

TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT



GIÁO TRÌNH

# HOÁ ĐẠI CƯƠNG B

ThS. HỒ THỊ BÍCH NGỌC

2005

## MỤC LỤC

MỤC LỤC .....	- 1 -
CHƯƠNG I. ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN VÀ HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC. ....	- 4 -
I ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN.....	- 4 -
1 phát biểu: .....	- 4 -
2. Ý nghĩa của định luật tuần hoàn: .....	- 5 -
II. HỆ THỐNG TUẦN HOÀN .....	- 6 -
1. Cấu trúc hệ thống tuần hoàn dưới ánh sáng của thuyết cấu tạo nguyên tử: - 6 -	
-	
2. Mô tả bảng hệ thống tuần hoàn(110 nguyên tố) : .....	- 7 -
III. MỘT SỐ CÁC TÍNH CHẤT TUẦN HOÀN CỦA CÁC NGUYÊN TỐ.....	- 8 -
1. Bán kính nguyên tử:.....	- 9 -
2. Năng lượng Ion hóa: .....	- 10 -
3. Ái lực điện tử: .....	- 12 -
4. Độ âm điện: .....	- 13 -
5. Số oxy hoá: .....	- 15 -
CHƯƠNG II. CÁC TRẠNG THÁI TẬP HỢP CỦA VẬT CHẤT .....	- 16 -
I. TRẠNG THÁI KHÍ.....	- 16 -
II. TRẠNG THÁI LỎNG.....	- 17 -
III. TRẠNG THÁI RẮN .....	- 19 -
1 Đặc trưng của trạng thái rắn : .....	- 19 -
2. Phân loại trạng thái rắn : .....	- 19 -
3. Các kiểu mạng tinh thể : .....	- 20 -
CHƯƠNG III. ĐỘNG LỰC – CHIỀU HƯỚNG VÀ TỐC ĐỘ CỦA QUÁ TRÌNH... - 22 -	
I. HIỆU ỨNG NHIỆT .....	- 22 -
1. Các khái niệm : .....	- 22 -
2. Nguyên lý I nhiệt động học – nội năng, entanpy : .....	- 23 -
3. Hiệu ứng nhiệt phản ứng – Phương trình nhiệt hóa học:.....	- 25 -
4. Nhiệt tạo thành và nhiệt đốt cháy: .....	- 26 -
5. Các định luật nhiệt hóa học : .....	- 26 -
II. CHIỀU TỰ DIỄN BIẾN CỦA CÁC PHẢN ỨNG HÓA HỌC .....	- 28 -
1. Chiều tự diễn biến của các quá trình: .....	- 28 -
2. Entropy và năng lượng tự do Gibbs : .....	- 29 -
3. Sự thay đổi thế đẳng áp và điều kiện diễn biến của quá trình hóa học : - 30 -	
III. ĐỘNG HÓA HỌC .....	- 31 -
1. Tốc độ phản ứng : .....	- 31 -
2. Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng: .....	- 31 -
IV. CÂN BẰNG HÓA HỌC .....	- 35 -
1. Một số khái niệm: .....	- 35 -
2. Trạng thái cân bằng hóa học : .....	- 36 -

3. Hằng số cân bằng :.....	36 -
4. Mối liên hệ giữa hằng số cân bằng và thế đẳng áp : .....	39 -
5. Sự chuyển dịch cân bằng le Chatelier : .....	41 -
CHƯƠNG IV. DUNG DỊCH .....	44 -
I.KHÁI NIỆM VỀ DUNG DỊCH.....	44 -
1.Hệ phân tán: .....	44 -
2. Dung dịch:.....	45 -
II. DUNG DỊCH LỎNG:.....	45 -
1. Sự tạo thành dung dịch lỏng - Hiệu ứng nhiệt quá trình hòa tan:.....	45 -
2. Quá trình hòa tan và cân bằng hoà tan: .....	46 -
3. Nồng độ dung dịch và cách biểu diễn:.....	47 -
4. Độ tan và các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan: .....	48 -
IV. TÍNH CHẤT DUNG DỊCH LỎNG, LOÃNG CHẤT KHÔNG ĐIỆN LY - 50 -	
1.Áp suất hơi bão hòa của dung dịch: .....	50 -
2. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch .....	52 -
3. Áp suất thẩm thấu của dung dịch:.....	53 -
IV. DUNG DỊCH ĐIỆN LY.....	54 -
1. Tính chất bất thường của các dung dịch axit – baz – muối:.....	54 -
2. Sự điện ly và thuyết điện ly: .....	55 -
V. CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY YẾU.....	59 -
1.Hằng số điện ly và phương trình hằng số điện ly:.....	59 -
2. Liên hệ giữa hằng số điện ly và độ điện ly:.....	59 -
3. Sự phân ly của axit và baz yếu đa bậc .....	60 -
4. Sự điện ly của các hydroxyt lưỡng tính:.....	60 -
5. Sự điện ly của muối: .....	60 -
VI. CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY MẠNH:.....	61 -
1. Đặc điểm của dung dịch chất điện ly mạnh: .....	61 -
2. Thuyết chất điện ly mạnh(Debye, Huckel, Onsager): .....	62 -
3. Hoạt độ - Hệ số hoạt độ: .....	62 -
VII. CÂN BẰNG ION CỦA NƯỚC: .....	64 -
1. Sự điện ly của nước và tích số ion của nước: .....	64 -
2. Chỉ số hydro pH: .....	65 -
3. Chất chỉ thị màu:.....	65 -
4. Dung dịch đệm:.....	66 -
VIII. CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY KHÓ TAN .....	68 -
1. Cân bằng dị thể của chất điện ly khó tan và tích số tan:.....	69 -
2. Ảnh hưởng của các ion trong dung dịch đến độ tan của chất điện ly: .....	69 -
IX. PHẢN ỨNG TRAO ĐỔI ION .....	70 -
X. PHẢN ỨNG THỦY PHÂN.....	71 -
1. Định nghĩa: .....	71 -
2. Điều kiện để cho sự thủy phân muối xảy ra: .....	71 -
3. Phản ứng thủy phân của các muối: .....	72 -
4. Độ thủy phân và hằng số thủy phân:.....	73 -

XI. PHẢN ỨNG TRUNG HÒA .....	- 75 -
1. Phản ứng trung hòa trong dung dịch nước:.....	- 75 -
2. Sự chuẩn độ axit – baz:.....	- 75 -
CHƯƠNG V. PHẢN ỨNG OXY HÓA KHỬ VÀ NGUỒN ĐIỆN .....	- 77 -
I.KHÁI NIỆM VỀ ĐIỆN HÓA HỌC.....	- 77 -
II. PHẢN ỨNG OXY HÓA KHỬ .....	- 77 -
1.Khái niệm : .....	- 77 -
2. Cân bằng phương trình phản ứng oxy hóa khử : .....	- 79 -
III. PHẢN ỨNG OXY HÓA KHỬ VÀ DÒNG ĐIỆN - NGUYÊN TỐ GANVANIC .....	- 82 -
1.Phản ứng oxy hóa khử và dòng điện:.....	- 82 -
2. Nguyên tố Ganvanic : .....	- 82 -
IV. SỨC ĐIỆN ĐỘNG CỦA NGUYÊN TỐ GANVANIC .....	- 85 -
V. THẾ ĐIỆN CỰC VÀ CHIỀU PHẢN ỨNG OXY HÓA KHỬ.....	- 86 -
1. Thế điện cực: .....	- 86 -
2. Chiều của các phản ứng oxy hóa: .....	- 89 -
☞ TÀI LIỆU THAM KHẢO ☞ .....	- 92 -

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

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

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

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

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

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

### **I ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN**

#### **1 phát biểu:**

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

VD: Từ nguyên tố thứ ba là Li đến nguyên tố thứ 10 là Ne: tính kim loại giảm dần (<sub>3</sub>Li: kim loại mạnh; <sub>9</sub>F: phi kim điển hình, <sub>10</sub>Ne: khí trơ).

Nguyên tố thứ 11 là Na có tính chất giống Li. Sự biến đổi tính chất các nguyên tố từ <sub>11</sub>Na đến <sub>18</sub>Ar (khí trơ) nói chung giống các nguyên tố trước.

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

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

Định luật tuần hoàn được phát biểu như sau:

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

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

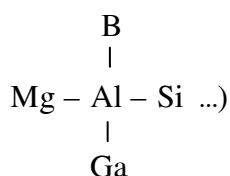
VD:

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

**2. Ý nghĩa của định luật tuần hoàn:**

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

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



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

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

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

## **II. HỆ THỐNG TUẦN HOÀN**

### **1. Cấu trúc hệ thống tuần hoàn dưới ánh sáng của thuyết cấu tạo nguyên tử:**

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

#### ***a Chu kỳ***

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

- Số thứ tự của chu kỳ của nguyên tố trùng với giá trị số lượng tử chính đặc trưng cho lớp ngoài cùng. (1,2,3...).
- Khi hình thành một lớp mới lại xuất hiện một chu kỳ mới.
- Mỗi chu kỳ gồm một số nguyên tố nhất định ứng với số điện tử điền vào các lớp bên ngoài từ lúc bắt đầu xây dựng phân lớp ns (hydro hay kim loại kiềm) đến khi kết thúc phân lớp np (các khí trơ).

VD: Chu kỳ một ứng với lớp vỏ n=1 có hai điện tử điền vào phân lớp 1s nên chu kỳ một gồm hai nguyên tố (H:1s<sup>1</sup>, He:1s<sup>2</sup>).

Chu kỳ hai ứng với lớp vỏ n=2 có 8 điện tử điền vào các phân lớp 2s2p (Li:[He]2s<sup>1</sup> → Ne :[He]2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>) nên chu kỳ hai gồm 8 nguyên tố: Li, Be, B, C, N, O, F, Ne.

Chu kỳ 4 có 18 nguyên tố, nguyên tố cuối cùng (36Kr) có 18 điện tử điền vào các phân lớp 4s<sup>2</sup>3d<sup>10</sup>4p<sup>6</sup>.

Chu kỳ 6 có 32 nguyên tố, nguyên tố cuối cùng (<sub>86</sub>Rn) có 32 điện tử điền vào phân lớp 6s<sup>2</sup>4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6p<sup>6</sup>.

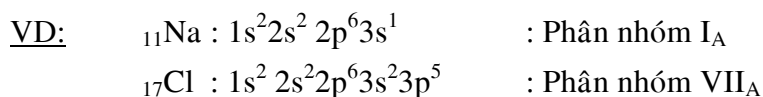
#### ***b. Nhóm***

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

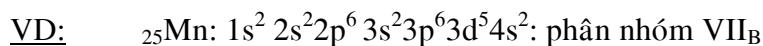
**c. Phân nhóm**

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

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



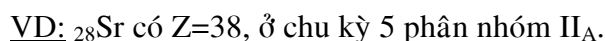
Phân nhóm phụ gồm các nguyên tố mà điện tử ứng với mức năng lượng cao nhất trong nguyên tử thuộc phân lớp (n-1)d hay (n-2)f. Các nguyên tố này được gọi là các nguyên tố họ d hay họ f.



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

**d. Ô**

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



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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### **1. Bán kính nguyên tử:**

#### ***a. Khái niệm***

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

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

#### ***b. Sự biến đổi bán kính nguyên tử:***

Trong cùng một chu kỳ:

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

VD:

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

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

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

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

**Trong một phân nhóm:**

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

VD:

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

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

VD:

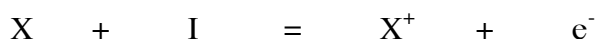
Phân nhóm VI <sub>B</sub>	<sup>24</sup> Cr	<sup>42</sup> Mo	<sup>74</sup> W
Bán kính nguyên tử ( $A^0$ )	1,25	1,36	1,37

**2. Năng lượng Ion hóa:**

***a. Khái niệm***

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

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



Đây là năng lượng ion hóa thứ nhất ( $I_1$ ). Ngoài ra còn có năng lượng ion hóa thứ 2,3... ( $I_2, I_3, \dots$ ) là năng lượng cần thiết để tách điện tử thứ hai, thứ 3,... ra khỏi ion dương có điện tích +1,+2,...

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

Trong hóa học,  $I_1$  có ý nghĩa quan trọng nhất vì ở trạng thái tự do, nguyên tử đều được loại trừ hết mọi ảnh hưởng bên ngoài nên năng lượng cần để gây nên sự ion hoá nguyên tử đúng bằng năng lượng đã liên kết điện tử trong nguyên tử.

### ***b. Sự biến thiên năng lượng Ion hoá***

#### **Trong một chu kỳ:**

VD:

Chu kỳ 3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$I_1$ (eV)	5,14	7,64	5,98	8,15	10,48	10,36	13,01	15,76

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

VD:

$_{13}\text{Al}$  có  $I_1$  nhỏ hơn  $_{12}\text{Mg}$  do cấu hình điện tử

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

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

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

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

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

**Trong một phân nhóm:**

+ Phân nhóm chính:

VD:

Phân nhóm I <sub>A</sub>	Li	Na	K	Rp	Cs
I <sub>1</sub> (eV)	5,39	4,15	4,34	4,15	3,89

Trong phân nhóm chính, theo chiều tăng điện tích hạt nhân, số lớp điện tử tăng lên đồng thời hiệu ứng chắn của các lớp điện tử bên trong cũng tăng lên làm giảm lực hút giữa hạt nhân với những điện tử bên ngoài nên I<sub>1</sub> giảm.

+ Phân nhóm phụ:

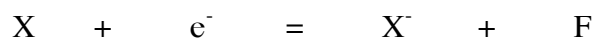
Phân nhóm V <sub>B</sub>	<sup>23</sup> V	<sup>41</sup> Nb	<sup>73</sup> Ta
I <sub>1</sub> (eV)	6,74	6,88	7,88

Sự tăng I<sub>1</sub> trong phân nhóm phụ được giải thích bằng ưu thế của việc tăng điện tích hạt nhân và hiệu ứng xâm nhập của các điện tử những lớp ngoài cùng.

**3. Ái lực điện tử:**

***a. Khái niệm***

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



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

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

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

***b. Sự biến đổi ái lực điện tử***

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

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

VD:

Phân nhóm VII <sub>A</sub>	F	Cl	Br	I
F (eV)	3,58	3,76	3,54	3,29

#### **4. Độ âm điện:**

##### ***a. Khái niệm***

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

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

##### **- Cách xác định độ âm điện:**

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

##### **- Cách xác định độ âm điện theo Mulliken:**

Khi hai nguyên tử của các nguyên tố A và B tương tác với nhau tạo thành hợp chất cộng hoá trị (tức liên kết của hợp chất được thực hiện bằng sự chuyển điện tử từ nguyên tử của nguyên tố này sang nguyên tử của nguyên tố kia) thì khả năng hút điện tử tương ứng của chúng sẽ là  $(F_A - I_B)$  và  $(F_B - I_A)$ . Điện tử sẽ chuyển về phía nguyên tử A có khả năng lớn thì:

$$(F_A - I_B) > (F_B - I_A)$$

$$F_A + I_A > F_B + I_B$$

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

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

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

- Cách xác định độ âm điện theo Paulling:

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

VD:

Phân tử AB được tạo thành từ các phân tử A<sub>2</sub> và B<sub>2</sub>. Trong đó liên kết của tất cả B phân tử này đều là cộng hoá trị. Nếu liên kết AB không có cực thì:

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

E: Năng lượng của các liên kết.

Hay:

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

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

Theo Paulling, mối liên kết giữa độ âm điện X và  $\Delta E$  được xác định bằng biểu thức:

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

X tính bằng eV và nếu  $\Delta E$  cũng tính bằng eV thì const = 1.

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

***b. Sự biến đổi độ âm điện***

- Trong một chu kỳ theo chiều tăng điện tích hạt nhân, độ âm điện tăng.
- Trong một phân nhóm: khi đi từ trên xuống dưới, độ âm điện giảm.
- Cần chú ý rằng không nên xem độ âm điện là đại lượng cố định của nguyên tố vì nó được xác định trong sự phụ thuộc vào thành phần cụ thể của hợp chất.

Chúng ta chỉ nên sử dụng nó làm đại lượng đánh giá khả năng nguyên tử của nguyên tố hút điện tử mà thôi.

### **5. Số oxy hoá:**

#### ***a. Khái niệm***

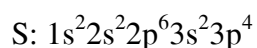
Số oxy hóa là điện tích dương hay âm của nguyên tố trong hợp chất được tính với giả thiết rằng hợp chất tạo thành các ion.

#### **+ Sự biến đổi số oxy hoá:**

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

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

#### **VD:**



Số oxy hoá dương<sub>max</sub> : +6

Số oxy hoá âm<sub>max</sub> : -2

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



## CHƯƠNG II. CÁC TRẠNG THÁI TẬP HỢP CỦA VẬT CHẤT

Một chất có thể tồn tại ở trạng thái khí, lỏng hay rắn (ở một điều kiện nào đó) là tùy ở tương quan giữa hai yếu tố :

- Chuyển động nhiệt của các tiểu phân làm cho chúng phân bố hỗn độn và có khuynh hướng chiếm toàn bộ thể tích không gian của bình đựng. Yếu tố này được đánh giá bằng **động năng chuyển động nhiệt** của hạt.

- Lực tương tác của các tiểu phân liên kết các tiểu phân thành những tập hợp chặt chẽ có cấu trúc xác định. Yếu tố này được đánh giá bằng **thế năng tương tác** giữa các tiểu phân.

Trong những điều kiện xác định, một chất có thể chuyển từ trạng thái tập hợp này sang trạng thái tập hợp khác (quá trình chuyển pha).

Ví dụ : Sự hóa hơi, sự hóa lỏng, sự hóa rắn, nóng chảy, thăng hoa...

### I. TRẠNG THÁI KHÍ

- Động năng chuyển động nhiệt vượt xa thế năng tương tác giữa các tiểu phân (phân tử khí). Các phân tử khí chuyển động gần như tự do, chiếm toàn bộ thể tích bình đựng, gây nên áp suất trên thành bình (không có thể tích nhất định, chịu nén và khuếch tán).

