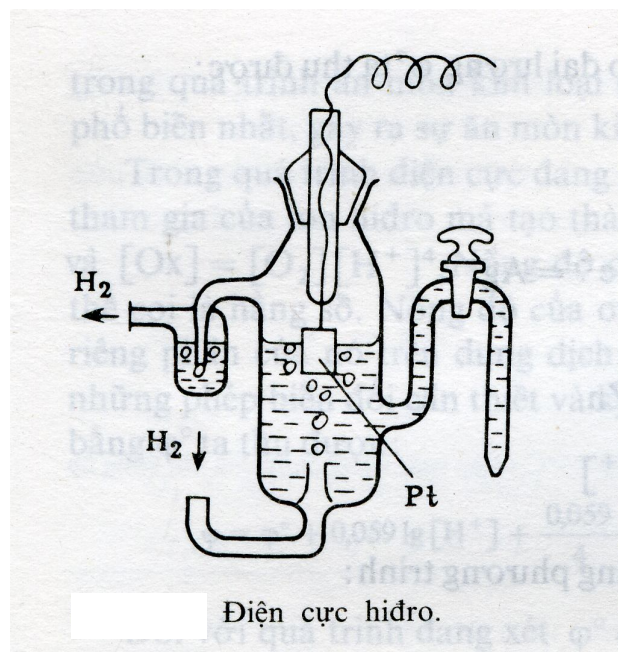
5.2.2. Điện cực chuẩn

Thế điện cực không thể đo trực tiếp được, cho đến hiện nay chưa có phương pháp thực nghiệm hay lý thuyết nào có thể xác định được các hiệu thế tuyệt đối của từng điện cực riêng lẻ, vì vậy người ta phải xác định thế điện cực tương đối bằng cách chọn một điện cực làm chuẩn rồi các điện cực khác được so sánh với điện cực chuẩn đó, từ đó suy ra thế điện cực cho từng chất.

Điện cực chuẩn được chọn là điện cực tiêu chuẩn Hydro, nó được cấu tạo :

- Thanh Pt phủ bột Pt (để dễ hấp thụ H_2) được nhúng vào dung dịch H^+ có $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/l}$
- Thổi khí H_2 cho bão hòa trên thanh Pt và luôn giữ cho áp suất của H_2 bằng 1atm ở 298K.
- Trong điều kiện như vậy người ta cho thế điện cực chuẩn Hydro = 0,00 volt

Trên cơ sở của điện cực tiêu chuẩn Hydro, người ta có thể xác định được các thế điện cực bất kỳ bằng cách ghép điện cực cần đo với điện cực hydro tiêu chuẩn rồi đo hiệu thế



giữa 2 điện cực, vì đã quy ước thế điện cực chuẩn của điện cực tiêu chuẩn Hidro = 0,00 volt, nên hiệu thế đo được chính là thế điện cực của chất cần đo. Người ta quy ước dấu của thế điện cực là dấu trùng với dấu của điện cực đó so với H, nghĩa là nếu điện cực đó đóng vai trò cực âm (cho electron) so với hidro thì thế điện cực đó có dấu âm (-), ngược lại nếu điện cực cần đo đóng vai trò cực dương (nhận electron) so với hidro thì thế điện cực đó có dấu dương (+)

- Thế điện cực phụ thuộc vào nồng độ và nhiệt độ. Như vậy ứng với một chất có vô số thế điện cực tùy thuộc vào nhiệt độ và nồng độ. Người ta quy ước thế điện cực chuẩn của một chất tương ứng với điều kiện :

* Ở 298K

* Kim loại M nhúng vào dung dịch muối của nó với $[M^{n+}] = 1\text{mol/l}$. Nếu là chất khí, thì chọn Pt làm "dây dẫn" như điện cực H tiêu chuẩn, và áp suất của pha khí bằng 1 atm.

Thế điện cực có 2 dạng : dạng khử và dạng oxi hóa

- Người ta thường sử dụng thế khử : $\varepsilon_{M^{n+}/M}$ ứng với quá trình $M^{n+} + 2e^- \rightarrow M$

Và khi ghi ngược lại đó chính là dạng oxi hóa, lúc ấy phải đổi dấu, nhưng thường ít được dùng. .

Thế khử của cặp M^{n+}/M được ký hiệu : $\varepsilon_{M^{n+}/M}$. Thế khử chuẩn được ký hiệu : $\varepsilon_{M^{n+}/M}^0$

Thí dụ : $\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,337\text{Volt}$; $\varepsilon_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763\text{ Volt}$

Vì ở điều kiện chuẩn (25°C và $[Cu^{2+}] = 1\text{M}$) Cu là cực dương so với điện cực tiêu chuẩn H và có hiệu thế là 0,337 Volt, ứng với quá trình : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$. Tương tự Zn là cực âm so với điện cực chuẩn H và có hiệu thế là 0,763 Volt, thế khử chuẩn của Zn là - 0,763 volt. Vậy quá trình ngược : $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ sẽ là $\varepsilon_{Cu/Cu^{2+}}^0 = -0,337\text{ volt}, \dots$

Như vậy lấy điện cực tiêu chuẩn hidro làm chuẩn, người ta đo được rất nhiều thế khử chuẩn của các chất và lập thành bảng - gọi là bảng thế khử chuẩn của các chất. Bảng thế khử chuẩn thường ghi từ trên xuống dưới theo thế khử tăng dần (theo đại số)

Kí hiệu điện cực	Phản ứng điện cực	ε^0 (Volt)	Kí hiệu điện cực	Phản ứng điện cực	ε^0 (Volt)
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ ⇌ Li	- 3,045	Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Sn	- 0,14
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ ⇌ K	- 2,925	Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pb	- 0,13
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + e ⁻ ⇌ Cs	- 2,92	H ₃ O ⁺ /H ₂ ,Pt	2H ₃ O ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ + H ₂ O	0,00
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ba	- 2,90	Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu	+ 0,337
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ca	-2,87	Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e ⁻ ⇌ Cu	+ 0,52
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ ⇌ Na	- 2,71	I ₂ /I ⁻	I ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2I ⁻	+ 0,54
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mg	- 2,37	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ Pt	Fe ³⁺ + e ⁻ ⇌ Fe ²⁺	+ 0,77
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Be	- 1,85	Ag ⁺ /Ag	2Hg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Hg ₂ ²⁺	+ 0,789
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Al	- 1,66	Hg ²⁺ /Hg	Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag	+ 0,8
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mn	- 1,18	Hg ²⁺ ,Hg ₂ ²⁺ Pt	Hg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Hg ²⁺	+ 0,85
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn	- 0,76	Br ₂ /Br ⁻ ,Pt	Br ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Br ⁻	+ 1,07
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Cr	- 074	Cl ₂ /Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻	+ 1,36
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Fe	- 0,44	Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Au	+ 1,5

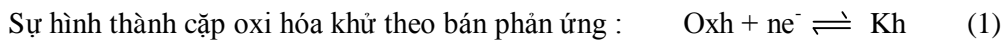
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Co	-0,277	Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e ⁻ ⇌ Au	+ 1,7
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ni	- 0,25	F ₂ /F ⁻	F ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2F ⁻	+ 2,87

BẢNG THẾ KHỬ CHUẨN

Còn khi nồng độ không ở điều kiện chuẩn thì thế nào ? Ta có thể tính toán được không ?

5.2.3. Phương trình Nernst :

Dùng để tính thế khử của các cặp oxi hóa khử ở các nồng độ khác nhau khi biết thế khử chuẩn $\epsilon_{oxh/k}^0$



(Ghi chú : Oxh : dạng oxi hóa ; Kh : dạng khử)

Nếu gây ra công có ích A' là công để chuyển n mol electron trong điện trường có hiệu điện thế ΔE là : A' = -nFΔE

Từ nhiệt động học : A' = ΔG nên : ΔG = - nFΔE

F ≈ 96500 coulomb : hằng số Faraday

ΔE chính là hiệu điện thế giữa dạng khử và dạng oxi hóa, đó chính là thế khử ε của cặp oxi hóa khử nên : ΔG = - nFε_{oxh/k}

Nếu cặp oxi hóa khử ở điều kiện chuẩn (nồng độ các chất đều bằng 1, nếu là chất khí thì có áp suất p = 1atm) thì năng lượng tự do ΔG⁰ = -nFε_{oxh/k}⁰

Từ phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff (mục 2.3. Quan hệ giữa biến thiên thế đẳng áp, đẳng nhiệt và hằng số cân bằng - chương "cân bằng hóa học"). (1) viết được :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[Kh]}{[Oxh]} \quad \text{Nên : } -nF\epsilon_{oxh/k} = -nF\epsilon_{oxh/k}^0 + RT \ln \frac{[Kh]}{[Oxh]}$$

Hay : $\epsilon_{oxh/k} = \epsilon_{oxh/k}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Oxh]}{[Kh]}$. Đây là phương trình Nernst về thế điện cực.