- Trạng thái của một chất khí được đặc trưng bởi 3 yếu tố : nhiệt độ, áp suất, thể tích. Phương trình biểu diễn mối tương quan giữa các yếu tố này gọi là phương trình trạng thái khí.

+ Khí lý tưởng : là những khí thỏa mãn các điều kiện

\* Kích thước phân tử không đáng kể so với thể tích bình đựng (không có thể tích riêng).

\* Giữa các phân tử không có lực tương tác mà chỉ có va chạm đàn hồi giữa chúng cũng như giữa chúng với thành bình.

Tính chất của khí lý tưởng tuân theo phương trình trạng thái khí lý tưởng (phương trình Claperon – Mendeleev).

$$PV = \frac{m}{M}nRT = RT$$

P : Áp suất của chất khí có thể tích V, khối lượng m ở nhiệt độ tuyệt đối T.

n : Số mol khí.

R : Hằng số khí, giá trị của R tùy thuộc đơn vị đo

$$R = \frac{P_0V_0}{T_0}$$

$P_0V_0$  : Áp suất, thể tích của khí ở  $T_0 = 273^0K$

<b>P</b>	<b>V</b>	<b>R</b>
Atm	L	0,082 latm/mol độ
MmHg	Ml	62.400 ml mmHg/ mol độ
dyn/cm <sup>2</sup>	cm <sup>3</sup>	8,314 J/mol độ $\approx$ 2 cal/mol độ
		(1J = 0,2388 cal
		1 cal = 4,142J)

Phương trình trạng thái khí lý tưởng có thể áp dụng gần đúng cho các khí thực nếu như áp suất của chúng không quá lớn, nhiệt độ không quá thấp.

+ Phương trình trạng thái khí thực của Van der Waals đề ra với sự hiệu chỉnh của 2 số hạng :

$$\left( P + \frac{A}{V^2} \right) \cdot (V - b) = NRT$$

A, b : Hằng số đặc trưng cho mỗi loại khí

$\frac{a}{V^2}$  : Hệ số hiệu chỉnh có tính đến lực hút tương hỗ giữa các phân tử (lực này làm giảm áp suất khí).

b : Biểu thị thể tích riêng của phân tử.

## **II. TRẠNG THÁI LỎNG**

Sự khác biệt giữa động năng chuyển động nhiệt của phân tử và thế năng tương tác giữa chúng không lớn.

Trong chất lỏng, khoảng cách trung bình giữa các phân tử nhỏ hơn so với chất khí, nhưng vẫn còn lớn hơn chất rắn khoảng 3%. Lực tương tác giữa các tiểu phân chất lỏng đã lớn hơn đáng kể nhưng chỉ mới đủ để ngăn cản sự chuyển động hỗn loạn chứ chưa đủ để ngừng hẳn sự chuyển động của chúng đối với nhau (chuyển động quay, giao động và tịnh tiến). Vì vậy, chất lỏng giống chất khí ở chỗ

không có hình dạng nhất định và có cấu trúc xác định (cấu trúc chất lỏng có trật tự gần, còn cấu trúc chất rắn có trật tự xa).

- Các chất ở trạng thái lỏng có một số tính chất quan trọng đối với thực tiễn là tính nhớt, sức căng bề mặt.

+ Tính nhớt là tính chất các lớp chất lỏng cản lại chuyển động của chúng đối với nhau.

Nếu gọi  $F$  là lực cần thiết để làm chuyển dịch lớp chất lỏng này so với lớp kia thì :

$$F = \eta S \frac{\Delta v}{\Delta x}$$

$S$  : Diện tích tiếp xúc của 2 lớp chất lỏng

$\Delta v$  : Hiệu số tốc độ của 2 lớp chất lỏng.

$\Delta x$  : Khoảng cách giữa 2 lớp chất lỏng.

$\eta$  : Hệ số nhớt (độ nhớt) (đơn vị poirtz)

(Thời gian dời chỗ chất lỏng và công tiêu thụ để vận chuyển chất lỏng theo đường ống phụ thuộc vào độ nhớt chất lỏng).

Ví dụ : Benzen có  $\eta = 0,0065$  poirtz ở  $20^{\circ}\text{C}$

Nước có  $\eta = 0,0010$  poirtz ở  $20^{\circ}\text{C}$

Khi tăng nhiệt độ, khoảng cách giữa các tiểu phân tăng làm giảm lực tương tác giữa chúng nên độ nhớt tăng.

+ Sức căng bề mặt :

Các phân tử nằm sâu bên trong chất lỏng với các phân tử nằm trên bề mặt của nó chịu các lực hút không giống nhau từ các phân tử lân cận :

Phân tử ở sâu được bao bọc bởi các tiểu phân khác từ mọi phía và các lực tác dụng lên nó cân bằng nhau.

Các phân tử ở lớp mặt chịu lực tác dụng từ phía các phân tử ở lớp trong và có xu hướng bị hút vào trong. Vì vậy, toàn bộ bề mặt nằm ở trạng thái căng.

Sức căng bề mặt được đặc trưng bằng công tiêu tốn để làm tăng diện tích bề mặt  $1\text{cm}^2$ .

Đơn vị của  $\sigma$  là (dyn/cm) hay erg/cm<sup>2</sup>.

Ví dụ : Benzen có  $\sigma$  là  $28,9$  erg/cm<sup>2</sup> ở  $20^{\circ}\text{C}$

Nước có  $\sigma$  là  $72,6$  erg/cm<sup>2</sup> ở  $20^{\circ}\text{C}$ .

Chất lỏng có khuynh hướng tự nhiên làm giảm sức căng bề mặt bằng cách giảm diện tích bề mặt, đó là nguyên nhân làm chất lỏng dễ tạo thành những giọt khối cầu có đường kính khác nhau và các giọt dễ nhập lại thành giọt lớn hơn.

### **III. TRẠNG THÁI RẮN**

Ở nhiệt độ thấp đa số các chất sẽ tồn tại ở trạng thái rắn.

#### **1 Đặc trưng của trạng thái rắn :**

- Thế năng trung bình của các tiểu phân lớn hơn động năng trung bình của chúng.
- Khoảng cách của các tiểu phân nhỏ, có giá trị gần với kích thước của tiểu phân.
- Chuyển động của các tiểu phân rất hạn chế, thường chúng giao động xung quanh một vị trí cân bằng nào đó do lực giữa các tiểu phân ở vị trí tương đối so với nhau đạt đến giá trị cực đại.

Vì vậy, chất rắn có hình dạng cố định, có thể tích riêng và có độ cản lớn đối với sự chuyển dịch.

#### **2. Phân loại trạng thái rắn :**

Gồm 2 loại : Chất tinh thể và chất vô định hình.

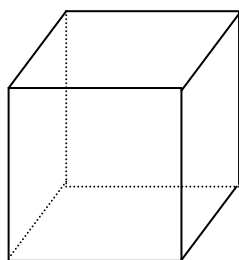
##### ***a. Chất rắn tinh thể***

+ Đa số chất rắn có cấu tạo tinh thể có các đặc điểm sau :

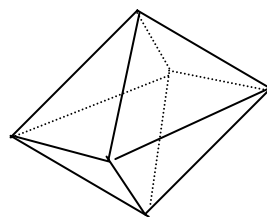
- Về phương diện bề mặt : Khi đập vỡ trên bề mặt xuất hiện nhiều cạnh nhỏ, chóp nhỏ và bề mặt nhỏ lấp lánh do phản chiếu ánh sáng khác nhau của tinh thể.
- Về phương diện tính chất : Các chất tinh thể có nhiệt độ nóng chảy nhất định (ví dụ  $T_{nc}^0$  của Al là  $660^0C$ ), có tính dị hướng (các tính chất vật lý không giống nhau theo những hướng khác nhau của tinh thể).
- Về phương diện cấu tạo bên trong : Các chất tinh thể có các tiểu phân sắp xếp trật tự theo những quy luật lặp đi lặp lại nghiêm ngặt trong toàn bộ tinh thể, tức là chất tinh thể có cấu trúc xác định và mỗi chất rắn có dạng tinh thể nhất định.

Ví dụ : Muối ăn có cấu tạo tinh thể dạng khối lập phương.

Phèn có cấu tạo tinh thể dạng khối bát diện đều.



Tinh thể muối ăn



Tinh thể phèn

***b. Chất rắn vô định hình***

- Bề mặt đập vỡ của chúng rất nhẵn nhưng không phẳng mà hơi cong.
- Không có nhiệt độ nóng chảy nhất định vì khi bị đốt nóng chúng mềm dần cho đến trạng thái chảy rồi sau đó mới biến hoàn toàn thành chất lỏng; có tính đẳng hướng (theo mọi hướng, chất vô định hình đều có tính chất vật lý giống nhau).
- Cấu trúc của chúng chỉ có trật tự gần nên không có hình thù bên ngoài đặc trưng xác định.

Ví dụ : Thủy tinh, cao su...

Trạng thái tinh thể luôn luôn bền hơn trạng thái vô định hình nên sự chuyển chất từ trạng thái này sang trạng thái kia chỉ tự xảy ra theo chiều vô định hình – tinh thể.

Dạng vô định hình hay dạng tinh thể chỉ là những trạng thái tồn tại của chất rắn. Tùy thuộc vào điều kiện mà chất có thể tồn tại ở dạng này hay khác.

Ví dụ : Thủy tinh điều chế theo phương pháp thông thường có dạng vô định hình, nhưng khi được kết tinh có hướng dẫn sẽ có dạng tinh thể (xítan).

**3. Các kiểu mạng tinh thể :**

Dựa vào bản chất các tiểu phân ở nút mạng và lực liên kết giữa chúng, người ta chia mạng tinh thể thành 4 kiểu chính : mạng nguyên tử, mạng phân tử, mạng ion, mạng kim loại...

***a. Mạng nguyên tử***

- Mạng nguyên tử được tạo thành từ những nguyên tử liên kết với nhau bằng lực liên kết cộng hóa trị. Quy luật phân bố các nguyên tử trong mạng tinh thể được quyết định bởi kiểu lai hóa các orbital của nguyên tử.

- Số phối trí (số tiểu phân bao quanh gần nhất đối với ion trung tâm) của nguyên tử bằng số liên kết  $\sigma$  tạo thành bởi các nguyên tử.

Vì trong mạng nguyên tử, tất cả các tiểu phân liên kết cộng hóa trị với nhau nên toàn bộ tinh thể có thể xem là 1 phân tử khổng lồ rất bền vững. Do đó, các chất có mạng nguyên tử đều cứng, khó nóng chảy, khó bay hơi và hầu như không tan trong bất cứ dung môi nào.

Ví dụ : Kim cương, Si, Ge, ZnS, SiC...

***b. Mạng phân tử***

Mạng phân tử có các tiểu phân cấu trúc là những phân tử (đối với khí trơ là những nguyên tử), chúng hút nhau bằng liên kết yếu Vander Waals. Do đó, chất có mạng phân tử dễ nóng chảy, dễ bay hơi, mềm và dễ tan.

Ví dụ :  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Hal_2$ , khí trơ,  $CO_2$ ... rắn.

### ***c. Mạng ion***

- Mạng ion được tạo thành từ những ion ngược dấu luân phiên nằm tại các nút mạng và liên kết với nhau bằng lực hút tĩnh điện.

- Có số phối trí cao (do liên kết ion không bão hòa và không định hướng), mỗi ion được bao quanh bởi số lớn ion ngược dấu nên toàn bộ tinh thể ion cũng là 1 phân tử khổng lồ bền vững, có nhiệt độ nóng chảy – nhiệt độ sôi khá cao, độ cứng lớn, một số lớn dễ tan và điện ly mạnh trong nước, có tính dẫn điện ở trạng thái nóng chảy và trong dung dịch.

Ví dụ :  $NaCl$ ,  $CsI$ , Halogenua kim loại kiềm...

### ***d. Mạng kim loại***

- Mạng kim loại được đặc trưng bằng các ion dương (hay nói là nguyên tử cũng được) nằm tại nút mạng và liên kết giữa chúng là liên kết kim loại. Do đó, kim loại có những tính chất rất đặc trưng như ánh kim, dẫn điện và dẫn nhiệt tốt, dẻo, dễ kéo dài, dễ dát mỏng... và toàn bộ khối kim loại cũng có thể xem là một phân tử khổng lồ.

- Trong tinh thể kim loại, các nguyên tử có khuynh hướng sắp xếp thế nào cho sát sao nhất (tức là nhiều nguyên tử và ít khoảng trống nhất trong 1 ô cơ bản), do đó các kim loại đều có 1 trong 3 kiểu mạng đặc biệt là lục phương, lập phương tâm diện và lập phương tâm khối.

- Mạng kim loại cũng có số phối trí cao.

Ví dụ : Mạng lục phương và lập phương tâm diện có số phối trí là 12; mạng lập phương tâm khối có số phối trí 8.

## CHƯƠNG III. ĐỘNG LỰC – CHIỀU HƯỚNG VÀ TỐC ĐỘ CỦA QUÁ TRÌNH

Nhiệt động học nhằm nghiên cứu những quy luật về sự trao đổi năng lượng giữa hệ và môi trường cũng như sự chuyển hóa nhiệt năng thành các dạng năng lượng khác. Nhiệt động học dựa trên 2 nguyên lý:

- Nếu trong một quá trình nào đó mà có một dạng năng lượng đã mất đi thì thay cho nó phải có một dạng năng lượng khác xuất hiện với lượng tương đương nghiêm ngặt.

- Nhiệt không thể chuyển từ vật thể nguội hơn sang vật thể nóng hơn. Các quá trình hóa học, đặc biệt là các phản ứng hóa học thường xảy ra có kèm theo hiện tượng phát hay thu năng lượng dưới dạng này hay dạng khác (thường là dưới dạng nhiệt). Lượng nhiệt phát ra hay thu vào trong các quá trình hóa học được gọi là hiệu ứng nhiệt.

Việc nghiên cứu hiệu ứng nhiệt của các quá trình hóa học cho phép xác định năng lượng liên kết, hiểu được cấu tạo và khả năng tương tác của các chất, xác định ở mức độ nào đó chiều hướng của các quá trình hóa học.

### I. HIỆU ỨNG NHIỆT

#### 1. Các khái niệm :

##### *a. Hệ*

- Hệ là một phần vũ trụ được nghiên cứu, xem xét. Phần còn lại là môi trường.

- Hệ kín là hệ không có trao đổi chất nhưng có thể trao đổi năng lượng với môi trường.

- Hệ hở là hệ có trao đổi chất và năng lượng với môi trường bên ngoài.

##### *b. Năng lượng*

Năng lượng là thước đo vận động của chất.

- Có nhiều dạng năng lượng:

+ Động năng là năng lượng đặc trưng cho một vật đang chuyển động ( $E_d = 1/2 mv^2$ ).

+ Thế năng là năng lượng mà hệ có do vị trí của nó trong trường lực ( $E_t = mgh$ ).

+ Điện năng là năng lượng của các tiểu phân tích điện (electron, ion...)

+ Hóa năng là năng lượng gắn liền với quá trình biến đổi chất.

- Năng lượng toàn phần của một hệ gồm :

+ Động năng của toàn bộ hệ.

+ Thế năng do vị trí của hệ trong trường lực ngoài.

Tổng động năng và thế năng của hệ được gọi là ngoại năng.

+ Nội năng (năng lượng dự trữ bên trong của hệ) : năng lượng chuyển động tịnh tiến, chuyển động quay của các phân tử; chuyển động quay và chuyển động giao động của các nguyên tử bên trong phân tử; chuyển động của điện tử trong nguyên tử; năng lượng bên trong hạt nhân. Tóm lại, nội năng là năng lượng toàn phần của hệ trừ động năng và thế năng toàn hệ.

- Có 2 cách chuyển năng lượng :

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

Ví dụ : Công nâng một vật lên cao, công giãn nở chất khí chống áp suất ngoài...

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

Nhiệt và công gắn liền với các quá trình : chúng phụ thuộc vào cách tiến hành. Vì vậy, nhiệt và công là các hàm quá trình.

Năng lượng là thuộc tính một hệ, nó có một giá trị xác định đối với mỗi trạng thái của hệ. Sự biến thiên năng lượng chỉ phụ thuộc trạng thái đầu, trạng thái cuối của hệ chứ không phụ thuộc vào cách tiến hành. Vì vậy, năng lượng là hàm trạng thái của hệ.

Ví dụ : Phản ứng  $Zn(r) + CuSO_4(d^2) = Cu(r) + ZnSO_4(d^2)$

Nếu diễn ra trong một bình phản ứng ở 25<sup>0</sup>C, 1atm thì không xảy ra một công nào và tỏa ra một lượng nhiệt là 55,2 kcal/mol.

Nếu diễn ra trong nguyên tố Ganvanic thì nó sẽ tạo ra một công điện tương đương 50,4 kcal/mol và chỉ tỏa ra một lượng nhiệt là 4,8 kcal/mol.

Trong cả 2 trường hợp, năng lượng đều giảm 55,2 kcal/mol.

## **2. Nguyên lý I nhiệt động học – nội năng, entanpy :**

Nhiệt hóa học nghiên cứu sự chuyển hóa tương hỗ giữa nhiệt và công. Cơ sở để nghiên cứu sự chuyển hóa đó là nguyên lý I nhiệt động học :



Khi cung cấp cho hệ một lượng nhiệt là  $Q$  thì nhiệt năng này sẽ tiêu tốn để làm tăng nội năng  $\Delta U$  của hệ và để thực hiện công  $A$  chống lại các từ lực từ bên ngoài tác động lên hệ:

$$Q = \Delta U + A$$

Quy ước : Hệ nhận nhiệt  $Q > 0$ ; Hệ sinh công  $A > 0$ .

Công  $A$  đối với các quá trình hóa học chủ yếu là công chống áp suất bên ngoài. Khi chuyển hệ từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 thì công  $A$  là :

$$A = \int_1^2 p dv$$

- Nếu các quá trình hóa học diễn ra ở điều kiện  $V = \text{const}$  (quá trình đẳng tích) thì :

$$A = 0$$

$$Q_v = \Delta U = U_2 - U_1$$

Như vậy, nhiệt mà hệ thu vào trong quá trình đẳng tích dùng để tăng nội năng của hệ.