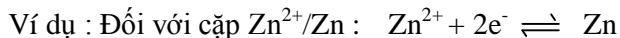
Với ε_{oxh/k}, ε_{oxh/k}⁰ lần lượt là thế khử ở điều kiện bất kỳ và điều kiện chuẩn ; n : số electron trao đổi trong bán phản ứng ; T : nhiệt độ trong điều kiện phản ứng ; [oxh] và [Kh] lần lượt là nồng độ dạng oxi hóa và nồng độ dạng khử

Trong điều kiện T = 298K, R = 8,314J.mol⁻¹.K⁻¹ và vì ln a = 2,303lga. Lúc ấy

$$\epsilon_{oxh/k} = \epsilon_{oxh/k}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Oxh]}{[Kh]}$$

Một số chú ý khi viết phương trình Nernst :

- Nếu trong bán phản ứng có chất rắn tham gia, trong biểu thức của phương trình Nernst sẽ không có mặt chất rắn (như trong biểu thức hằng số cân bằng K)



Phương trình Nernst được viết : $\epsilon_{Zn^{2+}/Zn} = \epsilon_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln[Zn^{2+}]$

- Nếu trong bán phản ứng có sự tham gia của H⁺ hoặc OH⁻, thì nồng độ của các ion này cũng có mặt trong phương trình Nernst.



$$\text{Thì : } \varepsilon_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \varepsilon^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

5.2.4. Các loại điện cực : Từ các nguyên tố có thể tạo thành nhiều điện cực. Nhưng dựa trên một số tính chất, trạng thái, người ta có thể phân loại điện cực thành một hệ thống nào đó. Việc phân loại có thể dựa trên những điểm xuất phát khác nhau đưa đến kiểu phân loại khác nhau. Thật ra không có sự phân loại nào là tuyệt đối. Vấn đề là chỉ hệ thống cho dễ nhớ, dễ hiểu.

5.2.4.1. Điện cực loại 1 : Còn gọi là *điện cực thuận nghịch cation*. Thường loại này có hoạt độ dung dịch biến đổi khi pin làm việc. Tổng quát : $\text{M}^{n+} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{M}$.

Trong đó dạng M^{n+} là dạng oxi hóa và dạng M là dạng khử của cùng một chất, còn n là số electron trao đổi. Thế điện cực loại này được tính từ phương trình Nernst.

Trong số điện cực loại này có :

a) *điện cực kim loại :* đó là kim loại nhúng vào dung dịch muối của kim loại đó như kim loại Cu nhúng vào dung dịch CuSO_4 , như Ag^+/Ag , Zn^{2+}/Zn , Fe^{2+}/Fe ,...

Phương trình : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$. Có $\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cu}^{2+}]$

b) *điện cực hỗn hống :* Dùng thủy ngân để hòa tan kim loại, như điện cực :



Có $\varepsilon_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = \varepsilon^0_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cd}]_{\text{trong Hg}}}$

c) *điện cực khí :* như điện cực hidro : $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+$

$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ có $\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varepsilon^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$

5.2.4.2. Điện cực loại 2 : còn gọi là *điện cực anion*, chủ yếu được cấu tạo từ một kim loại phủ bởi một muối ít tan của kim loại đó nằm cân bằng với dung dịch chứa anion của muối ít tan đó. Tổng quát : $\text{MX} (\text{ít tan}) + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{M} + \text{X}^{n-}$. Với MX là muối ít tan tạo bởi kim loại M và anion X^{n-} . Như vậy điện cực được ghi : M, $\text{MX} | \text{X}^{n-}$ hoặc $\text{X}^{n-} | \text{M}, \text{MX}$. Thế khử loại này : $\varepsilon_{\text{M}, \text{MX} / \text{X}^{n-}} = \varepsilon^0_{\text{M}, \text{MX} / \text{X}^{n-}} - \frac{RT}{nF} \ln[\text{X}^{n-}]$. Trong số này có :

a) *Điện cực khí :* như $\text{Pt}, \text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$ có phản ứng điện cực : $1/2\text{Cl}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$

Có $\varepsilon_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = \varepsilon^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{[\text{Cl}^-]}$

b) *Điện cực calomen :* $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$. Có phản ứng điện cực :

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{r}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$. Có $\varepsilon_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-} = \varepsilon^0_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-} - \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cl}^-]^2$

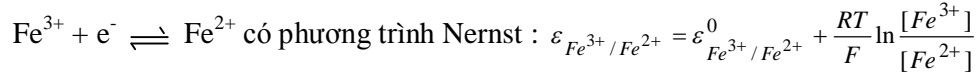
c) *Điện cực bạc clorua :* $\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}$. Với phản ứng : $\text{AgCl} (\text{r}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

$\varepsilon_{\text{Ag}, \text{AgCl} / \text{Cl}^-} = \varepsilon^0_{\text{Ag}, \text{AgCl} / \text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-]$.

Lưu ý, đừng nhầm lẫn $\varepsilon_{\text{Ag}, \text{AgCl} / \text{Cl}^-}$ với $\varepsilon^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ vì thực chất cũng là Ag^+ thu thêm electron, nhưng với $\text{Ag}, \text{AgCl} / \text{Cl}^-$ thì dạng khử ở dạng rắn, vì vậy nó có thế điện cực khác.

5.2.4.3. Điện cực oxi hóa - khử : Còn gọi là điện cực redox (do reduction : khử ; oxidation : oxi hóa). Tức là bản thân điện cực vừa đóng vai trò chất oxi hóa vừa đóng vai trò chất khử, như vậy điện cực loại này có nhiệm vụ tiếp nhận và chuyển giao electron. Điện cực là chất trung gian. Nó thường được cấu tạo từ một kim loại trơ nhúng vào một dung dịch chứa dạng oxi hóa và dạng khử, kim loại trơ thường là Au hay Pt. Trong loại này có :

a) *Điện cực đơn giản :* Thí dụ như : Fe^{3+}, Fe^{2+}, Pt . Phương trình điện cực :



Hay : $MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$ cũng tương tự.

b) *Điện cực phức tạp :* $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$.

Có phương trình Nernst : $\varepsilon_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = \varepsilon_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$

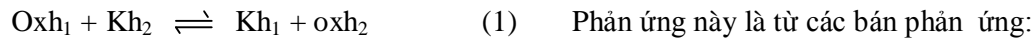
5.2.5. Chiều hướng và mức độ diễn biến của phản ứng oxi hóa khử.

5.2.5.1. Xác định chiều của phản ứng oxi hóa khử

Từ chương 1 (Nhiệt động học), đề cho mọi quá trình (trong đó có cả phản ứng oxi hóa khử) tự xảy ra khi $\Delta G < 0$

Đối với một cặp oxi khử ta lại có $\Delta G = -nF\varepsilon$. Từ đó ta thấy thế khử ε có thể dùng để dự đoán chiều hướng của phản ứng oxi hóa khử.

Giả sử ta có cặp oxh_1/Kh_1 và oxh_2/Kh_2 và nếu xảy ra được phản ứng :



Phản ứng (2) có $\Delta G_1 = -nF\varepsilon_1 = -nF\varepsilon_{oxh1/Kh1}$

(3) có $\Delta G_2 = -nF\varepsilon_2 = -nF(-\varepsilon_{oxh2/Kh2}) = nF\varepsilon_{oxh2/Kh2}$

(1) có $\Delta G = -nFE$ (*)

Vì (2) + (3) = (1) nên : $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 \Leftrightarrow -nFE = nF.\varepsilon_{oxh2/Kh2} - nF.\varepsilon_{oxh1/Kh1}$

$\Rightarrow E = \varepsilon_{oxh1/Kh1} - \varepsilon_{oxh2/Kh2}$

Để (1) xảy ra thì $\Delta G < 0$ và từ (*) $\Rightarrow E > 0$. Hay $\varepsilon_{oxh1/Kh1} > \varepsilon_{oxh2/Kh2}$

Vậy để phản ứng oxi hóa xảy ra thì thế khử của chất oxi hóa phải lớn hơn thế khử của chất khử.

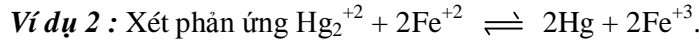
Hay nói cách khác cặp oxi hóa khử nào có thế khử lớn thì dạng oxi hóa của nó sẽ oxi hóa được dạng khử của cặp có thế khử nhỏ hơn.

Lưu ý rằng ở đây ta đang đề cập đến thế khử tổng quát còn bảng thế điện cực chuẩn ở trong sách giáo khoa hoặc dãy điện hóa là thế khử chuẩn (nồng độ các chất đều bằng 1, áp suất các chất đều bằng 1atm). Vì vậy khi dự đoán chiều hướng của phản ứng oxi hóa khử thì nếu thế khử chuẩn giữa hai cặp chênh lệch nhau nhiều (hoặc hai cặp cách xa nhau trong dãy điện hóa) ta có thể dựa vào thế khử chuẩn để dự đoán, còn nếu khi 2 cặp oxi hóa khử có thế khử chuẩn chênh lệch nhau ít (< 0,2 volt) (hoặc gần nhau trong dãy điện hóa) thì không thể chỉ căn cứ vào thế khử chuẩn để dự đoán, mà còn phải căn cứ vào nồng độ, hoặc môi trường nữa - tức là phải tính ε bằng phương trình Nernst (chứ không phải chỉ là ε^0)

Ví dụ 1 : Xét chiều phản ứng : $5Fe^{+3} + Mn^{+2} + 4 H_2O \rightleftharpoons 5Fe^{+2} + MnO_4^- + 8H^+$

Muốn vậy ta so sánh thế khử chuẩn của 2 cặp $\varepsilon^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ là $\varepsilon^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$. Tra bảng thế chuẩn ta có : $\varepsilon^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771$ volt và $\varepsilon^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51$ volt

Ta thấy $\varepsilon^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$ lớn hơn $\varepsilon^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ nhiều, nên phản ứng sẽ xảy ra theo chiều dạng oxi hóa của chất có ε° lớn (MnO_4^-) sẽ oxi hóa dạng khử của chất có ε° nhỏ (Fe^{2+}). Vậy phản ứng trên sẽ xảy ra theo chiều nghịch.



Xác định chiều của phản ứng khi :

a) $[\text{Hg}_2^{+2}] = [\text{Fe}^{+2}] = 0,1$; $[\text{Fe}^{+3}] = 10^{-4}$

b) $[\text{Hg}_2^{+2}] = [\text{Fe}^{+2}] = 10^{-4}$; $[\text{Fe}^{+3}] = 0,1$

Biết $\varepsilon^{\circ}_{\text{Hg}_2^{+2}/\text{Hg}} = 0,789$ volt và $\varepsilon^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771$ volt

Nhận xét : Vì thế khử chuẩn của 2 cặp gần nhau, nên chiều của phản ứng oxi hoá khử ngoài việc dựa vào thế khử chuẩn còn phải tính đến nồng độ các chất phản ứng nữa. Tức là phải so sánh $\varepsilon_{\text{Hg}_2^{+2}/\text{Hg}}$ và $\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$

a. Xét các bán phản ứng

$$\text{Hg}_2^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}. \text{ Từ phương trình Nernst : } \varepsilon_{\text{Hg}_2^{+2}/\text{Hg}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{Hg}_2^{+2}/\text{Hg}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Hg}_2^{+2}]$$

Thế các giá trị vào ta có : $\varepsilon_{\text{Hg}_2^{+2}/\text{Hg}} = 0,76$ volt (1)

$$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \quad \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]}$$

Thế các giá trị vào ta có : $\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,59$ Volt (2)

So sánh (1) và (2) $\Rightarrow \varepsilon_{\text{Hg}_2^{+2}/\text{Hg}} > \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$

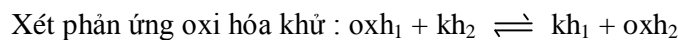
nên phản ứng xảy ra theo chiều : $\text{Hg}_2^{+2} + 2\text{Fe}^{+2} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Fe}^{+3}$

b. Tương tự như trên trong trường hợp này ta lại có :

$\varepsilon_{\text{Hg}_2^{+2}/\text{Hg}} = 0,67$ và $\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,95$ Volt

nên phản ứng xảy ra theo chiều : $2\text{Fe}^{+3} + 2\text{Hg} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{+2} + \text{Hg}_2^{+2}$

5.2.5.2. Cân bằng oxi hóa khử. Hằng số cân bằng



Ở trên ta đã chứng minh được $E = \varepsilon_{\text{oxh}_1/\text{kh}_1} - \varepsilon_{\text{oxh}_2/\text{kh}_2}$

Khi phản ứng đạt tới cân bằng tức $\Delta G = -nFE = 0$. Tức là $E = 0$ hay

$$\varepsilon_{\text{oxh}_1/\text{kh}_1} = \varepsilon_{\text{oxh}_2/\text{kh}_2}$$

Từ phương trình Nernst $\Rightarrow \varepsilon^{\circ}_{\text{oxh}_1/\text{kh}_1} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oxh}_1]}{[\text{kh}_1]} = \varepsilon^{\circ}_{\text{oxh}_2/\text{kh}_2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oxh}_2]}{[\text{kh}_2]}$

$$\Rightarrow \varepsilon^{\circ}_{\text{oxh}_1/\text{kh}_1} - \varepsilon^{\circ}_{\text{oxh}_2/\text{kh}_2} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{kh}_1][\text{oxh}_2]}{[\text{oxh}_1][\text{kh}_2]}$$

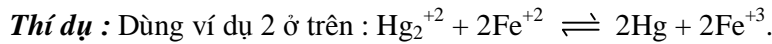
$$\text{hay } (\varepsilon^0_{\text{oxh}_1/\text{kh}_1} - \varepsilon^0_{\text{oxh}_2/\text{kh}_2}) \frac{nF}{RT} = \ln \frac{[\text{kh}_1][\text{oxh}_2]}{[\text{oxh}_1][\text{kh}_2]}$$

Ở nhiệt độ xác định (T = 298K) thì về trái là hằng số và người ta đặt :

$$\frac{nF(\varepsilon^0_{\text{oxh}_1/\text{kh}_1} - \varepsilon^0_{\text{oxh}_2/\text{kh}_2})}{RT} = \ln K \Rightarrow K = \frac{[\text{kh}_1][\text{oxh}_2]}{[\text{oxh}_1][\text{kh}_2]}$$

Nếu gọi $E^0 = \varepsilon^0_{\text{oxh}_1/\text{kh}_1} - \varepsilon^0_{\text{oxh}_2/\text{kh}_2}$

Thì $\ln K = \frac{nFE^0}{RT}$. Hay : $E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$. Ở 25°C : $E^0 = \frac{0,059}{n} \lg K$ Với K là hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa khử ; n : số electron trao đổi trong phản ứng oxi hoá khử



Tính hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa khử đó. Và tính nồng độ các chất lúc cân bằng khi ban đầu : $[\text{Hg}_2^{+2}] = [\text{Fe}^{+2}] = 0,1$; $[\text{Fe}^{+3}] = 10^{-4}$

Với $E^0 = \varepsilon^0_{\text{oxh}_1/\text{kh}_1} - \varepsilon^0_{\text{oxh}_2/\text{kh}_2} = 0,789 - 0,771 = 0,018$. Và với n = 2 ; F = 96500 ; R = 8,314J.mol⁻¹.K⁻¹ ; T = 298K. Thế vào công thức $\ln K = \frac{nFE^0}{RT}$. Ta được K = 4,06.

Từ :	Hg_2^{+2}	+	2Fe^{+2}	\rightleftharpoons	2Hg	+	2Fe^{+3}
Nồng độ các chất lúc ban đầu :	0,1		0,1				10^{-4}
Nồng độ các chất lúc cân bằng :	0,1 - x		0,1 - 2x				$10^{-4} + 2x$

(Với 2x là nồng độ của Fe³⁺ tạo nên lúc cân bằng, điều kiện : 0,1 - 2x > 0 ⇒ x < 0,05) Từ $K = \frac{[\text{kh}_1][\text{oxh}_2]}{[\text{oxh}_1][\text{kh}_2]} \Leftrightarrow \frac{10^{-4} + 2x}{(0,1-x)(0,1-2x)} = 4,06$. Giải ra được x = 0,393 và x' = 3,29.10⁻³. Từ điều kiện ở trên ta nhận nghiệm : x = 3,29.10⁻³. Vậy lúc cân bằng :

$$[\text{Hg}_2^{+2}] = 0,0967 ; [\text{Fe}^{+2}] = 0,0934 \text{ và } [\text{Fe}^{+3}] = 6,68.10^{-3}$$

5.3.CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN HÓA :

Ta đã biết dòng điện có được do sự di chuyển các electron

Trong phản ứng oxi hóa khử có sự chuyển dịch electron từ chất khử sang chất oxi hóa. Vì các chất oxi hóa và khử tiếp xúc nhau, nên năng lượng hóa học cùng lắm là biến thành nhiệt năng, nhưng bây giờ bằng cách nào đó ta cách ly được chất oxi hóa và chất khử, lúc ấy dòng electron nhờ vậy đã "kiểm soát" được, nó đã chuyển theo một chiều xác định. Vậy ta thấy có sự liên quan giữa phản ứng oxi hóa khử và dòng điện :

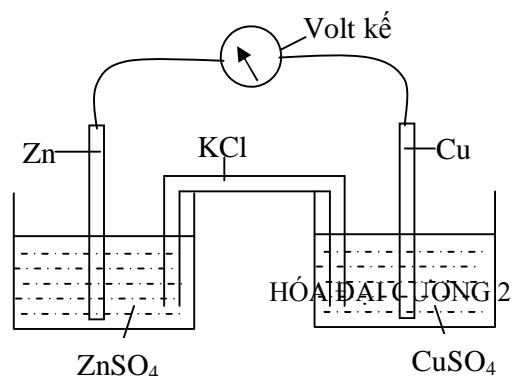
Từ hóa năng (phản ứng oxi hóa khử) chuyển thành điện năng - dụng cụ như thế gọi là pin. Còn từ điện năng, dưới tác dụng của dòng điện một chiều - gây ra phản ứng hóa học - chuyển thành hóa năng, đó là sự điện phân.