- Nếu các quá trình hóa học diễn ra ở điều kiện  $p = \text{const}$  (quá trình đẳng áp) thì :

$$A = \int_1^2 P dv = p(v_2 - v_1) = p\Delta v$$

$\Delta V$  : Sự thay đổi thể tích trong quá trình

$$\Delta V = \Sigma V_{sp} - \Sigma V_{cd}$$

$$\text{Từ đó : } Q_p = \Delta U - P\Delta V = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1$$

$$\text{Đặt : } H = U + PV$$

$$\text{Thì : } Q_p = H_2 - H_1 =$$

$\Delta H$

$H$  được gọi là entanpy.

Như vậy, nhiệt cung cấp cho hệ trong quá trình hóa học đẳng áp dùng để tăng entanpy.

Kết luận :

\* Nếu phản ứng tiến hành trong điều kiện đẳng tích, sự biến đổi năng lượng là biến đổi nội năng của hệ.

- Nếu phản ứng thu nhiệt, nội năng của hệ tăng ( $\Delta U > 0$ );

- Nếu phản ứng tỏa nhiệt, nội năng của hệ giảm ( $\Delta U < 0$ ).

\* Nếu phản ứng tiến hành trong điều kiện đẳng áp, sự biến đổi năng lượng là biến đổi entanpy của hệ.

- Nếu phản ứng thu nhiệt, entanpy của hệ tăng ( $\Delta H > 0$ );
- Nếu phản ứng tỏa nhiệt, entanpy của hệ giảm ( $\Delta H < 0$ );

Tóm lại nhiệt lượng mà hệ thu vào (hay phát ra) trong quá trình hóa học được dùng để thay đổi nội năng và entanpy. Vậy hiệu ứng nhiệt của quá trình hóa học được xác định bằng độ thay đổi của U và H.

\* Trong phản ứng chỉ có mặt chất lỏng và chất rắn (sự thay đổi thể tích không đáng kể) thì :

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

Trong phản ứng có chất khí thì  $\Delta U$  và  $\Delta H$  có thể khác nhau nhiều :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$\Delta n$  : Biến thiên số mol khí.

R : Hằng số khí  $R = 1,987 \text{ cal/mol độ}$ .

Trong thực tế hóa học, ta thường gặp các quá trình đẳng áp nên để xác định hiệu ứng nhiệt của các quá trình hóa học, chủ yếu ta chỉ xét sự thay đổi entanpy.

### **3. Hiệu ứng nhiệt phản ứng – Phương trình nhiệt hóa học:**

- Hiệu ứng nhiệt phản ứng là nhiệt lượng phát ra hay thu vào của một phản ứng hóa học.

\* Nếu quá trình là phát nhiệt, hiệu ứng nhiệt được ghi với dấu trừ (-) chỉ sự giảm entanpy.

\* Nếu quá trình là thu nhiệt, hiệu ứng nhiệt được ghi với dấu cộng (+) chỉ sự tăng entanpy.

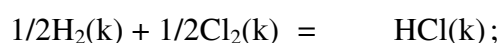
Nhiệt lượng có đơn vị KJ hay kcal ( $1\text{kcal} = 4,184 \text{ KJ}$ ).

- Phương trình nhiệt hóa học là phương trình phản ứng có ghi hiệu ứng nhiệt và trạng thái tập hợp của các chất tham gia phản ứng và sản phẩm phản ứng.

Để tiện so sánh hiệu ứng nhiệt của các quá trình hóa học khác nhau, đại lượng hiệu ứng nhiệt thường được tính với 1 mol hợp chất, ở nhiệt độ  $25^{\circ}\text{C}$  và áp suất 1atm. Hiệu ứng nhiệt này được gọi là hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn:  $\Delta H^0_{298}$

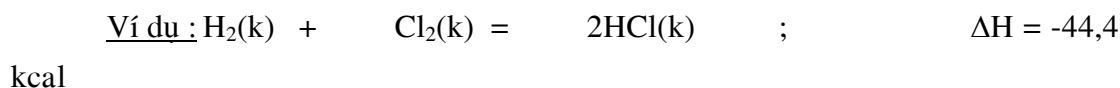


$$\Delta H^0_{298} = 36,5 \text{ kcal}$$



$$\Delta H^0_{298} = -22,2 \text{ kcal}$$

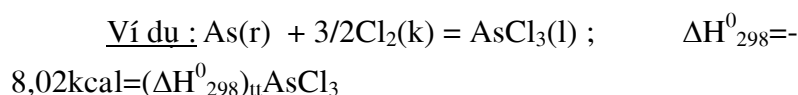
+ Chú ý : - Hiệu ứng nhiệt tỷ lệ với khối lượng của các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng. Vì vậy, đại lượng hiệu ứng nhiệt không tiêu chuẩn cần được ghi với giá trị tương ứng khối lượng của chúng.



#### **4. Nhiệt tạo thành và nhiệt đốt cháy:**

- Nhiệt tạo thành là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành 1 mol chất từ các đơn chất ứng với trạng thái tự do bền vững nhất.

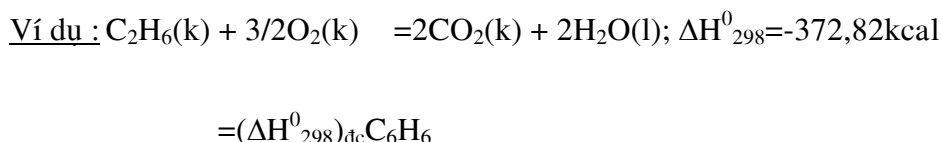
Ký hiệu nhiệt tạo thành tiêu chuẩn  $(\Delta\text{H}^0_{298})_{\text{tt}}$ .



Nhiệt tạo thành của các đơn chất bền ở điều kiện chuẩn được chấp nhận là 0.

Ví dụ:  $\text{C}(\text{gr}), \text{Br}_2(\text{l})$  có  $(\Delta\text{H}^0_{298})_{\text{tt}} = 0$

- Nhiệt đốt cháy là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy bằng oxy 1 mol chất hữu cơ để tạo thành khí  $\text{CO}_2$ , nước lỏng và một số sản phẩm khác.

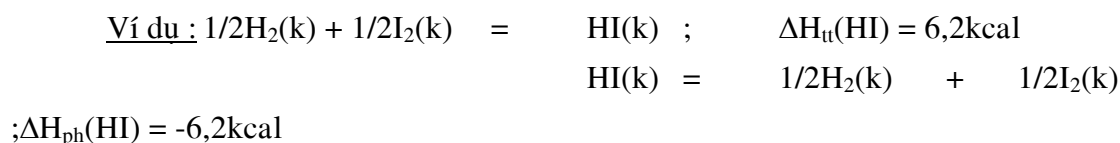


#### **5. Các định luật nhiệt hóa học :**

Cơ sở của tính toán nhiệt hóa học là các định luật nhiệt hóa học, trong đó chủ yếu là định luật Hess.

##### ***a. Định luật Lavoisier – Laplace***

"Lượng nhiệt phân hủy một chất thành các nguyên tố bằng lượng nhiệt tạo thành hợp chất đó từ các nguyên tố".



##### ***b. Định luật Hess***

"Nếu có nhiều cách để chuyển những chất ban đầu thành những sản phẩm cuối cùng giống nhau thì hiệu ứng nhiệt tổng cộng theo cách nào cũng như nhau" (ở cùng điều kiện nhiệt độ, áp suất).

Nói cách khác "Hiệu ứng nhiệt của quá trình hóa học chỉ phụ thuộc vào bản chất và trạng thái của các chất đầu và sản phẩm chứ không phụ thuộc vào đường đi".

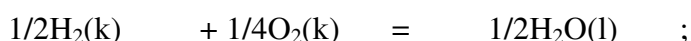
Ví dụ: Giả sử có 1mg Na; 0,5ptg H<sub>2</sub> và 0,5ptg O<sub>2</sub>. Hãy điều chế 1ptg NaOH và xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng điều chế NaOH.

Giải

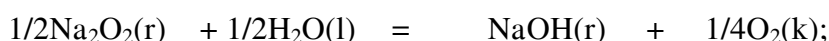
- Phương pháp 1 :



$$\Delta H_1 = -60,3 \text{ kcal}$$



$$\Delta H_2 = -34,1 \text{ kcal}$$

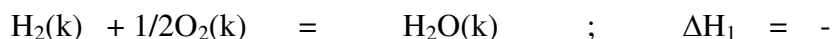


$$\Delta H_3 = -7,6 \text{ kcal}$$

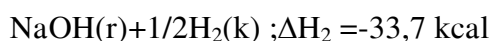
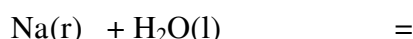
Cộng 3 phương trình trên :



- Phương pháp 2 :



$$68,3 \text{ kcal}$$



Cộng 2 phương trình trên :

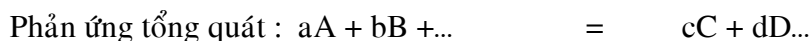


Với 2 phương pháp điều chế khác nhau, hiệu ứng nhiệt của phản ứng đều là -102 kcal ( $\Delta H_{298}^0$ ).

\* Hệ quả của định luật Hess :

- Hiệu ứng nhiệt phản ứng bằng tổng nhiệt tạo thành của các sản phẩm phản ứng trừ đi tổng nhiệt tạo thành của các chất đầu.

- Hiệu ứng nhiệt phản ứng bằng tổng nhiệt đốt cháy của các chất đầu trừ đi tổng nhiệt đốt cháy của các sản phẩm phản ứng.



$$\Delta H^0 = \Sigma(\Delta H_{\text{tt}}^0)_{\text{sp}} - \Sigma(\Delta H_{\text{tt}}^0)_{\text{cd}} = (c\Delta H_{\text{tt}}^0(\text{C}) + d(\Delta H_{\text{tt}}^0(\text{D})) - (a\Delta H_{\text{tt}}^0(\text{A}) +$$

$$b\Delta H_{\text{tt}}^0(\text{A}))$$

$$\text{Hay } \Delta H^0 = \Sigma(\Delta H_{\text{đc}}^0)_{\text{cd}} - \Sigma(\Delta H_{\text{đc}}^0)_{\text{sp}}$$

$$= (a\Delta H_{\text{đc}}^0(\text{A}) + b(\Delta H_{\text{đc}}^0(\text{B})) - (c\Delta H_{\text{đc}}^0(\text{C}) + d\Delta H_{\text{đc}}^0(\text{D}))$$

## II. CHIỀU TỰ DIỄN BIẾN CỦA CÁC PHẢN ỨNG HÓA HỌC

### 1. Chiều tự diễn biến của các quá trình:

Cho đến cuối thế kỷ 19, khi khái quát hóa các dữ kiện thực nghiệm về hiệu ứng nhiệt phản ứng hóa học, người ta thấy ở điều kiện nhiệt độ không đổi, chỉ những phản ứng tỏa nhiệt ( $\Delta H < 0$ ) mới có khả năng tự diễn biến, còn các phản ứng thu nhiệt ( $\Delta H > 0$ ) chỉ xảy ra khi được cung cấp năng lượng từ bên ngoài cho hệ. Từ đó, Marcelin Berthelot phát biểu qui tắc "Các phản ứng hóa học chỉ tự diễn biến theo chiều tỏa nhiệt".

Trong thực tế, đa số các phản ứng hóa học tự diễn biến là phản ứng tỏa nhiệt (đốt cháy nguyên liệu, các quá trình hóa học xảy ra trong cơ thể...)

Tuy nhiên, cũng có một số quá trình thu nhiệt cũng tự diễn biến.

Ví dụ :  $N_2O_5 = 2NO_2 + 1/2O_2$  ,  $\Delta H = +9,7 \text{ kcal}$

Các tinh thể muối  $NH_4Cl$ ,  $NaNO_3$  tự tan trong  $H_2O$  làm dung dịch lạnh đi rõ rệt, chất lỏng lạnh đi khi bay hơi...

Như vậy, không thể nói rằng tất cả các quá trình tự diễn biến đều tỏa nhiệt.

Mặt khác, nhiều quá trình tỏa nhiệt mà không tự diễn biến.

Ví dụ :

$H_2O(\text{hơi})$	$\rightarrow$	$H_2O(\text{lỏng})$
$H_2(\text{k}) + 1/2O_2(\text{k})$	$\rightarrow$	$H_2O(\text{l})$

Lại có những quá trình tự diễn biến mà không kèm theo sự biến đổi năng lượng : các khí trơ tự khuếch tán vào nhau ở nhiệt độ, áp suất không đổi...

Tóm lại, sự giảm năng lượng của hệ không phải là yếu tố duy nhất quyết định chiều hướng của quá trình. Vậy yếu tố thứ hai cũng ảnh hưởng đến chiều tự diễn biến của quá trình là gì ?

Xét các trường hợp sau :

- Để dễ hình dung, người ta so sánh một hệ nhiệt động với một cỗ bài. Với một cỗ bài có thể có 2 trạng thái vĩ mô khác nhau :

\* Trạng thái trật tự : Các quân bài được sắp xếp theo trật tự cố định.

\* Trạng thái mất trật tự : Các quân bài được xếp theo trật tự ngẫu nhiên, có vô số cách xếp bài kiểu này. Khi đánh bài, một cách tự nhiên cỗ bài chuyển từ trạng thái trật tự (là trạng thái có xác suất nhỏ) sang mất trật tự (là trạng thái có xác suất lớn).

- Một hệ cô lập gồm hai chất khí không tác dụng với nhau (VD : Ar và He phân cách nhau bởi một vách ngăn) khi bỏ vách ngăn, các khí tự trộn lẫn vào nhau, sau một thời gian cả heli lẫn argon được phân bố trong toàn thể tích.

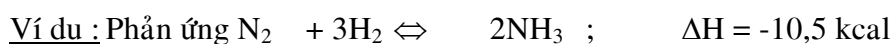
Các khí bị phân Cách có trật tự hơn : trong một thể tích lớn hơn, mỗi phân tử khí có thể chiếm nhiều vị trí hơn...

Vậy khuynh hướng tự nhiên của các khí là chuyển từ trạng thái trật tự sang trạng thái mất trật tự.

- Trong các quá trình nóng chảy, bay hơi, thăng hoa, phân ly... tính trật tự của hệ giảm, tính mất trật tự của hệ tăng lên.

Những điều vừa trình bày trên phản ánh một qui luật khác của tự nhiên : Quá trình tự nhiên xảy ra theo chiều từ trạng thái có xác suất nhỏ đến trạng thái có xác suất lớn hơn; Tức là đến trạng thái với độ hỗn độn lớn nhất của sự phân bố các phần tử.

Từ đó ta thấy rằng : Chiều tự diễn biến của các phản ứng hóa học được xác định bằng sự tác động tổng hợp của 2 yếu tố : khuynh hướng chuyển hệ đến trạng thái có năng lượng nhỏ nhất và khuynh hướng đạt đến trạng thái có xác suất lớn nhất.



Phản ứng diễn ra theo chiều thuận tạo thành  $NH_3$  là ứng với năng lượng nhỏ nhất của hệ. Tuy nhiên, trạng thái có xác suất lớn nhất lại ứng với chiều nghịch phân hủy hoàn toàn  $NH_3$  (số phân tử khí tăng lên 2 lần). Do tác động của cả 2 yếu tố, cân bằng được thiết lập ứng với tỷ lệ nồng độ xác định của tất cả các chất ở nhiệt độ khảo sát.

## **2. Entropy và năng lượng tự do Gibbs :**

### ***a. Entropy***

Thông thường ứng với một trạng thái vĩ mô của hệ có một số rất lớn các trạng thái vi mô (w). Đó là do trong những lượng vĩ mô chất, số phân tử là vô cùng lớn, vị trí và tốc độ của chúng rất khác nhau.

Để đặc trưng cho trạng thái của hệ thuận lợi hơn, người ta dùng đại lượng tỷ lệ thuận với logarit của xác suất thực hiện trạng thái vi mô nghiên cứu. Đại lượng này gọi là Entropy (S).

$$S = k \ln w = \frac{R}{N} \ln w$$

k : Hằng số Boltzmann ,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J}^0\text{k}$   
 R : Hằng số khí ,  $R = 1,987 \text{ cal/mol}$   
 độ  
 N : Số Avogadro ,  $N = 6,023 \cdot 10^{23}$   
 ptử/mol

w : Xác suất trạng thái của hệ (số trạng thái của các tiểu phân tạo nên trạng thái toàn hệ trong thời điểm đã chọn).

**b. Năng lượng tự do Gibbs**

Năng lượng tự do Gibbs (G) liên hệ với Entropy, Entropy và nhiệt độ qua biểu thức :

$$G = H - TS$$

Nếu phản ứng thực hiện ở áp suất và nhiệt độ không đổi thì biến thiên năng lượng tự do Gibbs (thế đẳng nhiệt đẳng áp, thế đẳng áp) sẽ bằng :

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

Đây là phương trình cơ bản của nhiệt động học. Phương trình này thể hiện đầy đủ ý nghĩa của nguyên lý II nhiệt động học : "Trong quá trình nhiệt động, không phải tất cả lượng nhiệt ( $\Delta H$ ) được chuyển thành công ( $\Delta G$ ) mà còn một lượng không thể chuyển thành công được ( $T\Delta S$ )".

**3. Sự thay đổi thế đẳng áp và điều kiện diễn biến của quá trình hóa học :**

Từ các biểu thức của nguyên lý I và nguyên lý II, người ta rút ra :

$$A' \leq -\Delta G$$

A' : Công có ích mà hệ thực hiện trong quá trình đẳng nhiệt.

Như vậy, tiêu chuẩn để xét quá trình có thể tự xảy ra hay không tự xảy ra trong hệ ở điều kiện nhiệt độ và áp suất không đổi là độ thay đổi thế đẳng áp.

$\Delta G < 0$ : Quá trình tự xảy ra.

$\Delta G > 0$ : Quá trình không thể tự xảy ra.

$\Delta G = 0$ : hay khi  $\Delta H = T\Delta S$  thì hệ đạt trạng thái cân bằng (lúc đó năng lượng tự do G đạt giá trị cực tiểu và không thay đổi nữa).

Từ phương trình cơ bản của nhiệt động học, ta thấy :

+ Ở nhiệt độ thấp (T nhỏ),  $T\Delta S$  cũng nhỏ có thể bỏ qua.

$\Delta G \approx \Delta H$  ;  $\Delta H < 0$  và  $\Delta G < 0$  : phản ứng phát nhiệt tự diễn biến, khi đó ta có quy tắc Berthelot, phản ứng tự diễn biến theo chiều tỏa nhiệt

+ Ở nhiệt độ cao (T lớn), ta có :

$$|\Delta H| \ll |T\Delta S|$$

$$\Rightarrow \Delta G \approx -T\Delta S$$

$\Delta G < 0$  khi  $T\Delta S > 0$  hay  $\Delta S > 0$  : phản ứng tự diễn biến theo chiều tăng Entropy.

Chú ý rằng giá trị  $\Delta G$  âm của phản ứng chỉ cho biết phản ứng có khả năng xảy ra.



Mặc dù  $\Delta G$  của (2) âm hơn (1) rất nhiều, nhưng ở nhiệt độ  $25^\circ\text{C}$ , thực tế phản ứng (2) không xảy ra, còn phản ứng (1) xảy ra rất dễ dàng.

Vậy làm thế nào để những phản ứng về nguyên tắc có khả năng xảy ra có thể xảy ra được ? vấn đề là phải tìm cách tăng tốc độ phản ứng bằng cách tăng nhiệt độ, nồng độ chất tác dụng, sử dụng xúc tác. Động hóa học chính là học thuyết về tốc độ phản ứng hóa học.

### **III. ĐỘNG HÓA HỌC**

#### **1. Tốc độ phản ứng :**

Tốc độ phản ứng là đại lượng đặc trưng cho diễn biến nhanh hay chậm của một phản ứng. Nó được đo bằng độ biến thiên nồng độ của chất phản ứng hay sản phẩm phản ứng trong một đơn vị thời gian.

Phản ứng tổng quát :



Ta có tốc độ trung bình :

$$v = - \frac{1}{a} \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = - \frac{1}{b} \frac{\Delta C_B}{\Delta t} = - \frac{1}{c} \frac{\Delta C_c}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta C_D}{\Delta t}$$

Tốc độ tức thời của phản ứng được tính bằng vi phân của nồng độ theo thời gian :

$$v = - \frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = + \frac{1}{c} \frac{dC_D}{dt} = \dots$$

#### **2. Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng:**

Tốc độ phản ứng không những phụ thuộc vào bản chất các chất phản ứng mà còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nữa như nồng độ các chất phản ứng, áp suất (đối với phản ứng có chất khí tham gia), nhiệt độ, xúc tác, tạp chất, độ mịn (đối với phản ứng có chất rắn tham gia), môi trường (đối với phản ứng trong dung dịch)... Trong đó có 3 yếu tố có ảnh hưởng quan trọng nhất đối với mọi quá trình hóa học : nồng độ chất phản ứng, nhiệt độ, xúc tác.



**a. Ảnh hưởng của nồng độ chất phản ứng**

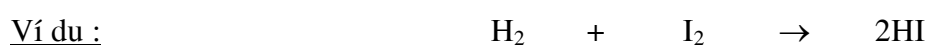
- Định luật tác dụng khối lượng (Guildberg – Waage 1864 – 1867) : "Trong hệ đồng thể, ở nhiệt độ không đổi, tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với tích số nồng độ các chất phản ứng kèm theo số mũ bằng hệ số tỷ lượng của chúng trong phương trình phản ứng".



$$kC_A^a C_B^b$$

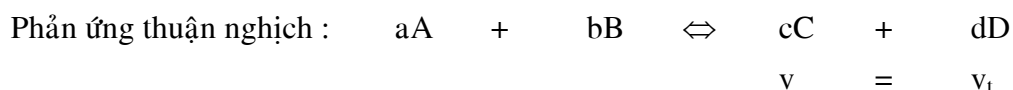
$C_A, C_B$  : Nồng độ chất phản ứng ở thời điểm xác định  $v$ .

$k$  : Hệ số tỉ lệ (hằng số tốc độ).



$$v =$$

$$kC_{H_2}C_{I_2}$$



$$-v_n$$



0

- Hằng số tốc độ  $k$  : Giá trị của  $k$  chỉ phụ thuộc bản chất các chất tác dụng và nhiệt độ :

$$k = Z e^{-E^*/RT} e^{S^*/R}$$

$Z$  : Hệ số tỷ lệ với tổng số va chạm giữa các tiểu phân trong đơn vị thời gian, đơn vị thể tích.

$E^*$  : Năng lượng hoạt hóa của phản ứng (năng lượng tối thiểu cần cung cho các tiểu phân để chúng trở thành hoạt động (có khả năng phản ứng) và có thể tương tác với nhau.

$S^*$  : Entropy hoạt hóa của phản ứng (sự định hướng không gian thuận lợi khi va chạm của các tiểu phân hoạt động).

Độ lớn của  $k$  bằng tốc độ phản ứng khi nồng độ các chất tác dụng bằng đơn vị.

**- Giải thích ảnh hưởng của nồng độ đối với tốc độ phản ứng:**

Theo thuyết hoạt hóa, khi nồng độ các chất phản ứng tăng thì tổng số tiểu phân phản ứng tăng nên số va chạm giữa các tiểu phân và số tiểu phân hoạt động tăng, do đó tốc độ phản ứng tăng.

**b. Ảnh hưởng của nhiệt độ**

Từ :  $k = Z e^{-E^*/RT} e^{S^*/R}$

Khi tăng nhiệt độ thì tốc độ phản ứng càng tăng do tăng số tiểu phân hoạt động.



Ở 20<sup>0</sup>C phản ứng hầu như không xảy ra nhưng ở 700<sup>0</sup>C lại xảy ra tức thời.

- Quy tắc Van't Hoff (1884) : "Khi tăng nhiệt độ lên 10<sup>0</sup> thì tốc độ trung bình của phản ứng tăng từ 2 đến 4 lần".

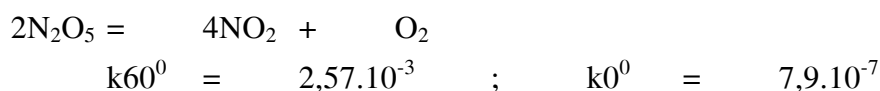
Con số cụ thể cho biết tốc độ phản ứng trung bình tăng lên bao nhiêu lần khi nhiệt độ tăng thêm 10<sup>0</sup> được gọi là hệ số nhiệt độ ( $\gamma$ ) của phản ứng :

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} = 2 \div 4$$

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

Từ biểu thức này, trong khoảng nhiệt độ không lớn, ta có thể tính được tốc độ tăng bao nhiêu lần và tính được k ở nhiệt độ mong muốn.

Ví dụ : Hãy xác định k ở 30<sup>0</sup>C và tính tốc độ phản ứng tăng bao nhiêu lần khi tăng nhiệt độ lên 100<sup>0</sup>C đối với phản ứng phân hủy N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



Giải :

$$\gamma^6 = \frac{k_{0+6.10}}{k_0} = \frac{k_{60}}{k_0} = \frac{2,57.10^{-3}}{7,9.10^{-7}} = 3253,2$$

$$\lg \gamma = \frac{\lg 3253,2}{6} = 0,585$$

$$\gamma = 10^{0,585} = 3,85$$

$$\Rightarrow k_{30^0} = \gamma^3 k_0 =$$

$$(3,85)^3 7,9.10^{-7} = 4,5.10^{-5}$$

Khi tăng nhiệt độ lên 100<sup>0</sup>C thì tốc độ sẽ tăng lên :

$$\gamma^{10} = \frac{k_{0+10.10}}{k_0} = (3,85)^{10}$$

**c. Ảnh hưởng của chất xúc tác**

Tác dụng chủ yếu của chất xúc tác là làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng bằng cách thay đổi cơ chế phản ứng làm tăng tốc độ phản ứng.

- Chất xúc tác là chất khi thêm vào phản ứng sẽ làm tăng tốc độ phản ứng hay gây nên phản ứng nếu về mặt nguyên tắc phản ứng có thể xảy ra.

Ví dụ : Phản ứng giữa Al và I<sub>2</sub> chỉ xảy ra khi có mặt hơi nước :



+ Phân loại :

\* Chất xúc tác đồng thể : Chất xúc tác cùng pha với hỗn hợp phản ứng.

\* Chất xúc tác dị thể : Chất xúc tác có pha khác với pha của hỗn hợp phản ứng.

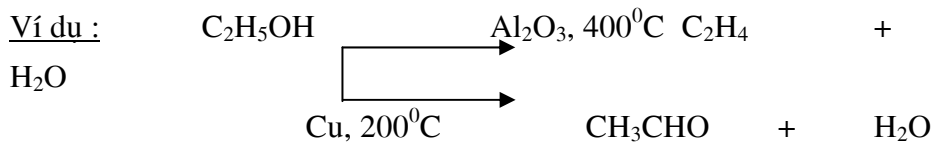
+ Đặc điểm :

\* Lượng chất xúc tác sử dụng nhỏ hơn lượng chất phản ứng rất nhiều.

Ví dụ : Để oxy hóa 1.000.000 kg NH<sub>3</sub> thành NO chỉ cần 1kg Pt + Rh xúc tác.

\* Chất xúc tác không thay đổi về lượng cũng như về thành phần và tính chất hóa học sau phản ứng.

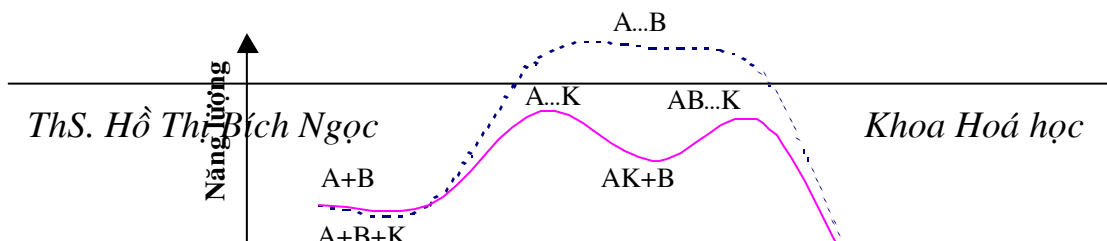
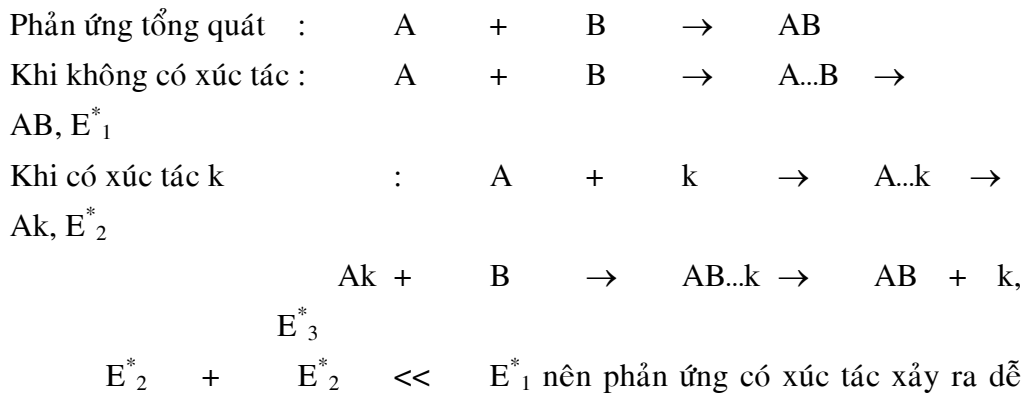
\* Mỗi chất xúc tác thường chỉ có tác dụng đối với 1 phản ứng nhất định



Như vậy, chất xúc tác là chất làm tăng tốc độ phản ứng do tham gia vào tương tác hóa học với các chất phản ứng ở giai đoạn trung gian nhưng sau phản ứng nó được phục hồi lại và giữ nguyên về lượng cũng như về thành phần và tính chất hóa học.

- Cơ chế tạo phức chất trung gian hoạt động (xúc tác đồng thể).

Chất xúc tác kết hợp với những chất phản ứng tạo thành phức chất hoạt động trung gian mới : phức chất này không bền và tuy lượng bé nhưng đã thay đổi đáng kể năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

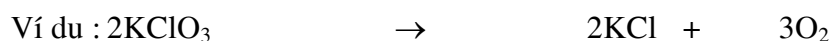


## IV. CÂN BẰNG HÓA HỌC

### 1. Một số khái niệm:

#### *a. Phản ứng một chiều (phản ứng hoàn toàn)*

- Là phản ứng hóa học xảy ra mà kết quả là toàn bộ hay một trong các chất phản ứng tác dụng hết và biến hoàn toàn thành sản phẩm phản ứng



Phản ứng xảy ra cho đến khi toàn bộ  $\text{KClO}_3$  phân hủy mà không có hiện tượng ngược lại, tức là  $\text{KCl}$  và  $\text{O}_2$  kết hợp với nhau cho  $\text{KClO}_3$ .

- Viết phản ứng 1 chiều, ta dùng dấu =

#### *b. Phản ứng thuận nghịch*

- Phản ứng thuận nghịch là phản ứng ở cùng những điều kiện như nhau có thể xảy ra theo hai chiều ngược nhau.

- Khi viết phản ứng thuận nghịch ta dùng dấu  $\rightleftharpoons$

$\rightarrow$  : Phản ứng thuận.

$\leftarrow$  : Phản ứng nghịch.

Đa số các phản ứng hóa học là các phản ứng thuận nghịch.

- Đặc điểm của phản ứng thuận nghịch là không bao giờ hết được các chất phản ứng ban đầu tức là chúng không thể biến hoàn toàn thành sản phẩm (vì các sản phẩm sinh ra lại tác dụng với nhau để tạo lại các chất ban đầu). Vì vậy có thể nói phản ứng thuận nghịch là phản ứng không hoàn toàn.

Ví dụ: Phản ứng  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  xảy ra theo 2 chiều

Thật ra, phản ứng 1 chiều cũng có thể xem là phản ứng thuận nghịch mà trong đó có 1 chiều nào đó chiếm ưu thế hầu như hoàn toàn.

## **2. Trạng thái cân bằng hóa học :**

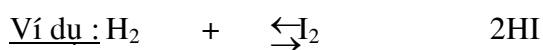
Tất cả các phản ứng thuận nghịch đều diễn ra không đến cùng mà chỉ diễn ra cho đến khi đạt được trạng thái cân bằng.

Ở thời điểm ban đầu, tốc độ phản ứng thuận ( $v_t$ ) có giá trị cực đại sau đó giảm xuống do nồng độ các chất đầu giảm vì chúng tạo thành các sản phẩm phản ứng. Ngược lại, đầu tiên tốc độ phản ứng nghịch ( $v_n$ ) có giá trị cực tiểu, tốc độ này tăng lên khi tăng nồng độ các sản phẩm phản ứng.

Như vậy  $v_t$  giảm và  $v_n$  tăng đến khi nào đạt được  $v_t = v_n$ , lúc đó tỷ lệ khối lượng giữa các chất phản ứng với sản phẩm phản ứng không thay đổi nữa ở những điều kiện bên ngoài ( $T^0, P...$ ) nhất định. Trạng thái này gọi là trạng thái cân bằng hóa học.

Cân bằng hóa học là cân bằng động vì khi đạt được trạng thái cân bằng thì phản ứng hóa học không dừng lại mà các quá trình thuận và nghịch vẫn diễn ra.

- Về phương diện nhiệt động thì trạng thái cân bằng hóa học ứng với  $\Delta G=0$ .
- Đặc trưng của trạng thái cân bằng hóa học.
- + Không thay đổi theo thời gian nếu không có điều kiện bên ngoài nào thay đổi.
- + Khi thay đổi các điều kiện bên ngoài thì trạng thái này thay đổi nhưng khi các điều kiện bên ngoài được tái lập thì trạng thái ban đầu cũng được thiết lập lại.
- + Dù đi từ phía nào lại để đạt trạng thái cân bằng thì trạng thái này cũng chỉ là 1 mà thôi.



Nếu lấy 1mol  $H_2$  và 1 mol  $I_2$  cho vào bình phản ứng và đốt nóng ở  $356^0C$  thì phản ứng xảy ra cho đến khi tạo được 80%HI (1,6 mol) và còn lại 20%  $H_2$  và  $I_2$  (0,2 mol).

Nếu lấy 2 mol HI cho vào bình phản ứng và đốt nóng ở  $356^0C$  thì phản ứng phân ly HI xảy ra cho đến khi còn 1,6 mol HI và tạo thành 0,2 mol  $H_2$ ; 0,2 mol  $I_2$  mà thôi.

## **3. Hằng số cân bằng :**

Trạng thái cân bằng của quá trình thuận nghịch được đặc trưng bằng hằng số cân bằng.

Phản ứng tổng quát :  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  : phản ứng đồng thể xảy ra trong dung dịch.

Theo định luật tác dụng khối lượng ta có :

$$v_t = k_t C_A^a C_B^b$$

$$v_n = k_n C_C^c C_D^d$$

$k_t, k_n$  : Hằng số tốc độ phản ứng thuận nghịch; chỉ phụ thuộc bản chất chất phản ứng và  $T^0$ .

Khi cân bằng được thiết lập thì :

$$\begin{aligned} v_t &= v_n \\ k_t C_A^a C_B^b &= k_n C_C^c C_D^d \\ K &= \frac{k_t}{k_n} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} = \text{const} \end{aligned}$$

$K_c$  : Hằng số cân bằng chỉ phụ thuộc bản chất hệ phản ứng và  $T^0$ .