5.3.1.Pin :

5.3.1.1.Cấu tạo và hoạt động của pin

Pin còn gọi là nguyên tố Ganvanic - nguyên tố điện hóa, nó là nguồn điện hóa học biến hóa năng thành điện năng. Thuật ngữ "nguyên tố" ở đây muốn nói đến pin là phân tử cơ bản ban đầu.

- **Cấu tạo :** Gồm 2 điện cực, mỗi điện cực gọi là bán pin. Mỗi điện cực gồm một kim loại nhúng vào dung dịch muối của kim loại đó và khi

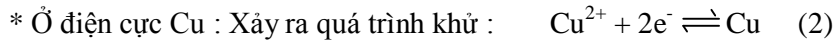
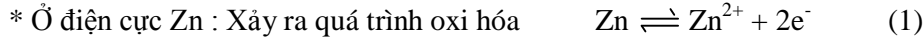


nối 2 điện cực bằng một dây dẫn thì có dòng điện qua, để cho dòng điện tồn tại thì cần phải có một cầu nối giữa 2 điện cực (như hình vẽ)

Thí dụ : Pin Daniels - Jacobi (Pin Cu - Zn)

- Sự hoạt động của Pin

Từ phần thế điện cực ta đã biết



Nếu không có dây dẫn thì các bán phản ứng (1) và (2) mau chóng đạt đến cân bằng. Bây giờ nếu ta nối hai điện cực bằng một dây dẫn thì do thế khử của 2 điện cực khác nhau (phụ thuộc vào bản chất của điện cực, dung môi, nồng độ) nên ở thanh Zn tích tụ lượng điện tích âm (electron) nhiều hơn thanh Cu, vì vậy có sự khuếch tán electron từ nơi nhiều sang nơi ít (để entropy tăng), do đó lượng electron nơi thanh Zn sẽ chuyển qua thành Cu (ít electron hơn) như vậy dòng điện đã phát sinh và làm phá vỡ cân bằng cũ - cần phải lập lại cân bằng mới, tức thanh Zn tiếp tục tan ra cho electron để “bù đắp” lại lượng electron bị chuyển đi, trong dung dịch ZnSO₄ lượng điện tích dương (Zn²⁺) tăng lên trong khi lượng điện tích âm SO₄²⁻ không đổi.

Lượng electron từ thanh Zn theo dây dẫn qua thanh Cu lại phá vỡ cân bằng nơi thanh Cu, nên xảy ra quá trình : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$. Các ion Cu²⁺ trong dung dịch nhận electron trở thành Cu kim loại bám vào điện cực - trong dung dịch CuSO₄ bị mất Cu²⁺ nên lượng điện tích dương giảm đi, trong khi lượng điện tích âm SO₄²⁻ không đổi.

-Tác dụng của cầu nối : Ta thấy dòng electron từ thanh Zn chuyển sang thanh Cu nên dòng điện phát sinh và dòng điện sẽ ngừng ngay lập tức, vì có sự chênh lệch điện tích trong dung dịch ở cả hai điện cực làm ngăn trở sự chuyển dời electron. Để làm biến mất sự chênh lệch điện tích, người ta làm một cầu nối giữa 2 điện cực - cầu nối là dung dịch điện li - có nhiệm vụ làm cân bằng điện tích ở 2 điện cực - như vậy dòng điện được tiếp diễn đến khi nào thanh Zn tan hết hoặc ion Cu²⁺ trong dung dịch hết.

Người ta ký hiệu pin : (-) Zn | Zn²⁺ || Cu²⁺ | Cu (+)

Thường được quy ước : cực âm viết trước, trong mỗi điện cực thì giữa các pha cách nhau bằng một vạch thẳng đứng, giữa 2 điện cực cách nhau bởi 2 vạch thẳng đứng.

5.3.1.2.Sức điện động của pin

Sức điện động của pin là thế hiệu cực đại giữa hai điện cực lúc pin không làm việc. Sức điện động của pin được ký hiệu là E.

Từ phần 5.2.3.phương trình Nersnt, ta đã có $\Delta G = - nFE$

Với ΔG : năng lượng tự do của phản ứng tạo pin ; n : số electron trao đổi trong pin ;

F : hằng số Faraday = 96500 coulomb ; E : sức điện động của pin

Với pin Daniels- Jacobi : (-) Zn | Zn²⁺ || Cu²⁺ | Cu (+). Trong pin xảy ra phản ứng : $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$. Cũng chứng minh tương tự như thế điện cực, ta có :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} \text{ . Nếu ở } 25^0C \text{ thì } E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} \quad \text{Và :}$$

$$\Delta G^0 = - RT \cdot \ln K_C$$

Với E⁰, ΔG^0 lần lượt là sức điện động và thế đẳng áp của pin ở điều kiện chuẩn ;

K_C : hằng số cân bằng của phản ứng tạo pin

Mối quan hệ giữa sức điện động của một pin bất kỳ và thế khử :

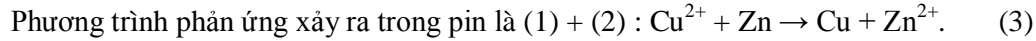
Cũng lấy thí dụ với pin Daniels-Jacobi : Ở mỗi điện cực xảy ra phản ứng :



Nếu gọi ε_1 là thế khử của cặp Zn^{2+}/Zn , vậy $\varepsilon_1 = \varepsilon_{Zn^{2+}/Zn}$. Từ (1) $\Rightarrow \Delta G_1 = -2F(-\varepsilon_1)$

(Với bán phản ứng (1) ta viết dưới dạng oxi hóa nên thế khử của nó là $-\varepsilon_1$)

Và ε_2 là thế khử của cặp Cu^{2+}/Cu ($\varepsilon_2 = \varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}$). Từ (2) $\Rightarrow \Delta G_2 = -2F\varepsilon_2$.



Phương trình (3) có sức điện động là E và có $\Delta G = -2FE$

Vì (3) là tổng của (1) và (2) nên theo Hess : $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$

$$\Leftrightarrow -2FE = -2F(-\varepsilon_1) - 2F\varepsilon_2 \quad \Leftrightarrow E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1. \quad \text{Tương tự : } E^0 = \varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0$$

Như vậy sức điện động của một pin bất kỳ bằng hiệu số thế khử của cực dương và cực âm tạo ra pin đó.

5.3.1.3. Pin hóa học và pin nồng độ : Từ các điện cực, cứ ghép hai điện cực sẽ tạo thành một pin, người ta chia pin thành hai loại : pin hóa học và pin nồng độ.

a) pin hóa học : là loại pin sinh điện nhờ sự tiến hành các phản ứng oxi hóa khử ở các điện cực - do bản chất của 2 điện cực khác nhau, thí dụ như pin Daniels-Jacobi thuộc loại pin này.

b) pin nồng độ : được cấu tạo từ 2 điện cực có bản chất không khác nhau, nhưng 2 bán pin chỉ khác nhau do nồng độ của các chất tham gia phản ứng điện cực. Như vậy dòng điện có được do sự dẫn đến san bằng nồng độ.

Thí dụ pin : $Pt, H_2 (p_1) | HCl | H_2 (p_2), Pt$



Tổng quát : $H_2 (p_1) \rightleftharpoons H_2 (p_2)$. Sức điện động của pin : $E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{p_2}{p_1}$

Thật ra sự phân loại pin chỉ có tính chất hệ thống, chứ không thể có biên giới rõ ràng. Thí dụ như pin hóa học đâu phải bắt buộc nồng độ của chất tham gia phản ứng điện cực phải bằng nhau.

5.3.2. Sự điện phân :

Đó là sự chuyển hóa năng lượng theo kiểu điện năng biến thành hóa năng. Nó ngược lại với sự chuyển hóa trong pin ta đã khảo sát.

5.3.2.1. Định nghĩa : Điện phân là quá trình oxi hóa khử xảy ra trên bề mặt các điện cực dưới tác dụng của dòng điện một chiều lên dung dịch chất điện ly hay lên chất điện ly nóng chảy.