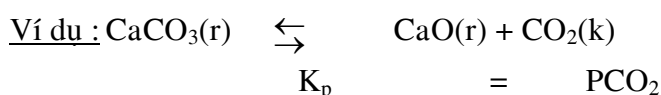
Nếu phản ứng xảy ra trong hệ đồng thể khí thì hằng số cân bằng được ký hiệu là  $k_p$ .

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

$C$  : Nồng độ các chất lúc cân bằng.

$P$  : Áp suất riêng phần của các chất lúc cân bằng.

Nếu trong phản ứng có cả chất khí và chất rắn thì ta chỉ chú ý đến áp suất riêng phần của chất khí (vì áp suất riêng phần của chất rắn ở  $t^0$  nhất định là đại lượng không đổi, không phụ thuộc vào lượng chất, đã được thể hiện trong  $k$



- Mối liên hệ giữa  $k_p$  và  $k_c$

Theo phương trình Clayperon – Mendeleev đối với khí lý tưởng

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{N}{V} RT = CRT$$

Thay  $C=P/RT$  vào biểu thức  $k_c$ , ta có

$$K_c = \frac{\left(\frac{P_C}{RT}\right)^c \left(\frac{P_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a \left(\frac{P_B}{RT}\right)^b} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} RT^{[(a+b)-(c+d)]} \rightarrow 1$$

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

Hay  $\boxed{K_p = K_c RT^{\Delta n}}$

Với :  $\Delta n = (c+d) - (a+b)$ ; hiệu số giữa các hệ số tỷ lượng của các sản phẩm phản ứng và các chất phản ứng.

- Như vậy đối với mỗi phản ứng hóa học, hằng số cân bằng là đại lượng không đổi ở  $t^0$  nhất định, không phụ thuộc vào nồng độ và áp suất của các chất phản ứng. Hằng số cân bằng cho biết phản ứng diễn ra với mức độ như thế nào và cho phép tính hiệu suất của nó.

K càng lớn thì phản ứng diễn ra càng sâu, hiệu suất càng lớn.

K càng bé thì phản ứng diễn ra càng bé, hiệu suất càng thấp.

- Các biểu thức hằng cân bằng nói trên là các biểu thức định lượng do Guildberg và Waage đề ra năm 1864 : "Khi một hệ đồng thể đạt đến trạng thái cân bằng thì tích nồng độ của các sản phẩm phản ứng chia cho tích nồng độ của các chất đầu (với hệ số tỷ lượng tương ứng) là 1 hằng số ở  $t^0$  nhất định".

Ví dụ : Phản ứng  $\text{CO(k)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(k)} + \text{H}_2\text{(k)}$  có  $k = 7$  ở nhiệt  $t^0$ .

Hãy tính nồng độ các chất lúc cân bằng biết nồng độ ban đầu của  $\text{H}_2\text{O}$  là 2, của  $\text{CO}$  là 1 mol/l. Nếu sau khi cân bằng thêm vào hỗn hợp lượng  $\text{H}_2\text{O}$  tương ứng 2 mol/l thì nồng độ các chất sẽ thay đổi như thế nào ?

Giải :

	$\text{CO(k)}$	$+$	$\text{H}_2\text{O(k)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}_2\text{(k)}$	$+$	$\text{H}_2\text{(k)}$
Nồng độ ban đầu	1		2		0		0
Phản ứng	x		x		x		x
Nồng độ cân bằng	$1-x$		$2-x$		x		x

$$K = \frac{X^2}{(1-x)(2-x)} = 7$$

$$6x^2 - 21x + 14 = 0$$

Giải ra ta được  $x_1 = 2,6$  và  $x_2 = 0,9$

Theo điều kiện đề bài đã cho, ta chọn  $x_2 = 0,9$ ; nồng độ các chất lúc cân bằng :

$$\text{CO}_2 = \text{H}_2 = 0,9 \text{ mol/l}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 1,1 \text{ mol/l}$$

$$\text{CO} = 0,1 \text{ mol/l}$$

Khi thêm  $\text{H}_2\text{O}$  vào thì có  $y$  mol  $\text{H}_2\text{O}$  đã phản ứng với  $y$  mol  $\text{CO}$  nên nồng độ cân bằng trong trường hợp này :

$$\text{CO}_2 = \text{H}_2 = 0,9 + y$$

$$\text{H}_2\text{O} = 1,1 + 2 - y$$

$$CCO = 0,1 - y$$

Vì nhiệt độ không thay đổi nên k không thay đổi, ta có :

$$K = \frac{(0,9 + y)^2}{(3,1 - y)(0,1 - y)} = 7$$

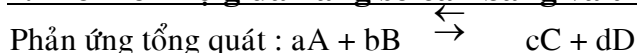
$$6y^2 + 24,2y + 1,36 = 0$$

Giải ra, ta có :  $y_1 = 3,9$  và  $y_2 = 0,06$ ; chọn  $y_2 = 0,06$ .

Nồng độ cân bằng của các chất khi thêm 2 mol H<sub>2</sub>O là :

$$\begin{aligned} CCO_2 &= CH_2 &= 0,96 \text{ mol/l} \\ &CH_2O &= 3,04 \text{ mol/l} \\ CCO &&= 0,04 \text{ mol/l} \end{aligned}$$

#### **4. Mối liên hệ giữa hằng số cân bằng và thế đẳng áp :**



Theo phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff

$$\Delta G = \Delta G^0 + \frac{P_c^c P_d^d}{RT \ln \frac{P_A^a P_B^b}}$$

Khi áp suất riêng phần của các chất  $P_A = P_B = P_c = P_d = 1 \text{ atm}$  thì  $\Delta G = \Delta G^0$

Vậy  $\Delta G^0$  là biến thiên thế đẳng áp của phản ứng trong điều kiện áp suất riêng phần của các chất khí tham gia đều bằng 1atm.

Khi đạt trạng thái cân bằng thì :

$$\begin{aligned} \Delta G &= 0 \\ \Rightarrow \Delta G^0 &= - \frac{[P_c]^c [P_d]^d}{[P_A]^a [P_B]^b} = -RT \ln K_p \end{aligned}$$

$\Delta G^0 = RT \ln K_p = -2,3030 RT \lg K_p = -4,576 T \lg K_p$
---

$$RT \ln \text{ Tổng quát : } \Delta G = -RT \ln K_p + \frac{P_c^c P_d^d}{P_A^a P_B^b}$$

P : Áp suất riêng phần ở điều kiện bất kỳ.

[P] : Áp suất riêng phần ở trạng thái cân bằng.

Biểu thức trên áp dụng chính xác đối với  $K_p$ , còn đối với  $K_c$  chỉ áp dụng trong trường hợp  $\Delta n = 0$  hay phản ứng diễn ra trong dung dịch (có thể áp dụng gần đúng với  $K_c$  trong các trường hợp khác).



Ví dụ : Phản ứng  $2\text{NO}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{k})$

$$\Delta H_{298}^0(\text{NO}_2) = 8091 \text{ cal/mol} ; \quad S_{298}^0(\text{NO}_2) = 57,46 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{N}_2\text{O}_4) = 2309 \text{ cal/mol} ; \quad S_{298}^0(\text{N}_2\text{O}_4) = 72,73 \text{ cal/mol}$$

Hãy xem thử ở  $t^0$  phg` (298<sup>0</sup>k), phản ứng có diễn ra không ? Nếu xảy ra thì hiệu suất phản ứng là bao nhiêu ? tính hằng số cân bằng  $K_p$ .

Giải :

$$\Delta H_{298}^0 = 2309 - (2 \times 8091) = -13873 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S_{298}^0 = 72,73 - (2 \times 57,46) = -42,19 \text{ cal/mol độ}$$

$$\Rightarrow \Delta G_{298}^0 = -13873 + (298 \times 42,19) = -1300 \text{ cal/mol}$$

Vậy ở  $t^0$  phg` và  $P_{\text{NO}_2} = P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1 \text{at}$ , phản ứng diễn ra theo chiều thuận.

Hỗn hợp khí cân bằng được đặc trưng bằng hằng số cân bằng  $K_p$ .

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_p = -4,576 \text{ Tlg} K_p$$

$$\lg K_p = \frac{-1300}{-4,576 \times 298} = 0,95$$

$$K_p = 10^{0,95} = 8,9 = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2}$$

$$\Rightarrow P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 8,9 P_{\text{NO}_2}^2$$

Trong hỗn hợp khí cân bằng, lượng  $\text{N}_2\text{O}_4$  nhiều hơn lượng  $\text{NO}_2$ .

- Tính hiệu suất :

Giả sử áp suất riêng phần của khí  $\text{N}_2\text{O}_4$  tăng 1 lượng là  $x$  thì :

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = x + 1 \quad \text{và} \quad P_{\text{NO}_2} = 1 - 2x$$

$$K_p = 8,9 = \frac{1 + x}{(1 - 2x)^2}$$

$$35,6x^2 - 36x + 7,9 = 0$$

$$\Rightarrow x_1 = 0,3 \text{ và } x_2 = 0,7; \text{ chọn } x_1 = 0,3$$

- Áp suất riêng phần của khí lúc cân bằng:

$$P_{\text{NO}_2} = 1 - 0,6 = 0,4 \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1 + 0,3 = 1,3 \text{ atm}$$

Hiệu suất phản ứng được tính theo độ chuyển hóa của  $\text{NO}_2$ .

$$H = \frac{1 - [PNO_2]}{1} \times 100\% = \frac{0,6}{1} \times 100\% = 60\%$$

## **5. Sự chuyển dịch cân bằng le Chatelier :**

### ***a. Nguyên lý chuyển dịch cân bằng le Chatelier***

Trạng thái cân bằng hóa học sẽ không thay đổi nếu các điều kiện bên ngoài vẫn giữ nguyên. Khi thay đổi 1 trong các điều kiện đó ( $t^0$ , P, nồng độ) thì trạng thái cân bằng sẽ bị thay đổi do  $v_t$  và  $v_n$  dưới tác dụng của sự thay đổi đó sẽ biến đổi khác nhau. Sau một thời gian hệ sẽ đạt đến trạng thái cân bằng mới ứng với những điều kiện mới.

Sự thay đổi trạng thái cân bằng khi thay đổi điều kiện bên ngoài được gọi là sự chuyển dịch cân bằng, tuân theo nguyên lý le Chatelier.

- Nguyên lý le Chatelier "Khi tác dụng từ ngoài vào hệ cân bằng bằng cách thay đổi một điều kiện nào đó quyết định vị trí cân bằng thì vị trí cân bằng của hệ sẽ dịch chuyển về phía làm giảm hiệu quả tác dụng".

### ***b. Các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hóa học***

#### **+ Ảnh hưởng của nồng độ :**

- Đối với hệ cân bằng, nếu tăng (hay giảm) nồng độ của 1 chất thì cân bằng sẽ chuyển dịch về phía làm giảm(hay tăng) nồng độ chất đó.

- Xét phản ứng :  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Theo phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff

$$\frac{\Delta G}{RT \ln} = \Delta G^0 + \frac{C_c^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$$

Khi cân bằng  $\Delta G = 0$

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{[C_c]^c [C_D]^d}{[C_A]^a [C_B]^b} = -RT \ln K_c$$

$$\frac{\Delta G}{RT \ln} = RT \ln K_c + \frac{C_c^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$$

Tăng nồng độ của A (chất phản ứng) thì  $\Delta G < 0$  : Phản ứng thuận xảy ra.

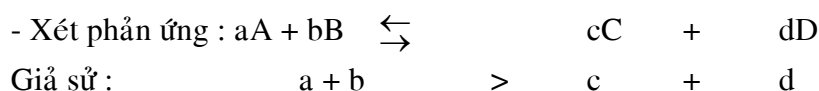
Tăng nồng độ của C (sản phẩm phản ứng) thì  $\Delta G > 0$  : P. ứng nghịch xảy ra.

#### **+ Ảnh hưởng của áp suất :**

- Đối với hệ cân bằng của các chất khí, khi tăng áp suất của hệ thì cân bằng chuyển dịch về phía làm giảm áp suất (phía tạo ít phân tử khí hơn), ngược lại nếu

làm giảm áp suất của hệ thì cân bằng chuyển dịch về phía tăng áp suất (phía tạo thành nhiều phân tử khí hơn).

Nếu phản ứng có  $\Delta n = 0$  thì sự thay đổi áp suất của hệ không gây nên sự chuyển dịch cân bằng.



Ta có :

$$\frac{\Delta G}{RT \ln} = \frac{\Delta G^0}{RT \ln} + \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

Tăng áp suất lên n lần ( $n > 1$ ) : áp suất riêng của các khí đều tăng n lần nên  $\Delta G < 0$  : phản ứng theo chiều thuận.

Nếu giảm áp suất n lần thì  $\Delta G > 0$  : phản ứng theo chiều nghịch (chiều tăng số phân tử khí).

+ Ảnh hưởng của nhiệt độ :

- Đối với hệ cân bằng, nếu tăng nhiệt độ thì cân bằng sẽ chuyển dịch về phía thu nhiệt. Ngược lại nếu giảm nhiệt độ thì cân bằng sẽ chuyển dịch về phía phát nhiệt.

- Dựa vào biểu thức :

$$\frac{\Delta G^0}{K} = -4,576 T \lg K = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

$$K = 10^{-\Delta H^0 / 4,576 T} \cdot 10^{\Delta S^0 / 4,576}$$

Đặc trưng thay đổi cân bằng theo  $t^0$  được quyết định bởi thừa số (1).

+  $\Delta H^0 < 0$  (phản ứng phát nhiệt).

\* Khi  $T^0$  tăng  $\rightarrow$  thừa số (1) giảm  $\Rightarrow$  K tăng : Cân bằng chuyển dời theo chiều nghịch (chiều thu nhiệt).

\* Khi  $T^0$  giảm  $\Rightarrow$  K tăng : Cân bằng chuyển dời theo chiều thuận (chiều phát nhiệt).

+  $\Delta H^0 > 0$  (phản ứng thu nhiệt).

\* Khi  $T^0$  tăng  $\rightarrow$  thừa số (1) tăng  $\Rightarrow$  K tăng : Phản ứng thuận xảy ra (chiều thu nhiệt).

\* Khi  $T^0$  giảm  $\Rightarrow$  K tăng : Phản ứng theo chiều nghịch (chiều phát nhiệt).



## CHƯƠNG IV. DUNG DỊCH

### I.KHÁI NIỆM VỀ DUNG DỊCH

Dung dịch là một trạng thái của các chất có cấu trúc và tính chất đặc trưng riêng.

Dung dịch là hệ phân tán nhưng không phải hệ phân tán nào cũng là dung dịch.

#### **1.Hệ phân tán:**

##### ***a. Định nghĩa***

Hệ phân tán là hệ trong đó có ít nhất một chất phân bố (chất phân tán) vào một chất khác (môi trường phân tán) dưới dạng những hạt có kích thước nhỏ bé.

##### ***b. Phân loại***

Có thể phân loại các hệ phân tán dựa vào:

- Trạng thái tập hợp của chất phân tán và môi trường phân tán:

VD: Hệ K-K, L-K, K-R, R-L, R-R...

K: khí; L:lỏng; R: rắn.

- Kích thước hạt phân tán:

+ Hệ phân tán thô: các hệ phân tán có kích thước cỡ  $10^{-5} \div 10^{-2}$ cm. Hệ này không bền vì kích thước hạt lớn nên dễ lắng xuống.

\* Huyền phù: chất phân tán là chất rắn phân bố trong chất lỏng.

VD: Hệ đất sét trong nước.

\* Nhũ tương: chất phân tán là chất lỏng phân bố trong chất lỏng.

VD: Sữa gồm các hạt mỡ lơ lửng trong chất lỏng.

+ Hệ phân tán cao (hệ keo): các hạt phân tán có kích thước  $10^{-7} \div 10^{-5}$ cm.

Hệ này cũng không bền vì các hạt keo dễ liên hợp nhau tạo thành những hạt có kích thước lớn hơn và lắng xuống.

VD: Sương mù (L-K), khói (R-K), gelatin, keo dán...

+ Hệ phân tán phân tử ion (dung dịch phân tử ion, dung dịch): các hạt phân tán có kích thước nhỏ hơn  $10^{-7}$  cm (kích thước cỡ phân tử ion) nên hệ phân tán trở thành đồng nhất về thành phần, cấu tạo và tính chất trong toàn bộ thể tích của hệ cũng như làm cho hệ rất bền, không bị phá hủy khi để yên theo thời gian.

VD: Dung dịch muối, dung dịch đường...

## **2. Dung dịch:**

### **a. Định nghĩa**

Dung dịch là hệ đồng thể gồm hai hay nhiều chất mà thành phần của chúng có thể thay đổi trong giới hạn rộng.

Trong dung dịch, chất phân tán được gọi là chất tan, môi trường phân tán được gọi là dung môi. Việc phân biệt chất tan, dung môi trong dung dịch dựa vào các tiêu chuẩn:

Dung môi có trạng thái tập hợp như trạng thái tập hợp của dung dịch.

VD: Dung dịch NaCl: NaCl là chất tan; H<sub>2</sub>O là dung môi.

- Dung môi và chất tan cùng trạng thái tập hợp: dung môi được xem là chất có lượng nhiều hơn.

### **Phân loại:**

Tùy theo trạng thái tập hợp của chất tan và dung môi mà dung dịch có ba loại:

- Dung dịch khí: chất tan và dung môi là chất khí.

VD: không khí: 78%N<sub>2</sub>, 20%O<sub>2</sub>, 1%khí trơ...

- Dung dịch rắn: chất tan là chất lỏng, rắn hay khí và dung môi là chất rắn.

VD: Hợp kim Au-Ag, thép không rỉ (18% Cr, 9% Ni, 0,1% C trong Fe<sub>7</sub>)

- Dung dịch lỏng: chất tan là chất khí, lỏng, rắn và dung môi là chất lỏng.

VD: Nước biển.

Có ý nghĩa và vai trò quan trọng hơn cả là các dung dịch lỏng (đặc biệt với dung môi là nước). Do đó, chúng ta sẽ khảo sát chủ yếu dung dịch lỏng.

## **II. DUNG DỊCH LỎNG:**

### **1. Sự tạo thành dung dịch lỏng - Hiệu ứng nhiệt quá trình hòa tan:**

Có thể xem sự tạo thành dung dịch lỏng gồm hai quá trình chính:

- Quá trình vật lý: bao gồm sự phá vỡ mạng lưới tinh thể của chất tan (hay cắt đứt liên kết giữa các phân tử trong chất lỏng và chất khí), sự khuếch tán vào dung môi của chất tan và được gọi chung là sự chuyển pha. Quá trình này cần tốn năng lượng ( $\Delta H_{cp}$ ) để phá vỡ mạng lưới tinh thể.

- Quá trình hóa học: sự tương tác giữa tiểu phân chất tan và các phân tử dung môi. Tương tác này được gọi là sự solvat hóa hay hydrat hóa (nếu dung môi là nước). Quá trình này tỏa ra một lượng nhiệt  $\Delta H_s$ .

Các hợp chất được tạo thành trong quá trình solvat hóa hay hydrat hóa gọi là solvat hay hydrat.

Nhiệt quá trình hòa tan bằng tổng đại số hiệu ứng nhiệt của hai quá trình trên:

$$\Delta H_{ht} = \Delta H_{cp} + \Delta H_s$$

Tùy theo giá trị của  $\Delta H_{cp}$  và  $\Delta H_s$  mà nhiệt hòa tan của một chất có thể là dương hay âm.

VD:

$$\begin{aligned} \Delta H_{ht}(\text{NH}_4\text{NO}_3) &= 6,32 \text{ kcal/mol} \\ \Delta H_{ht}(\text{KOH}) &= -13,3 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

Nhiệt lượng thoát ra hay thu vào khi hòa tan một mol chất được gọi là nhiệt hòa tan của chất đó.

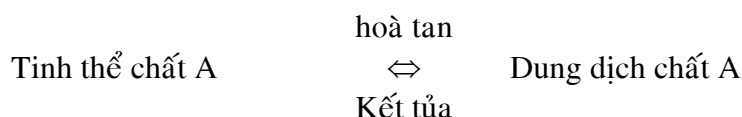
## **2. Quá trình hòa tan và cân bằng hoà tan:**

Xét sự hòa tan của chất rắn trong dung môi lỏng (nước).

- Khi cho tinh thể chất rắn A vào nước thì các tiểu phân ở lớp bề mặt tinh thể do sự chuyển động nhiệt của bản thân và lớp dưới tác động tương tác của các phân tử nước phân cực sẽ tách khỏi bề mặt tinh thể, khuếch tán vào nước và được phân bố đều trong toàn bộ thể tích dung môi. Sự hòa tan cứ thế tiếp diễn.

- Ngược lại với quá trình hòa tan là quá trình kết tủa xảy ra do trong dung dịch, các tiểu phân chất A khi chuyển động nhiệt hỗn loạn có thể va chạm vào bề mặt tinh thể và bị giữ lại do lực hút của những tiểu phân ở lớp bề mặt tinh thể.

Theo thời gian, tốc độ của quá trình hoà tan ngày càng giảm dần, tốc độ của quá trình kết tủa ngày càng tăng dần. Khi tốc độ của hai quá trình này ngang nhau thì hệ sẽ đạt trạng thái cân bằng hòa tan.



Cân bằng hòa tan cũng là cân bằng động và được đặc trưng bằng tỷ lệ nhất định giữa lượng chất tan và lượng dung môi ở những điều kiện bên ngoài xác định. Khi cân bằng hòa tan được thiết lập thì chất tan thực tế không tan thêm được nữa.

Dung dịch ứng với trạng thái này gọi dung dịch bão hòa. Dung dịch bão hòa là một hệ bền (cân bằng thực:  $\Delta G_{ht}=0$ ): dung dịch có thể tồn tại bao lâu tùy ý mà nồng độ vẫn không đổi (ở  $T^0$  và p của hệ được duy trì không đổi).

Dung dịch có lượng chất tan thấp hơn lượng chất tan trong dung dịch bão hòa gọi là dung dịch chưa bão hòa. Dung dịch này có thể hòa tan thêm một lượng chất tan nữa mà không cần phải thay đổi điều kiện bên ngoài ( $\Delta G_{ht}<0$ ).

Khi hạ nhiệt độ trong dung dịch bão hòa của một số chất ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,...), lượng chất tan có dư không kết tinh ngay, dung dịch như vậy gọi là dung dịch quá bão hòa. Dung dịch quá bão hòa là một hệ thống không bền (cân

bằng giá:  $\Delta G_{ht} > 0$ ), chỉ cần khuấy trộn dung dịch hay thêm một vài tinh thể nhỏ chất tan vào thì lượng chất tan có dư bắt đầu kết tinh lại, quá trình này tiếp tục cho đến khi nồng độ dung dịch đạt nồng độ bão hòa ở nhiệt độ đó.

### **3. Nồng độ dung dịch và cách biểu diễn:**

#### ***a. Định nghĩa***

Nồng độ dung dịch là lượng chất tan trong một lượng hay một thể tích nhất định của dung dịch hay dung môi.

#### ***b. Cách biểu diễn nồng độ***

- Nồng độ % khối lượng: chỉ số phần khối lượng chất tan trong 100 phần khối lượng dung dịch.

$$C\% = \frac{a}{a+b} \times 100$$

Trong đó: a : khối lượng chất tan (g)

B : Khối lượng dung môi (g)

- Nồng độ phân tử gam (nồng độ mol) (M): chỉ số phân tử gam chất tan trong 1l dung dịch.

$$C_M = \frac{a \times 1000}{M \cdot V}$$

Trong đó: a : khối lượng chất tan (g)

M : Phân tử lượng chất tan

V : Thể tích dung dịch (ml)

Liên hệ giữa  $C_M$  và  $C\%$

$$C\% = \frac{C_M \cdot M}{10d} \times 100$$

Trong đó: d: khối lượng riêng của dung dịch ( $g/cm^3$ )

- Nồng độ molan (m): số phân tử gam chất tan trong 1000g dung môi.

$$C_m = \frac{a \times 1000}{M \cdot b}$$

Trong đó: a : số (g) chất tan hòa trong b (g) dung môi

M : phân tử gam chất tan

- Nồng độ phân tử (nồng độ phần mol) ( $N_i$ ): cho biết tỉ số giữa số phân tử gam của một chất ( $n_i$ ) trên tổng số phân tử gam ( $\Sigma n_i$ ) của các chất tạo thành dung dịch.

$$N_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}$$



$$\sum n_i$$

$$\sum n_i = 1$$

VD: Dung dịch gồm hai cấu tử: chất tan A và dung môi B.

$$N_A = \frac{n_A}{n_A+n_B} ; N_B = \frac{n_B}{n_A+n_B} ; N_A + N_B = 1$$

- Nồng độ đương lượng (N): số đương lượng gam chất tan trong 1l dung dịch.

$$C_N = \frac{a \times 1000}{Đ.V}$$

Đ : đương lượng gam chất tan.

$$C\% = \frac{C_N Đ}{10d}$$

#### **4. Độ tan và các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan:**

##### ***a. Độ tan***

Độ tan của một chất là nồng độ của chất đó trong dung dịch bão hòa ở những điều kiện nhất định.

- Đơn vị của độ tan: giống đơn vị của nồng độ ( C%, C<sub>M</sub>,...). Thường trong thực tế biểu diễn bằng số gam chất tan trong 100g dung môi.

- Phân loại:

- + Chất dễ tan: có độ tan >10g/100g dung môi.
- + Chất khó tan: có độ tan <1g/100g dung môi.
- + Chất hầu như không tan: có độ tan <0,01g/100g dung môi.

##### ***b. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan***

- Ảnh hưởng của bản chất chất tan và dung môi:

Theo qui tắc kinh nghiệm: “Chất tương tự tan trong chất tương tự tức là các chất có khuynh hướng tan trong dung môi có bản chất giống mình”.

+ Những dung môi là hợp chất cộng hóa trị không cực hay có cực yếu sẽ hòa tan mạnh các hợp chất không cực hay phân cực yếu, không hòa tan các hợp chất ion.

+ Những dung môi có cực mạnh sẽ hòa tan các hợp chất có cực hay ion và ít hòa tan các hợp chất không cực.

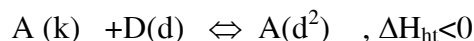
VD: Muối ăn (NaCl) tan tốt trong nước.

Các halogen dễ tan trong các dung môi hữu cơ không cực: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub>... nhưng ít tan trong nước.

- Ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất:

+ Quá trình hòa tan chất khí trong chất lỏng:

\* Ảnh hưởng của nhiệt độ



Khi tăng nhiệt độ, cân bằng chuyển dời theo chiều nghịch nên độ tan giảm.

\* Ảnh hưởng của áp suất

Khi hòa tan, thể tích của hệ giảm nên khi tăng áp suất của khí thì độ tan của khí tăng lên.

+ Quá trình hòa tan chất lỏng trong chất lỏng:

Tùy theo bản chất của các chất lỏng, có thể xảy ra ba trường hợp:

\* Hòa tan vô hạn: đặc trưng cho các dung dịch lý tưởng (tolen- benzen), các dung dịch có tạo thành hợp chất hóa học (rượu, nước).

\* Hòa tan có hạn.

\* Không hòa tan vào nhau: các chất có bản chất hoàn toàn khác nhau (mỡ - nước, benzen- nước,...).

Ta xét ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất đối với trường hợp hòa tan có hạn (phổ biến nhất):

\* Ảnh hưởng của áp suất: không phụ thuộc vào áp suất.

\* Ảnh hưởng của nhiệt độ: trong đa số trường hợp, khi tăng nhiệt độ thì độ hòa tan lẫn nhau giữa hai chất lỏng tăng lên (do quá trình thu nhiệt).

+ Quá trình hòa tan của chất rắn trong chất lỏng:

\* Ảnh hưởng của áp suất: hầu như không ảnh hưởng.

\* Ảnh hưởng của nhiệt độ: phần lớn chất rắn có độ tan tăng theo nhiệt độ nhưng với mức độ khác nhau.

Có một số ít chất rắn khi tăng nhiệt độ thì độ tan trong nước giảm xuống (quá trình hòa tan phát nhiệt).

VD:  $Ca(OH)_2$

Trường hợp  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  là trường hợp đặc biệt: từ  $0^\circ\text{C}$  đến  $32^\circ\text{C}$ : độ tan nhanh theo nhiệt độ, nhưng trên  $32^\circ\text{C}$  thì độ tan giảm theo nhiệt độ.



Do từ  $0-32^\circ\text{C}$  : tinh thể chất tan là  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta H_{\text{ht}} > 0$ ).

Trên  $32^\circ\text{C}$  : các tinh thể hydrat mất nước biến thành muối khan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\Delta H_{\text{ht}} < 0$ ).

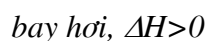
#### **IV. TÍNH CHẤT DUNG DỊCH LỎNG, LOÃNG CHẤT KHÔNG ĐIỆN LY**

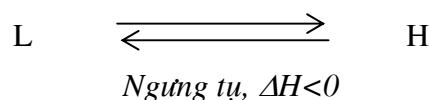
Dung dịch được hình thành từ chất tan và dung môi có tính chất khác với các chất ban đầu, điều này được chứng minh bởi các hiệu ứng nhiệt, hiệu ứng thể tích, sự thay đổi màu sắc. Sự tương tác giữa các tiểu phân chất tan và dung môi là yếu tố quan trọng quyết định sự tạo thành dung dịch, cấu trúc và tính chất của dung dịch. Khi giảm lượng chất tan sẽ làm yếu lực tương tác, vì vậy cấu trúc và tính chất dung dịch đơn giản hơn. Thực tế, các dung dịch loãng có cấu trúc gần với cấu trúc dung môi và có nhiều tính chất phụ thuộc vào nồng độ dung dịch như : áp suất hơi bão hòa, nhiệt độ sôi, nhiệt độ đông đặc, áp suất thẩm thấu. Chúng ta sẽ nghiên cứu các tính chất này.

##### **1.Áp suất hơi bão hòa của dung dịch:**

###### ***a.Khái niệm***

Quá trình bay hơi tự nhiên của chất lỏng nào cũng là quá trình thuận nghịch vì đồng thời với nó bao giờ cũng xảy ra quá trình ngưng tụ hơi :





Hơi tạo thành trên bề mặt chất lỏng gây ra áp suất hơi và khi quá trình thuận nghịch trên đạt trạng thái cân bằng ( $\Delta G_{bh}=0$ ) thì áp suất hơi được gọi là áp suất hơi bão hòa của chất lỏng.

Vậy áp suất hơi bão hòa là đại lượng đặc trưng cho sự bay hơi của các chất lỏng, nó là đại lượng không đổi tại nhiệt độ nhất định.

***b. Áp suất hơi bão hòa của dung dịch chứa chất tan không bay hơi***

(Chất tan được xem là không bay hơi khi  $T_s^0$  của nó lớn hơn  $T_s^0$  của dung môi  $150^0$ ).

Thực nghiệm chứng tỏ rằng tại nhiệt độ nhất định, khi thêm vào dung môi lỏng một chất tan không bay hơi, không điện ly thì áp suất hơi bão hòa của dung môi trong dung dịch sẽ giảm xuống.

- Giải thích : việc thêm chất tan làm cho nồng độ tiểu phân tự do của dung môi (nồng độ dung môi) giảm xuống; ở trạng thái nguyên chất, nồng độ phần mol của dung môi  $N_0=1$  nhưng ở trạng thái dung dịch  $N_1 < 1$ .

- Theo nguyên lý Le Chelitelier, sự giảm nồng độ dung môi làm cho cân bằng  $L \rightleftharpoons H$  chuyển dịch về trái (phía ngưng tụ hơi để tạo thêm dung môi bù lại sự giảm nồng độ dung môi) nên lượng hơi dung môi trên bề mặt dung dịch giảm, tức là áp suất hơi bão hòa của dung dịch giảm.

Tóm lại, ở cùng nhiệt độ, áp suất hơi bão hòa của dung dịch ( $P_1$ ) luôn nhỏ hơn áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất ( $P_0$ ).

- Định luật Raoult I: Áp suất hơi bão hòa của dung dịch bằng áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất nhân với phần mol của dung môi trong dung dịch.

$$P_1 = P_0 N_1$$

$N_1$ : Phần mol của dung môi trong dung dịch.

$N_2$ : Phần mol của một chất tan trong dung dịch.

Ta có:

$$N_1 = 1 - N_2$$

$$\Rightarrow P_1 = P_0 (1 - N_2)$$

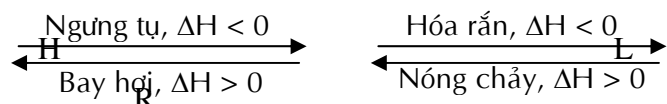
$$\Rightarrow N_2 = \frac{P_0 - P_1}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0}$$

Độ giảm tương đối áp suất hơi bão hòa của dung dịch bằng phần mol của chất tan trong dung dịch.

## **2. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch**

### ***a. Khái niệm***

Nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc là những đại lượng đặc trưng cho cân bằng bay hơi và hóa rắn của chất lỏng nguyên chất.



Nhiệt độ sôi của chất lỏng là nhiệt độ ở đó áp suất hơi bão hòa của nó bằng áp suất bên ngoài.

Nhiệt độ đông đặc của chất lỏng là nhiệt độ ở đó áp suất hơi bão hòa của pha lỏng bằng của pha rắn.

Ví dụ:  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  :  $T^0_{\text{s}} = 100^{\circ}\text{C}$  ( ứng với áp suất bên ngoài 1at).  
 $T^0_{\text{đ}} = 0^{\circ}\text{C}$  ( ứng với áp suất hơi bão hòa của nước lỏng và nước đá là 0,006 at).

### ***b. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch:***

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

Nhiệt độ đông đặc của dung dịch luôn luôn thấp hơn của dung môi nguyên chất.

#### **- Giải thích:**

\* Dung dịch có áp suất hơi bão hòa nhỏ hơn của dung môi nguyên chất nên muốn cho áp suất hơi của nó bằng áp suất bên ngoài cần phải tăng nhiệt độ đun sôi dung dịch lên nên dung dịch có nhiệt độ sôi cao hơn dung môi nguyên chất.

Khi dung dịch sôi, dung môi bay hơi, nồng độ chất tan càng tăng nên nhiệt độ sôi tăng dần. Nhiệt độ bắt đầu sôi được gọi là nhiệt độ sôi của dung dịch.

\* Đối với quá trình hóa rắn, do áp suất hơi bão hòa của dung dịch nhỏ hơn áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất, nên muốn cho áp suất hơi bão hòa của pha rắn (dung môi rắn) bằng áp suất hơi bão hòa của pha lỏng (dung dịch) thì hơi trên pha rắn phải ngưng tụ, do đó phải hạ nhiệt độ của hệ xuống tức là dung dịch có nhiệt độ đông đặc thấp hơn của dung môi nguyên chất.

Trong quá trình hóa rắn, các tinh thể dung môi càng được tách ra nhiều thì nồng độ dung dịch càng tăng, áp suất hơi bão hòa của dung môi càng giảm nên

nhệt độ hóa rắn của dung dịch càng thấp. Nhiệt độ bắt đầu hóa rắn được gọi là nhiệt độ đông đặc của dung dịch.

- Định luật Raoult II: “Độ tăng nhiệt độ sôi và độ hạ nhiệt độ đông đặc của dung dịch tỷ lệ thuận với nồng độ chất tan trong dung dịch”.

$\Delta T_s$	=	$k_s C_m$
$\Delta T_d$	=	$k_d C_m$

$C_m$  : nồng độ molan của dung dịch

$K_s, k_d$  : Hằng số nghiệm sôi, nghiệm đông (hệ số tỷ lệ phụ thuộc vào bản chất dung môi).