Tổng quát, trong dung dịch chất điện ly, các chất tan ở dưới dạng ion bị solvat hóa, khi có một thế hiệu lên hai đầu điện cực, dung dịch này dẫn điện do sự chuyển vận các ion, các ion sẽ di chuyển về các điện cực ngược dấu. Tại cực âm (catod) xảy ra quá trình khử, tại đó các ion dương nhận electron tạo thành nguyên tử hay phân tử trung hòa bám vào catod nếu là chất rắn, còn nếu là chất khí thì khi nhận electron sẽ tạo thành nguyên tử rồi kết hợp lại tạo thành phân tử và bay lên. Còn anion thì đi về anod, tại đó xảy ra phản ứng oxi hóa, các anion (hoặc điện cực) sẽ mất electron để cho nguyên tử (hoặc tan) rồi nguyên tử kết hợp với nhau

cho phân tử. Đây là các phản ứng sơ cấp là các phản ứng do tác động trực tiếp của sự điện phân.

Thí dụ như điện phân dung dịch CuCl_2 với điện cực trơ có màng ngăn, với thế hiệu đủ lớn : Tại cực âm có : Cu^{2+} và H_2O , lúc ấy có quá trình : $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ (1).

Tại cực dương : Cl^- và H_2O , xảy ra bán phản ứng : $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$ (2)

Phương trình tổng quát khi điện phân dung dịch CuCl_2 :

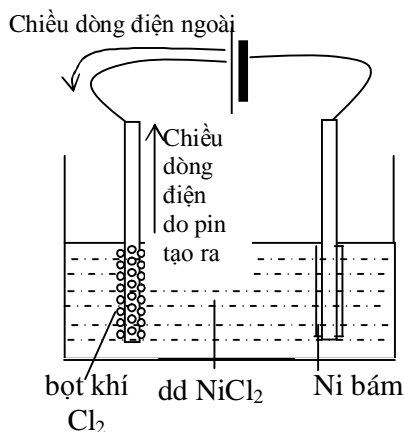


Nhưng còn có thể xảy ra các phản ứng thứ cấp - do các nguyên tử vừa sinh ra ở các điện cực có độ phản ứng rất cao, dễ dàng tác dụng với dung môi, điện cực hoặc những chất khác có mặt trong dung dịch. Thí dụ như Cl^- về cực dương bằng Ag thì Ag sẽ dễ dàng tác dụng với Cl^- cho AgCl .

5.3.2.2. Thế phân cực :

Nếu khi áp đặt ở hai đầu điện cực một thế hiệu bé thì sự điện phân không xảy ra được, hiện tượng như vậy gọi là sự phân cực, được phân thành 2 loại : phân cực hóa học và phân cực nồng độ.

a) *Phân cực hóa học* : Xét sự điện phân dung dịch NiCl_2 với điện cực trơ Pt. Khi có dòng điện một chiều đi qua, ở anod xuất hiện khí Cl_2 và ở cực âm có Ni bám vào (điện cực). Để ý rằng lúc ấy ở cực dương của bình điện phân có khí Cl_2 bão hòa trong dung dịch Cl^- vậy tạo thành điện cực $\text{Pt} | \text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$ và ở cực âm có Ni bám vào - thành ra ở cực âm lúc ấy trở thành điện cực $\text{Ni} | \text{Ni}^{2+}$. Như vậy tạo thành pin : $(-) \text{Ni} | \text{Ni}^{2+} || \text{Cl}^- | \text{Cl}_2 | \text{Pt} (+)$



(Vì $\epsilon_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} > \epsilon_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}$) - tức là lúc ấy cực dương của

bình điện phân (có Cl_2 bám vào) sẽ biến thành cực dương của pin và cực âm của bình điện phân sẽ biến thành cực âm của pin (do Ni bám vào). Mặc dù các cực vẫn cùng tên, nhưng ta phải thấy rằng chiều của dòng điện do pin tạo ra ngược với chiều dòng điện để điện phân. Như vậy pin này gây ra một thế hiệu cản trở lại sự điện phân, gọi là thế phân cực.

Vậy muốn điện phân thì phải cần một hiệu thế tối thiểu bằng hiệu thế do pin tạo ra.

b) *Phân cực nồng độ* : Sự phân cực này là do nồng độ gây ra một sức điện động ngược chiều với dòng điện bên ngoài. Ví dụ như điện phân dung dịch CuSO_4 với điện cực Cu.

Ở cực dương các ion Cu^{2+} được tạo thành (do thanh Cu mất electron), do vậy nồng độ Cu^{2+} ở cực dương lớn, còn ở cực âm, Cu kim loại bám vào do Cu^{2+} nhận electron từ cực âm - như vậy nồng độ Cu^{2+} bị giảm ở khu vực cực âm. Như vậy trong bình điện phân quanh 2 điện cực có nồng độ khác nhau gây ra sức điện động ngược chiều (pin nồng độ) với dòng ngoài. Để sự điện phân xảy ra được cần phải có một thế hiệu tối thiểu áp đặt lên 2 điện cực.

5.3.2.3. Thế phân hủy và quá thế :

Như vậy ta đã biết không phải bất kỳ hiệu thế nào cũng có thể gây ra sự điện phân được, mà phải có một thế hiệu tối thiểu nào đó.

Hiệu thế tối thiểu để gây ra sự điện phân được gọi là thế phân hủy

Trên nguyên tắc thế phân hủy chỉ cần lớn hơn thế phân cực một lượng rất nhỏ là đủ gây ra sự điện phân. Nhưng trong thực tế thế phân hủy thường lớn hơn thế phân cực khá nhiều.

Nếu gọi U_{ph} : Thế phân hủy ; U_{pc} : thế phân cực $\Rightarrow \Delta U = U_{ph} - U_{pc}$; ΔU gọi là quá thế

Người ta nhận thấy rằng quá thế rất phức tạp, nó phụ thuộc vào :

- Bản chất của chất thoát ra ở điện cực (thông thường quá thế của chất khí lớn hơn chất rắn)
- Bản chất của điện cực : người ta chưa phát hiện được quy luật nào về yếu tố này, cùng một chất thoát ra ở điện cực, nhưng vật liệu làm điện cực khác nhau cũng đưa đến quá thế khác nhau.
- Quá thế còn phụ thuộc vào trạng thái bề mặt của điện cực (thường bề mặt xốp có quá thế thấp hơn nhẵn bóng)
- Nhiệt độ, thành phần dung dịch, mật độ dòng...

Hiện nay cơ chế của quá trình đang còn tranh cãi. Ta chỉ cần để ý đến thực chất của kết quả ở điện cực là do thế phân hủy. Thế phân hủy càng nhỏ thì quá trình ứng với nó càng dễ xảy ra và nó được giải phóng ở điện cực

5.3.2.4. Điện phân muối nóng chảy

Ví dụ như điện phân NaCl nóng chảy. Khi nóng chảy : $NaCl \xrightarrow{\text{nóng chảy}} Na^+ + Cl^-$
 Ion Cl^- về anod và bị oxi hóa : $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$; còn Na^+ về catod bị khử : $Na^+ + e^- \rightarrow Na$.
 Phản ứng tổng cộng : $NaCl \xrightarrow{dpnc} Na + 1/2Cl_2$

5.3.2.5. Điện phân dung dịch muối

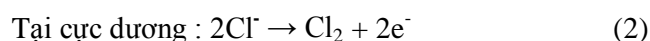
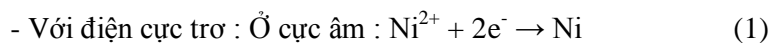
a) Ở catod : Các ion (+) về catod và xảy ra sự khử, cũng vậy ngoài các ion (+) của chất điện ly, còn có H^+ của H_2O . Sự khử cũng tuân theo thứ tự : Chất nào có thế khử lớn nhất sẽ khử trước, nhưng các ion kim loại đứng trước Al^{3+} , kể cả Al^{3+} không bao giờ bị điện phân trong dung dịch nước mà thay vào đó là H_2O bị khử vì thế khử của H_2O lớn hơn thế khử của các ion kim loại đó. Ta biết $\varepsilon^o_{H^+/H_2} = 0,00$ volt, còn các kim loại từ Pb trở về trước trong dãy điện hóa đều có $\varepsilon^o_{M^{n+}/M} < 0$. Vậy lẽ ra H^+ của H_2O phải điện phân trước cả Pb^{2+} chứ ? Nhưng tại sao H^+ của H_2O lại phải “dời” đến sau Al ? Vì với dung dịch trung tính thì $[H^+] = 10^{-7}$ nên từ phương trình Nernst : $\varepsilon_{H^+/H_2} = \varepsilon^o_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F} \ln [H^+]^2 = -0,41$ volt, và lại quá thế của H_2 lại lớn, nên thế khử của nó lại nhỏ hơn nữa.

b) Ở anod trơ (Pt, C_{gr} ...): Các ion (-) về anod và xảy ra sự oxi hóa, nhưng để ý rằng ngoài các ion của chất điện ly, còn có OH^- của H_2O . Sự oxi hoá sẽ theo thứ tự thế khử (chú ý thế khử chứ không phải thế khử chuẩn) của cặp nào thấp nhất sẽ bị oxi hóa trước. Với các anion thường gặp thì sẽ khử theo thứ tự : $S^{2-} > I^- > Br^- > Cl^- > OH^- > H_2O$. Vậy thì các anion phức tạp có chứa oxi (như SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , ...) sẽ không bao giờ bị điện phân.

c) Anod tan (các kim loại khác) : Đối với trường hợp này cũng rất đơn giản, ta chỉ cần để ý chính chất làm điện cực cũng là chất có thể tham gia vào phản ứng oxi hóa khử do dòng điện một chiều gây ra, do các kim loại này có thế khử nhỏ hơn các ion về ở điện cực nên thay vì các anion như I^- , Cl^- , ... bị oxi hóa thì chính kim loại làm điện cực (từ Cu trở về trước trong dãy điện hóa) bị oxi hóa.