Ví dụ: Nước có  $k_d = 1,68$   
 $k_s = 0,52$

### **3. Áp suất thẩm thấu của dung dịch:**

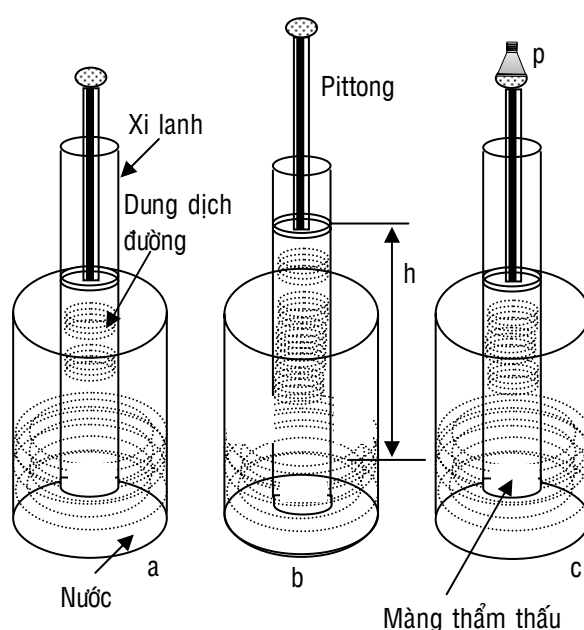
#### ***a. Hiện tượng thẩm thấu***

- Hiện tượng thẩm thấu là sự khuếch tán các phân tử dung môi qua màng bán thấm ngăn cách dung dịch và dung môi tinh khiết hay 2 dung dịch có nồng độ khác nhau.

- Màng bán thấm là màng chỉ cho các phân tử dung môi đi qua mà không cho các tiểu phân chất tan đi qua (màng tạo ra sự khuếch tán 1 chiều).

#### ***b. Áp suất thẩm thấu***

Cho vào cốc nước nguyên chất 1 cylent chứa dung dịch nước đường có đáy bịt bằng màn thấm và 1 piston có thể di chuyển tự do.



*Thí nghiệm về sự thẩm thấu và áp suất thẩm thấu*

Hiện tượng thẩm thấu xảy ra: nước từ cốc chuyển vào cylent và đẩy piston lên. Cột nước hình thành tạo ra áp suất thủy tĩnh có tác dụng ngược lại với áp suất thẩm thấu: nó gây nên sự khuếch tán các phân tử từ trong cylent ra cốc. Khi cốc nước đạt độ cao h nhất định thì tốc độ nước ra và vào cylent bằng nhau.

Nếu ngay từ đầu khi hiện tượng thẩm thấu mới xảy ra, ta đặt một trọng lượng p nào đó lên piston để vừa cân bằng với áp suất thẩm thấu thì khi đó hiện tượng thẩm thấu thực tế không xảy ra.

Vậy “Áp suất thẩm thấu của dung dịch bằng áp suất bên ngoài tác dụng lên dung dịch để cho hiện tượng thẩm thấu không xảy ra”.

Nhà thực vật Đức Pfeffer đã phát hiện và đo áp suất thẩm thấu các dung dịch loãng, từ đó kết luận:

- Áp suất thẩm thấu của dung dịch không phụ thuộc vào bản chất tan và dung môi mà chỉ phụ thuộc vào số lượng tiểu phân chất tan.

- Áp suất thẩm thấu của dung dịch tỷ lệ thuận với nồng độ tuyệt đối của dung dịch:

$$\pi = RCT$$

$\pi$  : áp suất thẩm thấu (atm)

C : nồng độ mol chất tan

T : nhiệt độ tuyệt đối.

R : hằng số khí (R = 0,082 latm/mol độ)

Từ đó Van't Hoff phát biểu định luật:

“Áp suất thẩm thấu của dung dịch có độ lớn bằng áp suất gây bởi chất tan nếu như ở cùng nhiệt độ đó nó ở trạng thái khí và chiếm thể tích bằng thể tích dung dịch”.

## **IV. DUNG DỊCH ĐIỆN LY**

### **1. Tính chất bất thường của các dung dịch axit – baz – muối:**

Khi nghiên cứu các dung dịch loãng của những chất tan khác nhau trong nước, người ta nhận thấy các dung dịch axit, baz và muối có 2 đặc điểm khác biệt so với dung dịch của chất tan phân bố dưới dạng phân tử như đường, glyce'rin...

#### **a. Đặc điểm 1**

Các dung dịch axit, baz, muối trong nước không tuân theo các định luật Raoult, Van't Hoff về áp suất thẩm thấu ( $\pi$ ), độ giảm áp suất hơi bão hòa ( $\Delta P$ ) độ tăng

hiệt độ sôi và độ hạ nhiệt nhiệt độ đông đặc ( $\Delta T_s$ ,  $\Delta T_d$ ) như dung dịch lỏng, loãng, chất không điện ly.

Các đại lượng  $\pi$ ,  $\Delta P$ ,  $\Delta T$  của những dung dịch này có giá trị xác định bằng thực nghiệm luôn luôn lớn hơn số với tính toán theo các định luật đó.

Ví dụ: Độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch chứa 10g NaCl trong 100g nước tính theo công thức của Raoult:

$$\Delta t_d = k_d \frac{m}{M} = 1,86 \frac{10}{58,5} = 0,318^0$$

Nhưng giá trị thực tế đo được là  $0,617^0$ ; tức là lớn hơn gần gấp 2 lần so với tính theo lý thuyết

Van't Hoff thấy rằng muốn áp dụng được những định luật nói trên vào dung dịch axit, baz, muối trong nước thì phải thêm vào công thức của chúng 1 hệ số điều chỉnh  $i$  nào đó:

$$\begin{aligned} \pi' &= iRCT = i\pi \\ \Delta P' &= iP_0N_B = i\Delta P \\ \Delta T' &= ikC_m = i\Delta T \end{aligned}$$

$\pi'$ ,  $\Delta P'$ ,  $\Delta T'$  : Đại lượng đo bằng thực nghiệm.

$\pi$ ,  $\Delta P$ ,  $\Delta T$ : Đại lượng tính theo các định luật Raoult, Van't Hoff.

$i$  : Hệ số đẳng trương hay hệ số Van't Hoff.

$$i = \frac{\pi'}{\pi} = \frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta T'}{\Delta T}$$

### ***b. Đặc điểm 2***

Các dung dịch axit, baz, muối trong nước có tính dẫn điện mặc dù bản thân muối rắn nguyên chất, baz rắn nguyên chất, axit nguyên chất, nước nguyên chất không dẫn điện.

## **2. Sự điện ly và thuyết điện ly:**

+ Để giải thích các tính chất đặc biệt trên, năm 1887 Arrhe'nius đề ra thuyết điện ly có nội dung như sau:

- “Khi hòa tan axit, baz, muối trong nước thì xảy ra sự phân ly các chất này, tạo thành các tiểu phân tích điện gọi là ion; ion mang điện tích dương gọi là cation, ion mang điện tích âm gọi là anion.

- Độ dẫn điện của các dung dịch axit, baz, muối trong nước tỷ lệ với nồng độ chung các ion trong dung dịch”.



Sự phân ly thành ion của các chất tan trong dung dịch được gọi là sự điện ly. Chất phân ly thành ion trong dung dịch (hay khi nóng chảy) được gọi là chất điện ly.

+ Thuyết điện ly Arrte'nius giải thích các tính chất của dung dịch điện ly.

+Sự bất thường của các định luật Raoult – Van't Hoff:

Do sự phân ly thành ion của chất điện ly mà số tiểu phân thực có trong dung dịch tăng lên so với số phân tử đã hòa tan.

Các đại lượng  $\pi$ ,  $\Delta P$ ,  $\Delta T$  tỉ lệ thuận với số tiểu phân chất tan nên trong dung dịch điện ly, số tiểu phân này tăng, do đó  $\pi$ ,  $\Delta P$ ,  $\Delta T$  tăng.

Hệ số  $i$  cho biết số tiểu phân thực có so với số phân tử đã hòa tan trong dung dịch: dung dịch chất tan không phân ly  $i = 1$ , dung dịch chất tan phân ly  $i > 1$ ; khi pha loãng dung dịch thì  $i$  có thể tiến đến những giá trị nguyên 2,3,4.. chỉ số ion có trong phân tử chất điện ly.

Ví dụ: Dung dịch  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  trong nước có  $i = 1,81$ ; nếu pha loãng vô cùng thì  $i \approx 3$ .

- Tính dẫn điện: Cũng do sự có mặt của các ion trái dấu mà khi đặt dung dịch vào điện trường thì các ion chuyển dời có hướng về các điện cực, vì vậy dung dịch điện ly có khả năng dẫn điện.

+ Hạn chế của thuyết điện ly Arrhe'nius:

- Xem quá trình điện ly của mọi chất điện ly (kể cả chất điện ly mạnh) đơn giản như một quá trình thuận nghịch; xảy ra không hoàn toàn và bỏ qua tương tác tĩnh điện cũng như tương tác lý hoá giữa các ion với dung môi.

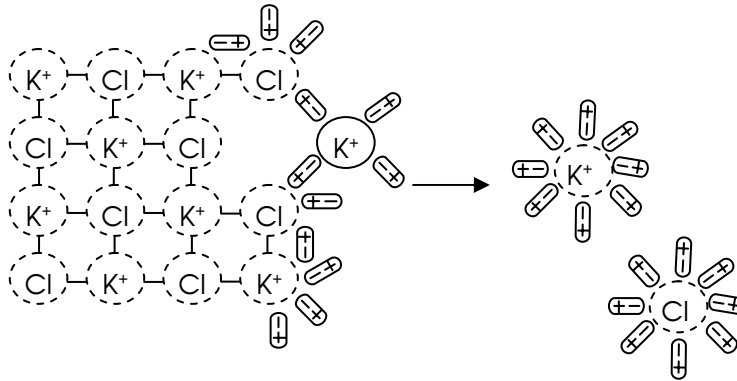
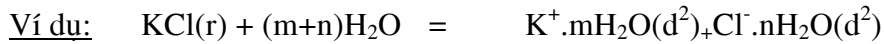
- Không đề cập đến nguyên nhân gây ra hiện tượng điện ly và cơ chế của quá trình điện ly.

### ***b. Thuyết điện ly hiện đại – cơ chế điện ly***

Theo Kablukov : "Nguyên nhân cơ bản của sự điện ly là tác dụng tương hỗ giữa chất điện ly và các phân tử dung môi để tạo thành các ion bị solvat hóa" (nếu dung môi là nước thì tạo thành ion hydrat hóa).

Ta khảo sát quá trình điện ly một số chất :

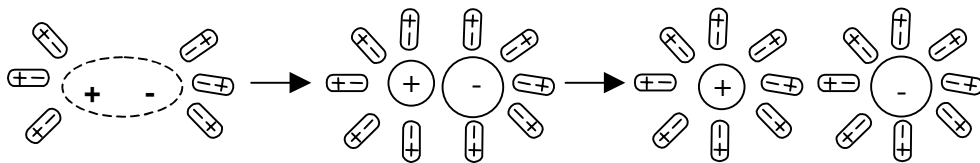
- Sự điện ly của hợp chất ion : Các hợp chất ion có mạng lưới tinh thể cấu tạo từ những ion dương và âm sắp xếp luân chuyển nhau ở các nút mạng. Quá trình điện ly hợp chất ion thực chất là quá trình phân ly các ion có sẵn trong mạng tinh thể hợp chất.



Sơ đồ hòa tan muối

- Sự điện ly của hợp chất cộng hóa trị có cực : Đầu tiên các phân tử chất tan dưới tác dụng của phân tử lưỡng cực nước sẽ bị biến dạng và chuyển từ cấu trúc có cực sang cấu trúc ion, sau đó mới tiếp tục phân ly thành ion như hợp chất ion.

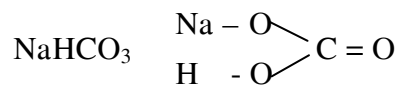
Vậy sự điện ly của các hợp chất cộng hóa trị là quá trình ion hóa.



Sơ đồ phân ly của phân tử có cực trong dung dịch

- Sự điện ly của hợp chất ion cộng hóa trị có cực.

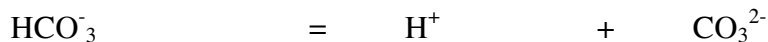
Ví dụ:



Sự phân ly đầu tiên xảy ra ở liên kết ion :

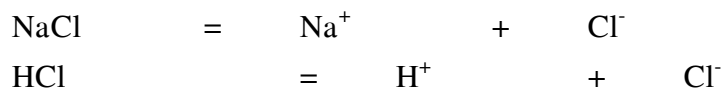


Sau đó xảy ra ở liên kết cộng hóa trị có cực mạnh



Sự phân ly không xảy ra ở những liên kết cộng hóa trị có cực yếu không có khả năng ion hóa.

\* Chú ý: Trong thực tế, để đơn giản người ta thường viết các phương trình điện ly như sau:



Từ sự khảo sát trên, thấy rằng vai trò của dung môi đối với sự điện ly rất quan trọng. Ngoài nước ra, còn nhiều dung môi khác như axit formic, hydro florua lỏng... cũng có tác dụng ion hóa. Phân tử của dung môi phân cực càng mạnh, hằng số điện môi của nó càng lớn thì tác dụng ion hóa của nó càng mạnh.

**c. Độ điện ly**

Để đặc trưng cho khả năng phân ly của chất điện ly trong dung dịch, người ta dùng đại lượng độ điện ly  $\alpha$ .

- Định nghĩa: Độ điện ly là tỷ số giữa số phân tử đã phân ly thành ion(n) trên tổng số phân tử đã hòa tan trong dung dịch ( $n_0$ ).

$$\alpha = \frac{n}{n_0}$$

$0 \leq \alpha \leq 1$  :  $\alpha=1$  khi sự phân ly xảy ra hoàn toàn.

$\alpha=0$  khi sự phân ly không xảy ra.

- Phân loại chất điện ly : dựa vào  $\alpha$ .

+ Chất điện ly mạnh :  $\alpha=1$  phân ly hoàn toàn thành ion trong dung dịch.

Ví dụ: Axit, baz vô cơ mạnh (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH...)

Đa số muối trung tính (NH<sub>4</sub>Cl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

+ Chất điện ly yếu :  $\alpha < 1$  phân ly không hoàn toàn thành ion trong dung dịch.

Ví dụ: Axit, baz vô cơ yếu (HCN, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH...)

Đa số axit, baz hữu cơ (CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)

Muối axit và muối baz (NaHCO<sub>3</sub>, Cu(OH)Cl...)

Thật sự các chất điện ly mạnh cũng có  $\alpha < 1$  ( $\alpha=1$  khi pha loãng dung dịch vô cùng), nên người ta quy ước như sau:

+ Chất điện ly mạnh :  $\alpha > 30\%$

+ Chất điện ly trung bình :  $3\% \leq \alpha \leq 30\%$

+ Chất điện ly yếu :  $\alpha < 3\%$

- Các yếu tố ảnh hưởng đến độ điện ly : Độ điện ly của chất tan phụ thuộc các yếu tố như bản chất dung môi, nồng độ, nhiệt độ.

+ Bản chất dung môi : Sự phân ly của chất tan thành ion thường xảy ra yếu trong dung môi có cực yếu và xảy ra mạnh trong dung môi có cực mạnh.

Ví dụ: HF lỏng, H<sub>2</sub>O là dung môi ion hóa tốt.

+ Nồng độ dung dịch : Độ điện ly tăng khi nồng độ dung dịch giảm và ngược lại. Sở dĩ vậy là vì khi tăng nồng độ chất điện ly làm tăng tương tác giữa các ion tức là tăng quá trình phân tử hóa.

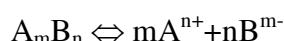
+ Nhiệt độ : Độ điện ly tăng khi tăng nhiệt độ vì đa số quá trình điện ly kèm theo sự thu nhiệt.

## **V. CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY YẾU**

### **1. Hằng số điện ly và phương trình hằng số điện ly:**

Quá trình điện ly của chất điện ly yếu là quá trình thuận nghịch tuân theo định luật cân bằng hóa học.

Khi hòa tan chất điện ly yếu  $A_mB_n$  vào nước, ta có cân bằng điện ly:



Theo định luật tác dụng khối lượng về hằng số cân bằng:

$$K = \frac{C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n}{C_{A_mB_n}}$$

K: hằng số điện ly ( bằng số ion hóa).

C: Nồng độ các ion (iong/l) hay nồng độ chất điện ly (mol/l) lúc cân bằng.

Hằng số điện ly cũng là đại lượng đặc trưng cho mỗi chất điện ly và dung môi và chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

### **2. Liên hệ giữa hằng số điện ly và độ điện ly:**

Xét cân bằng điện ly	:	$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$
Nồng độ ban đầu	:	$C \quad 0 \quad 0$
Nồng độ cân bằng	:	$C-\alpha C \quad \alpha C \quad \alpha C$

$\alpha$ : độ điện ly Theo

$$K = \frac{C_{A^+} C_{B^-}}{C_{AB}} = \frac{C^2 \alpha^2}{C - C\alpha}$$

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C \quad : \text{Biểu thức của định luật pha loãng Ostwald}$$

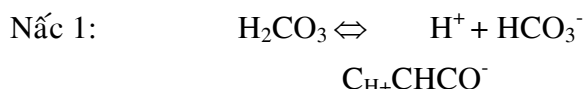
Khi  $\alpha \ll 1$  thì  $1 - \alpha \approx 1$ , ta có :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Khi pha loãng dung dịch thì độ điện ly tăng

### **3. Sự phân ly của axit và baz yếu đa bậc**

- Xét sự điện ly của axit cacbonic:

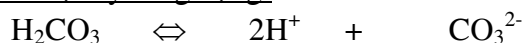


$$K_{a1} = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{HCO}_3^-}}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$$



$$K_{a2} = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{CO}_3^{2-}}}{C_{\text{HCO}_3^-}}$$

+ Phương trình điện ly tổng cộng:



Hằng số điện ly chung của axit và baz yếu đa bậc bằng tích các hằng số điện ly từng bậc của chúng :  $K = K_{a1} K_{a2} \dots$

Đối với các axit và bazơ yếu đa bậc thì  $K_1 \gg K_2 > K_3$ , do ảnh hưởng của các ion sinh ra ở bậc 1 đối với cân bằng điện ly của những nấc sau.