Thí dụ : Thử xét điện phân dung dịch $NiCl_2$ với điện cực trơ và với điện cực Ni.

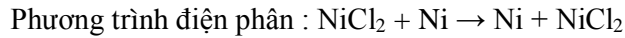
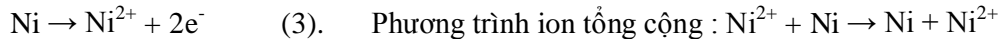
Khi $NiCl_2$ tan trong nước sẽ phân ly : $NiCl_2 \rightarrow Ni^{2+} + 2Cl^-$. Khi có dòng điện một chiều qua dung dịch thì các ion đi về các điện cực ngược dấu :



Phương trình điện phân tổng quát : $NiCl_2 \xrightarrow{dpdd} Ni + Cl_2$.

- Với điện cực Ni : Ô cực âm, cũng như trên.

Còn tại cực dương có : Cl⁻, H₂O và chính điện cực làm bằng kim loại Ni. So sánh thế khử của 3 chất này thì thế khử của Ni là bé nhất nên chính Ni sẽ là chất khử :



Ngoài ra như đã nói ở trên (*phần 5.3.2.1.Định nghĩa*), ngoài những phản ứng sơ cấp như trên, còn có phản ứng thứ cấp như đã đề cập trong phần định nghĩa

5.3.2.6. Các định luật về sự điện phân

Do Faraday tìm ra năm 1832-1833 dưới 2 dạng gọi là định luật Faraday thứ nhất và thứ hai. Còn gọi là định luật định lượng về sự điện phân.

- Định luật Faraday 1 :

Lượng chất tạo thành hay hòa tan ở điện cực khi điện phân tỷ lệ với lượng điện (Q = I.t) đi qua dung dịch. (Q : điện lượng ; I : cường độ qua mạch ; t : thời gian điện phân)

- Định luật Faraday 2 :

Những lượng điện bằng nhau sẽ tạo thành hay hòa tan ở điện cực khi điện phân những lượng đương lượng như nhau của các chất.

Và muốn giải phóng một mol đương lượng bất kỳ chất nào đều cần phải có một điện lượng F (F : hằng số Faraday, được làm tròn là 96500 Coulomb)

Từ 2 định luật Faraday, lập luận :

Cứ 1 F (Coulomb) giải phóng 1 mol đương lượng chất.

Vậy I.t (Coulomb) = Q giải phóng $\frac{m}{D}$ số mol đương lượng. Vậy : $\frac{m}{D} = \frac{I.t}{F}$ (*)

[Với m, D lần lượt là khối lượng và đương lượng chất thoát ra ở điện cực. Vậy số mol đương lượng chất = $\frac{m}{D}$. Lại có $D = \frac{A}{n}$. Với A, n lần lượt là khối lượng mol nguyên tử và hóa trị (số e⁻ trao đổi) của chất. (Xem lại Cấu tạo chất chương 1, phần đương lượng)]

Thế $D = \frac{A}{n}$ vào (*) ta được : $m = \frac{A.I.t}{n.F}$ hay $n_{\text{ng.tử}} = \frac{I.t}{n.F}$

Với m : khối lượng chất thoát ra (hay tan) từ điện cực ; A : khối lượng mol chất thoát ra ở các điện cực ; I : cường độ dòng điện ; t : thời gian điện phân (tính bằng giây)

n : số electron trao đổi (hay hóa trị của chất) ; F: số Faraday ≈ 96.500 coulomb

Và có lẽ tiện dùng nhất ta nên dùng công thức : $n_{e^-} = \frac{I.t}{F}$

Với n_{e⁻} : số mol electron qua mạch

Công thức trên chính là định luật hợp nhất của Faraday và dùng nó để tính toán định lượng các chất xuất hiện ở các điện cực trong các phản ứng sơ cấp của sự điện phân, nếu hiệu suất là 100%

5.4. ĂN MÒN KIM LOẠI, CÁC PHƯƠNG PHÁP CHỐNG ĂN MÒN KIM LOẠI :

Các vật liệu kim loại, hợp kim khi tiếp xúc với môi trường xung quanh đều bị phá hủy với một tốc độ nào đó. Mặc dù sự ăn mòn luôn luôn xảy ra trên bề mặt chất, nhưng khi có đủ

điều kiện để quá trình ăn mòn bắt đầu, nó sẽ phát triển sâu đến bên trong. Hai sự ăn mòn thường gặp là ăn mòn hóa học và ăn mòn điện hóa.

Ăn mòn hóa học là sự phá huỷ bề mặt kim loại xảy ra dưới tác dụng của oxi, H_2S , SO_2 , HCl , HNO_3 , ... với sự có mặt của hơi ẩm. Vì vậy ăn mòn hóa học còn gọi là ăn mòn khí, sự ăn mòn trong khí xảy ra ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ thường, khi mà sự ngưng tụ hơi ẩm trên bề mặt kim loại là không thể được, như thiết bị trong các lò, các chi tiết trong động cơ đốt trong, các turbin,...

Ăn mòn điện hoá là sự ăn mòn xảy ra trong không khí ẩm ở nhiệt độ thường. Sự oxi hóa kim loại do việc ăn mòn điện hóa có thể tạo thành sản phẩm không tan (như gỉ) hoặc chuyển kim loại thành ion và tan vào dung dịch.

Các kim loại, phần lớn có lẫn tạp chất. Một lớp mỏng H_2O trên bề mặt kim loại hòa tan một số khí (CO_2 , SO_2 ,...) trở thành dung dịch điện ly. Như vậy đã có điều kiện để trở thành pin : kim loại, tạp chất (kim loại khác) tiếp xúc với nhau và cùng tiếp xúc với dung dịch điện li - chính xác hơn là tạo ra vô số vi pin. Electron từ kim loại hoạt động mạnh hơn chuyển đến kim loại yếu hơn - Kim loại hoạt động hơn vậy là bị oxi hóa thành các ion đi vào dung dịch - còn kim loại yếu hơn bị khử - gây ra sự phá huỷ các kim loại.

Ví dụ : Sự ăn mòn sắt có lẫn tạp chất Cu, Fe_3C .

Trong không khí ẩm, do vậy có một lớp nước mỏng bám lên bề mặt sắt, hòa tan một ít CO_2 hay SO_2 (có trong không khí) trở thành dung dịch điện ly ($CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$), lúc ấy Fe do có thế khử nhỏ hơn Cu (hay C) trở thành điện cực âm, nó bị mất electron và ion Fe^{2+} tan vào dung dịch điện ly : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$. Electron được dẫn đến cực dương Cu (hay C) và được ion H^+ trong dung dịch điện ly đến lấy biến thành H và lại bị O_2 oxi hóa thành H_2O , ion Fe^{2+} lại bị O_2 của không khí cùng với hơi nước oxi hóa tiếp thành $Fe_2O_3.nH_2O$ là thành phần chủ yếu của gỉ sắt, lớp gỉ xốp dễ bị bung ra và lớp Fe bên trong tiếp tục bị gỉ tiếp.

Các phương pháp chống ăn mòn điện hóa :

- Đối với ăn mòn hóa học, người ta chống ăn mòn bằng cách cách ly kim loại với môi trường ngoài, đó là phủ lên kim loại một lớp dầu, mỡ, sơn,...

- Còn đối với ăn mòn điện hóa, người ta cũng dùng phương pháp cách ly kim loại với môi trường ngoài, bằng cách tạo ra trên bề mặt kim loại một lớp che phủ như sơn dầu, men, hợp chất cao phân tử, ... Những lớp bảo vệ này có tác dụng suốt trong thời gian mà lớp bảo vệ còn kín, khi lớp cách ly này vì một lý do nào đó bị rạn nứt (trầy, xước) thì sự ăn mòn sẽ diễn ra. Nhưng hữu hiệu hơn hết là phương pháp điện hóa bằng cách nối kim loại cần bảo vệ với một kim loại khác có tính hoạt động hơn. Lúc ấy kim loại cần bảo vệ đóng vai trò catod, còn kim loại hoạt động hơn sẽ đóng vai trò anod - chúng sẽ bị oxi hóa thay cho kim loại cần bảo vệ.

5.5.MỘT SỐ NGUỒN ĐIỆN HÓA THÔNG DỤNG : PIN, ACCU :

Để tạo được pin chỉ cần 2 điện cực và dung dịch điện li, nhưng trong thực tế nguồn điện hóa để có được ứng dụng cần phải có :

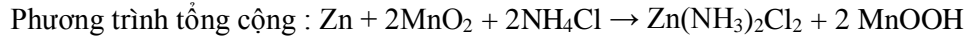
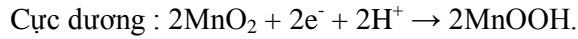
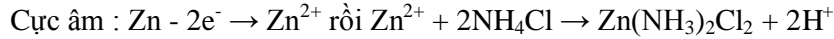
- Sức điện động cao, cường độ lớn, công suất lớn
- Gọn nhẹ, không nguy hiểm.
- Kinh tế

Các pin thường gặp :

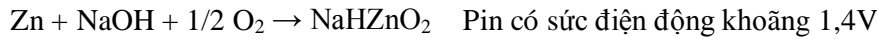
5.5.1.Pin Leclanché :

a) *Pin kẽm, MnO₂* : Với vỏ bọc cũng là cực âm được làm bằng kẽm, ở giữa là lõi than - loại điện cực trơ - làm cực dương, ngăn cách giữa 2 cực là MnO₂ tẩm chất điện ly NH₄Cl, ZnCl₂ trộn với hồ tinh bột. NH₄Cl ngoài nhiệm vụ là chất điện ly còn để hòa tan Zn²⁺ tạo phức, pin được ký hiệu : Zn | NH₄Cl (20%), ZnCl₂ | MnO₂, C. Pin này có sức điện động khoảng 1,5V

Các bán phản ứng của pin :



b) *Pin kẽm không khí* : Zn | NaOH | C (O₂) . Phản ứng trong pin :



5.5.2.Pin nhiên liệu : là dụng cụ biến trực tiếp hóa năng thành điện năng mà không lưu trữ năng lượng, như đốt cháy nhiên liệu để biến thành điện năng.

Chất điện ly được dùng là dung dịch NaOH hay Na₃PO₄ nóng chảy

Nhiên liệu như H₂, CH₄, các cacbua hidro, CH₃OH, CO,... được dẫn đến cực âm, tại đó xảy ra quá trình oxi hóa như : $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4e^-$.

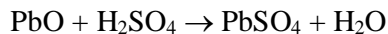
Còn không khí (mà chất phản ứng là O₂) được dẫn đến cực dương bằng than xốp, tại đó xảy ra quá trình khử : $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$.

Phương trình tổng cộng : $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ Các điện cực đóng vai trò chất xúc tác

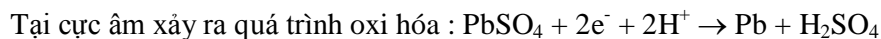
5.5.3.Accu chì :

Accu là loại nguyên tố Ganvanic trên cơ sở mạch thuận nghịch

Accu chì được cấu tạo : Hai điện cực là hai tấm chì phủ PbO nhúng vào trong H₂SO₄ 38%. Cả hai đều xảy ra phản ứng (khi chưa nối dòng điện 1 chiều) :



* Khi nối với dòng điện một chiều, Accu như một bình điện phân, tại cực (+) xảy ra quá trình khử : $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2e^- + 2\text{H}^+$

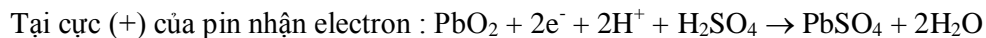


Vậy trong quá trình nạp điện trong Accu xảy ra phản ứng :



Như vậy khi nạp điện xong ta có một cực là Pb, cực kia là PbO₂, chất điện li là H₂SO₄ : trở thành pin.

* Lúc ấy, nếu ta sử dụng Accu - là quá trình phóng điện sẽ xảy ra quá trình ngược lại :



Và cứ thế, quá trình lặp đi, lặp lại.

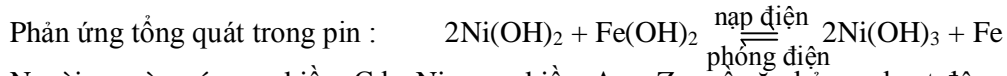
Nếu ta ghép nối một số accu riêng lẻ, ta sẽ được bộ accu, lúc ấy sẽ có sức điện động, công suất lớn. Nhược điểm của accu chì là khối lượng lớn và thời gian sử dụng tương đối ngắn.

5.5.4.Accu kiềm :

Accu kiềm thường gặp là accu sắt - niken, trong đó các điện cực là Ni và Fe, dung dịch điện ly là KOH. Có các phản ứng :



(Quá trình nạp điện theo chiều thuận, còn quá trình phóng điện theo chiều nghịch)



Ngoài ra, còn có accu kiềm Cd - Ni, accu kiềm Ag - Zn, về căn bản sự hoạt động cũng giống như accu sắt - niken

BÀI TẬP

- 1) Xét các nguyên tố Ganvani sau :

a) $Mg Mg^{2+} Pb^{2+} Pb$	d) $Pt Fe^{3+}, Fe^{2+} Cl^- Cl_2 Pt$
b) $Pb Pb(NO_3)_2 Cu(NO_3)_2 Cu$	e) $Pt H_2 H^+ Cl^- Cl_2 Pt$
c) $Cu Cu^{2+} Ag^+ Ag$	f) $Zn Zn^{2+} Cl^- AgCl Ag$

 - Electron ở mạch ngoài của pin sẽ chuyển như thế nào (ở đktc) ?
 - Viết các phản ứng trong từng điện cực, trong pin
 - Kim loại nào tan
- 2) Viết sơ đồ các pin theo các phản ứng sau :
 - a) $H_2 + 2Ag^+ \rightleftharpoons 2H^+ + 2Ag \downarrow$
 - b) $Cu + Cl_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Cl^-$
 - c) $Zn + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2Fe^{2+}$

Cho biết cực dương, cực âm, chiều electron và chiều dòng điện.
- 3) Cho : $\epsilon_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,14$ Volt và $\epsilon_{Sn^{4+}/Sn}^0 = +0,005$ Volt
 - a) Tính thế khử chuẩn ở 25°C của cặp Sn^{4+}/Sn^{2+} .
 - b) Xét pin sau ở đktc ở 25°C : $Sn | Sn^{2+} || Sn^{4+}, Sn^{2+} | Pt$ Viết phương trình phản ứng xảy ra trong pin. Chỉ rõ điện cực âm, dương. Tính sức điện động (sđđ) chuẩn E^0 của pin và ΔG^0 của phản ứng ở 25°C.
- 4) Cân bằng sau xảy ra trong dd nước ở 25°C : $2Cr^{2+} + Cd^{2+} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + Cd \downarrow$
 Biết $\epsilon_{Cr^{3+}/Cr^{2+}}^0 = -0,41V$; $\epsilon_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,4V$
 - a) Ở điều kiện chuẩn pư xảy ra theo chiều nào ?
 - b) Trộn 25ml dd $Cr(NO_3)_3$ 0,4M với 50ml dd $Cr(NO_3)_2$ 0,02M 25ml dd $Cd(NO_3)_2$ 0,04M và bột Cd. Hỏi chiều pư trên trong điều kiện này ?
- 5) Tính thế của điện cực hydro ở 25°C nhúng vào nước nguyên chất ; vào dung dịch có pH = 5 ; vào dung dịch có pH = 10,7.
- 6) Tính thế của điện cực chì trong dung dịch bão hoà $PbBr_2$ ở 25°C nếu như $[Br^-] = 1 \text{ mol/l}$ và T(của $PbBr_2$) = $9,1 \cdot 10^{-6}$
- 7) Có thể tạo 1 nguyên tố Ganvani có electron ở mạch ngoài chuyển từ điện cực có thể khử chuẩn dương sang điện cực có thể khử chuẩn âm hơn không ? Giải thích.
- 8) Cân bằng sau xảy ra trong dung dịch nước ở 25°C : $Fe + Cd^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Cd$.
 - a) Hỏi chiều của phản ứng xảy ra ở điều kiện chuẩn.

- b) Tính nồng độ các ion Fe^{2+} và Cd^{2+} ở trạng thái cân bằng, biết rằng phản ứng bắt đầu ở điều kiện chuẩn.
 Cho thế khử chuẩn của : $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44$ volt và $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd} = -0,4$ volt.
- 9) Thế khử chuẩn ở 25°C của các cặp sau : $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3 = 0,559\text{V}$; $\text{I}_3^-/\text{I}^- = 0,536\text{V}$.
- a) Hãy cho biết chiều của phản ứng sau ở điều kiện chuẩn :

$$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_3^- + \text{H}_2\text{O}$$
- b) Nếu chỉ biến đổi pH thì ở giá trị nào của pH phản ứng trên bắt đầu đổi chiều ?
 c) Tính hằng số cân bằng của phản ứng trên.
- 10) Xét pin sau ở 25°C : $\text{Ag}|\text{dd AgCl bão hoà, HCl 1M}||\text{AgNO}_3 1\text{M}|\text{Ag}$. Có $\varepsilon^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799\text{V}$; $\varepsilon^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0,222\text{V}$. Viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động và tính tích số tan của AgCl .
- 11) Dd $\text{MgCl}_2 10^{-2}\text{M}$ ở 25°C bắt đầu kết tủa Mg(OH)_2 ở pH = 9,5.
 a) Tính tích số tan của Mg(OH)_2 .
 b) Tính thế khử của cặp Mg^{2+}/Mg khi pH = 11, biết rằng thế khử chuẩn của nó là $-2,36\text{V}$.
 c) Tại sao Mg ghép vào các thiết bị bằng thép có thể bảo vệ được thép khỏi bị ăn mòn điện hoá ?
- 12) Độ hoà tan của Ag_2SO_4 trong nước nguyên chất ở 25°C là $1,4 \cdot 10^{-2}\text{mol/l}$. Tính sđđ E của pin sau ở 25°C : $\text{Ag}|\text{dd bão hoà Ag}_2\text{SO}_4||\text{AgNO}_3 2\text{M}|\text{Ag}$. Viết phương trình phản ứng xảy ra trong pin.
- 13) Xét pin sau ở 25°C : $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+} 0,1\text{M} ; \text{Fe}^{2+} 0,2\text{M}||\text{Fe}^{3+} 0,2\text{M} ; \text{Fe}^{2+} 0,1\text{M}|\text{Pt}$.
 a) Tính ΔG của phản ứng xảy ra trong pin.
 b) Tính nồng độ các ion Fe^{3+} và Fe^{2+} ở các điện cực khi cân bằng.
- 14) Xét phản ứng sau ở 25°C : $\text{Cu (r)} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$. Nếu các chất có nồng độ sau $[\text{CuSO}_4] = 0,5\text{M}$; $[\text{FeSO}_4] = 0,025\text{M}$; $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = 0,125\text{M}$
 a) Cho biết chiều của phản ứng.
 b) Tính hằng số cân bằng của phản ứng.
 c) Tính tỷ lệ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ có giá trị tối thiểu để phản ứng đổi chiều
 (Cho : $\varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34\text{V}$; $\varepsilon^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{V}$)
- 15) Sục khí Cl_2 (p = 1atm) vào nước nguyên chất ở 25°C xảy ra pư sau :
 $\text{Cl}_2 (\text{k}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Tính hằng số cân bằng K của pư, nồng độ các ion, phân tử trong cân bằng và pH của dd. Biết : $\varepsilon^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,36\text{V}$ và $\varepsilon^0_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} = 1,49\text{V}$
- 16) Phản ứng sau xảy ra theo chiều nào ở 25°C khi : $[\text{CuSO}_4] = 0,1\text{M}$; $[\text{NaCl}] = 0,2\text{M}$; Cu dư ; CuCl dư. $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{CuCl} \downarrow$. Biết CuCl có $T = 10^{-7}$; $\varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,15\text{V}$; $\varepsilon^0_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = 0,52\text{V}$. Tính hằng số cân bằng K của phản ứng trên và nồng độ của các ion Cu^{2+} và Cl^- lúc cân bằng đó.
- 17) Ion MnO_4^{2-} tự phân huỷ trong dd theo phản ứng :

$$3\text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$$
- a) Ion MnO_4^{2-} bền và ít bền trong môi trường nào (axit, bazơ) ?
 b) Tính hằng số cân bằng K ở 25°C của phản ứng tự phân huỷ MnO_4^{2-} trong 2 môi trường pH = 0 và pH = 14.
 Cho các thế khử trong môi trường axit : $\varepsilon^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}} = 0,56\text{V}$ và $\varepsilon^0_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2} = 2,25\text{V}$
- 18) Hai phản ứng sau xảy ra trong dd ở điều kiện tiêu chuẩn và 25°C .
 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$. $4\text{Fe(OH)}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Fe(OH)}_3$
 Fe (II) bị oxi hoá trong mt nào dễ hơn ? Biết :
 $\varepsilon^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{V}$; $\varepsilon^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23\text{V}$; $\varepsilon^0_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,4\text{V}$; $T_{\text{Fe(OH)}_2} = 10^{-14}$; $T_{\text{Fe(OH)}_3} = 10^{-36}$.
- 19) Thế khử chuẩn ở 25°C của cặp Ag^+/Ag là $0,8\text{V}$; tích số tan của AgI là $1,5 \cdot 10^{-16}$. Ag có đầy được H_2 khỏi dd HI 1M và HI 10^{-2}M không ?
- 20) Phân tích những kiến thức sai của một đầu đề bài tập đã ra cho học sinh :

" Trong một ống thạch anh có đặt 3 thuyền sứ 1, 2, 3 lần lượt đựng CaO, Fe₂O₃, CuO với khối lượng bằng nhau là 0,5607 gam. Dùng nến khí nung 3 thuyền đến 227⁰C, sau đó cho luồng khí H₂ được điều chế từ Zn tinh khiết với H₂SO₄ 80% và đã được làm khô bằng dung dịch H₂SO₄ 30% đi qua ống.

Sau khi phản ứng khử hoàn toàn oxit kim loại ở cả 3 thuyền kết thúc :

Sản phẩm phản ứng ở thuyền 1 cho tan vào nước, sau đó pha loãng đến 250 ml thu được dung dịch B trong suốt.

Sản phẩm phản ứng ở thuyền 2 cho tan vừa hết trong 40 ml dung dịch H₂SO₄ 0,21 M thu được dung dịch C ; lắc dung dịch C với bột Cu thấy dung dịch không có khả năng đổi màu.

Cân sản phẩm ở thuyền 3 thì được 0,448 gam chất rắn.

- Hãy giải thích quá trình thí nghiệm trên bằng các phương trình phản ứng.
- Tính khối lượng kim loại tạo ra ở thuyền 1 và 2.
- Tính nồng độ mol/l của các ion có trong dung dịch B. Tính số mol muối tạo ra trong dung dịch C. Tính số mol H₂ đã phản ứng ở thuyền 3."

Với các số liệu tham khảo sau :

-Tích số tan của Ca(OH)₂ là T = 5,5.10⁻⁶.

-Thế điện cực chuẩn : $\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34 \text{ V}$; $\varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77 \text{ V}$.

-Nhiệt tạo thành chuẩn và entropi chuẩn của một số chất :

Chất	$\Delta H_{298K}^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_{298K}^0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	Chất	$S_{298K}^0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
H ₂ O (h)	- 241,6	188,52	H ₂ (k)	130,42
CuO (r)	- 156,75	43,47	Cu (r)	33,44
CaO (r)	- 634,11	39,71	Ca (r)	41,8
Fe ₂ O ₃ (r)	-829,73	89,87	Fe (r)	27,17

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Vũ Đăng Độ. Cơ sở lý thuyết các quá trình hóa học. NXB Giáo dục - 1994
2. Nguyễn Hạnh. Cơ sở lý thuyết hóa học, phần 2. NXB Giáo dục HN 1995.
3. Trần Văn Nhân - Nguyễn Thạc Sứ - Nguyễn Văn Tuế. Hóa lí, tập I. NXB Giáo dục 1996.
4. Đặng Trần Phách. Hóa cơ sở, tập 2. NXB Giáo dục 1990
5. Nguyễn Đình Soa. Hóa đại cương, tập 2. Trường ĐH Bách Khoa TP HCM, 1989.
6. Chu Phạm Ngọc Sơn. Cơ sở lý thuyết HĐC, phần 2. ĐHKH Tự nhiên TP HCM.
7. Farrington Daniels - Robert A. Alberty. Hóa lý, tập I. NXB Đại học và trung học chuyên nghiệp HN 1979. (Người dịch Phạm Ngọc Thanh - Nguyễn Xuân Thắng)
8. René Didier. Hóa đại cương, tập một. NXB Giáo Dục 1997. (Người dịch Nguyễn Đình Bảng - Vũ Đăng Độ - Lê Chí Kiên - Trần Ngọc Mai - Phan Văn Tùng)
9. L. Nicolaiev. Chimie Moderne. Editions Mir Moscou 1981
10. Glinka. General Chemistry, vol 1. Mir Publishers Moscow 1981