Nên trong thực tế chỉ cần chú ý đến sự phân ly của bậc 1 và bỏ qua sự phân ly của các bậc sau.

### **4. Sự điện ly của các hydroxyt lưỡng tính:**

Ví dụ:  $\text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Be}(\text{OH})_2, \text{Al}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3 \dots$

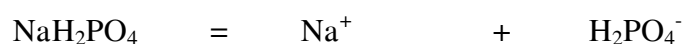
Sự điện ly của chúng có thể xảy ra theo kiểu axit hay kiểu bazơ phụ thuộc vào môi trường dung dịch và tương ứng mỗi kiểu điện ly sẽ có các hằng số điện ly riêng.

Ví dụ:  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$  : trong môi trường axit



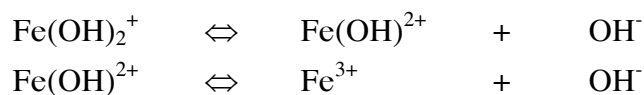
### **5. Sự điện ly của muối:**

Ví dụ: Sự phân ly của muối axit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

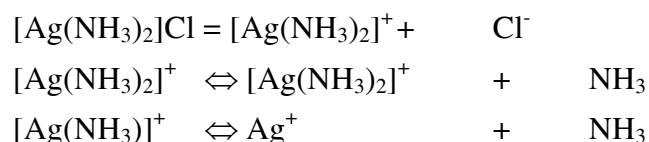


Ví dụ: Sự điện ly của muối baz  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$





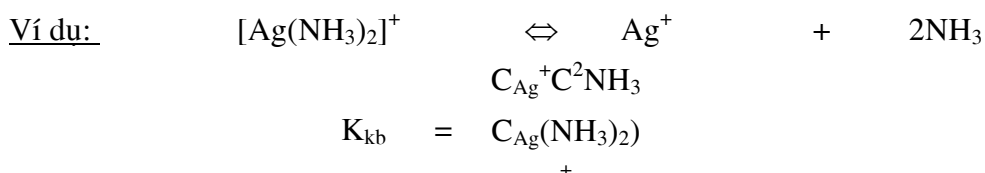
Ví dụ: Sự phân ly của muối phức  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$



Trong các ví dụ trên, bậc phân ly thứ nhất tương ứng với sự phân ly xảy ra ở liên kết ion nên xảy ra mạnh và hầu như hoàn toàn còn các bậc sau xảy ra rất yếu.

Riêng đối với muối phức, hằng số điện ly chung của ion phức đặc trưng cho độ bền của muối phức (hằng số không bền  $K_{kb}$ ).

$K_{kb}$  càng nhỏ thì muối phức càng bền.



## VI. CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY MẠNH:

### 1. Đặc điểm của dung dịch chất điện ly mạnh:

- Trong dung dịch nước, chất điện ly mạnh thực tế phân ly hoàn toàn thành ion.

Có thể chứng minh điều này bằng hai sự kiện sau:

+ Các dung dịch chất điện ly mạnh dù ở những nồng độ rất loãng cũng không tuân theo định luật khối lượng.

+ Trong dung dịch chất điện ly mạnh không có các phân tử trung hòa của chất điện ly tồn tại.

- Như vậy dung dịch chất điện ly mạnh có độ điện ly  $\alpha=1$ , hệ số đẳng trương phải là những số nguyên ( $i= 2,3,4...$ ) và độ dẫn điện đương lượng phải không thay đổi khi pha loãng dung dịch (vì số ion tạo thành trong dung dịch không phụ thuộc vào độ pha loãng).

- Tuy nhiên thực tế lại khác: độ điện ly của dung dịch chất điện ly luôn  $<1$  và tăng theo độ pha loãng để đạt được 1 khi pha loãng vô cùng, hệ số  $i$  cũng khác giá trị số nguyên ( $i$  chỉ tiến đến số nguyên khi pha loãng vô cùng), độ dẫn điện đương lượng cũng tăng theo độ pha loãng.

Như vậy, tính chất của dung dịch chất điện ly mạnh cũng giống như tính chất của chất điện ly yếu nhưng dùng chất thuyết điện ly yếu để giải thích lại mâu thuẫn.

**2. Thuyết chất điện ly mạnh(Debye, Huckel, Onsager):**

- Do sự phân ly hoàn toàn của chất điện ly mạnh nên trong dung dịch của chúng nồng độ các ion lớn, các ion ở gần nhau làm xuất hiện lực hút tương hỗ giữa các ion. Điều này làm cho mỗi ion trong dung dịch được bao quanh gần mình một lớp hình cầu các ion ngược dấu được gọi là “bầu khí quyển ion”, xa hơn là lớp ion cùng dấu (trật tự phân bố gần giống trong tinh thể). Như vậy, các ion không được hoàn toàn tự do chuyển động.

+ Khi có điện trường tác dụng lên dung dịch, sự chuyển động của các ion về điện cực bị cản trở bởi các lực do bầu khí quyển ion gây ra nên độ dẫn điện đương lượng của dung dịch giảm.

Khi dung dịch chất điện ly có nồng độ bé thì các ion ở xa nhau nên lực hút tương hỗ giữa các ion không đáng kể, ảnh hưởng của các yếu tố kìm hãm sự chuyển động của ion nhỏ. Do đó, độ dẫn điện đương lượng tăng khi pha loãng dung dịch.

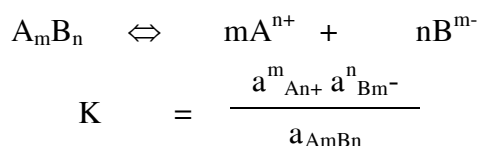
-Trong dung dịch chất điện ly mạnh, số ion thực sự tham gia vào quá trình dẫn điện chỉ một phần trong số các ion đã phân ly. Vì vậy, độ điện ly của dung dịch xác định dựa trên việc đo độ dẫn điện phải nhỏ hơn 1( $\alpha < 1$ ).

Tương tự, tất cả các tính chất của dung dịch phụ thuộc vào nồng độ ion đều thay đổi giống như vậy.

-Để đặc trưng cho trạng thái đặc biệt này của ion trong dung dịch chất điện ly mạnh Lewis đưa ra khái niệm nồng độ biểu kiến (nồng độ hoạt động) hay hoạt độ.

**3. Hoạt độ - Hệ số hoạt độ:**

- Hoạt độ là đại lượng khi đặt nó vào biểu thức định luật tác dụng khối lượng thay cho nồng độ thì làm cho biểu thức này áp dụng được vào tất cả dung dịch chất điện ly và không điện ly ở mọi nồng độ.



$a_{A_m B_n}$  : hoạt độ của chất điện ly

$a_{A^{n+}}, a_{B^{m-}}$  : hoạt độ của các ion.

$$a_{A_m B_n} = \sqrt[m+n]{a_{A^{n+}}^m a_{B^{m-}}^n}$$

Đơn vị hoạt độ : mol/l, iongam/l

- Liên hệ giữa hoạt độ và nồng độ:

$$\boxed{\phantom{a}} = fc$$

f: hệ số hoạt độ.  $f \leq 1$ : ở nồng độ dung dịch cao:  $f < 1$

khi pha loãng vô cùng  $f=1$  nên  $a=c$

Đối với chất điện ly  $A_mB_n$  :

$$a_{A_mB_n} = f_{A_mB_n} C_{A_mB_n}$$

$$a_i = f_i c_i$$

$$f_{A_mB_n} = \sqrt[mn]{f_{A^{n+}}^m f_{B^{m-}}^n}$$

Cách xác định a, f :

Theo phương trình Debye- Huckel:

$$\lg f_i = \frac{-A Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$\lg f_{A_mB_n} = \frac{-A |Z_{A^{n+}} Z_{B^{m-}}| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$



A : hằng số phụ thuộc vào bản chất dung môi và nhiệt độ.

Z : điện tích ion.

I : lực ion của dung dịch.

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$$

Đối với dung dịch nước ở 25<sup>0</sup>C, khi I << 0,01 thì

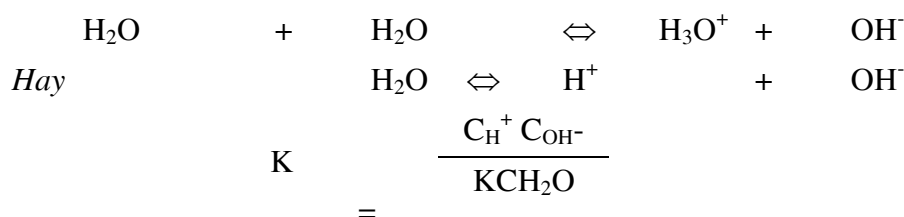
$$\lg f_i = -0,5 Z_i^2 \sqrt{I}$$

$$\lg f_{AnBm} = -0,5 |Z_{An+} Z_{Bm-}| \sqrt{I}$$

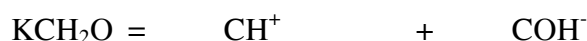
## **VII. CÂN BẰNG ION CỦA NƯỚC:**

### **1. Sự điện ly của nước và tích số ion của nước:**

Nước nguyên chất vẫn thường được xem là không dẫn điện. Thật ra, nó là chất điện ly yếu:



Vì độ điện ly của nước quá nhỏ nên  $C_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$



$$K_n = C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}$$

$K_n$  : tích số ion của nước

- Tích nồng độ của ion H<sup>+</sup> và OH<sup>-</sup> trong nước nguyên chất hay trong dung dịch nước bất kỳ là hằng số ở nhiệt độ nhất định.

- Chính xác hơn thì :  $K_n = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}$

Tích số ion của nước tăng theo nhiệt độ – thường sử dụng tích số ion ở nhiệt độ phòng :  $K_n = 1.10^{-14}$ .

## **2. Chỉ số hydro pH:**

Có thể dựa vào nồng độ  $H^+$  hay  $OH^-$  để biểu diễn tính axit hay bazơ của dung dịch:

Nước nguyên chất:  $C_{H^+} = C_{OH^-} = \sqrt{K_n} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$  ion g/l

Khi thêm một lượng axit vào nước thì  $C_{H^+} > C_{OH^-}$  và ngược lại.

Vậy khi dung dịch nước có  $C_{H^+} = C_{OH^-} = 10^{-7}$  ion/l: dung dịch trung tính

$C_{H^+} > C_{OH^-}$  hay  $C_{H^+} > 10^{-7}$ : Dung dịch axit

$C_{H^+} < C_{OH^-}$  hay  $C_{H^+} < 10^{-7}$ : dung dịch bazơ

- Để thuận lợi hơn, ta dùng đại lượng chỉ số hydro pH:

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

Như vậy:  $pK_n = pH + pOH = 14$

$$pH = 7 \quad : \text{dung dịch trung tính}$$

$$pH < 7 \quad : \text{dung dịch axit}$$

$$pH > 7 \quad : \text{dung dịch bazơ}$$

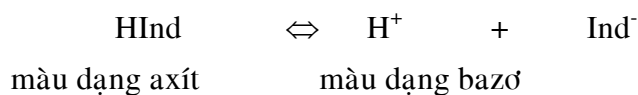
## **3. Chất chỉ thị màu:**

Để xác định pH của dung dịch, người ta dùng phương pháp chỉ thị màu hay phương pháp pH kế.

- Phương pháp chỉ thị màu dựa trên việc sử dụng các chất có khả năng thay đổi màu sắc trong những điều kiện nhất định. Đó là những chất chỉ thị màu.

Chất chỉ thị màu axit-bazơ là những axit và bazơ hữu cơ yếu mà dạng phân tử trung hòa và dạng ion có màu sắc khác nhau và tùy thuộc vào pH của môi trường mà tồn tại ở dạng này hay dạng kia.

- Chất chỉ thị màu axit yếu: HInd



$$K_{\text{HInd}} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{\text{HInd}^-}}{C_{\text{HInd}}}$$

$$C_{H^+} = K_{\text{HInd}} \frac{C_{\text{HInd}}}{C_{\text{HInd}^-}} = K_{\text{HInd}} \frac{\text{Màu dạng axit}}{\text{Màu dạng bazơ}}$$

$$pH = pK_{\text{HInd}} + \lg \frac{\text{Màu dạng bazơ}}{\text{Màu dạng axit}}$$

Như vậy màu sắc của chất chỉ thị trong dung dịch phụ thuộc vào pH của môi trường.

Mắt của chúng ta có thể phân biệt được màu của dạng axit hay dạng bazơ trong hỗn hợp của chúng khi nồng độ của dạng này lớn hơn dạng kia ít nhất 10 lần.

Do đó, dung dịch sẽ có màu dạng axit khi  $pH \leq pK_{HInd} - 1$  và có màu dạng bazơ khi  $pH \geq pK_{HInd} + 1$ .

Khoảng pH thay đổi màu của chất chỉ thị được gọi là khoảng chuyển màu của chất chỉ thị và gần 2 đơn vị.

$$pK_{HInd} - 1 \leq pH \leq pK_{HInd} + 1.$$

- Khoảng chuyển màu đặc trưng cho mỗi chất chỉ thị màu:

Chất chỉ thị	Sự thay đổi màu			
	Tính chất	màu dạng axit	pH chuyển màu	Màu dạng bazơ
Lam timol	Axit	Đỏ	1,2-2,8	vàng
Da cm methyl	Bazơ	Đỏ	3,1-4,1	vàng
Đỏ methyl	Bazơ	Đỏ	4,4-6,2	vàng
Lam Bromtimol	Axit	Vàng	6,0-7,6	lam
Đỏ Crozol	Axit	Vàng	7,2-5,8	đỏ
Phenolphalim	Axit	Không màu	8-10	hồng

Ngoài ra còn có thể tạo những chất chỉ thị màu hỗn hợp bằng cách trộn nhiều chất chỉ thị với nhau.

Ví dụ: Giấy chỉ thị vạn năng xác định  $pH=1 \div 14$

Chất chỉ thị màu được dùng để xác định pH của môi trường hay để xác định điểm tương đương của quá trình chuẩn độ trong phép phân tích thể tích.

#### **4. Dung dịch đệm:**

Do ảnh hưởng to lớn của môi trường đối với các phản ứng hóa học mà trong thực hành nhiều khi để tiến hành 1 phản ứng nào đó cần phải tạo ra dung dịch có độ pH xác định và hầu như không đổi trong suốt quá trình phản ứng.

Ví dụ: Phản ứng :  $Mg^{2+} + 2OH^- = Mg(OH)_2$  xảy ra ở  $pH=11$

- Dung dịch đệm hay hệ đệm là dung dịch có giá trị pH xác định và hầu như không thay đổi khi pha loãng hay thêm vào 1 lượng nhỏ axit mạnh hay bazơ mạnh.

Cách tạo thành dung dịch đệm:

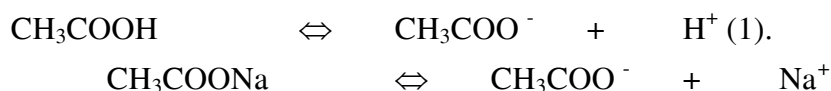
+ Hệ đệm axit gồm : Axit yếu và muối của nó.

Ví dụ: Hệ acitat :  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$   
 Hệ đệm baz gồm baz yếu và muối của nó.

Ví dụ: Hệ amoni :  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$

Cơ chế tác dụng đệm:

Ví dụ: Xét hệ đệm axit: trong hệ có các cân bằng điện ly.



(1).

+ Khi thêm vào dung dịch một ít axit mạnh:  $C_{\text{H}^+}$  tăng, lượng  $\text{H}^+$  tăng thêm này sẽ kết hợp với  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  tạo  $\text{CH}_3\text{COOH}$  kém điện ly làm giảm lượng  $\text{H}^+$  và pH dung dịch thay đổi không đáng kể.

+ Khi thêm vào dung dịch một ít baz mạnh thì  $\text{H}^+$  trong dung dịch sẽ kết hợp với  $\text{OH}^-$  tạo thành  $\text{H}_2\text{O}$ . Sự giảm  $\text{H}^+$  trong dung dịch làm cân bằng (1) chuyển theo chiều thuận tạo ra  $\text{H}^+$  bù lại lượng đã phản ứng với  $\text{OH}^-$  nên pH dung dịch thực tế thay đổi rất ít.

+ Khi pha loãng dung dịch, pH cũng thay đổi không đáng kể và sự giảm nồng độ  $\text{H}^+$  do pha loãng được bù bằng sự tăng  $\text{H}^+$  do độ điện ly của axit tăng theo sự pha loãng.

Như vậy, trong dung dịch axit có 2 thành phần : 1 dùng để kết hợp với  $\text{H}^+$  thêm vào ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), 1 dùng để sinh ra  $\text{H}^+$  bù trừ cho sự giảm ion này ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Khả năng của hệ đệm càng lớn khi axit hay baz càng yếu và nồng độ của mỗi thành phần càng lớn.

Tính pH của các hệ đệm:

+ Hệ đệm axit: hệ acitat

Khi chưa thêm  $\text{CH}_3\text{COONa}$  :

$$C_{\text{H}^+} = K_A \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$$

Khi thêm  $\text{CH}_3\text{COONa}$  :

$$\text{CH}_3\text{COONa} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \\ C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_a - C_a\alpha \approx$$

$$C_a \\ C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C_m - C_a\alpha \approx$$

$$C_m \\ \text{CH}^+ = \frac{C_a}{C_m} \quad \boxed{\text{PH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_m}{C_a}}$$

$$K_a \qquad C_m \qquad \boxed{C_a}$$

+ Hệ đệm baz :

$$\boxed{pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C_b}{C_m}}$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch chứa 5,345g NH<sub>4</sub>CL trong 500ml dung dịch NH<sub>4</sub>OH 0,1M.

Giải:

$$C_b = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$C_m = \frac{5,345 \times 1000}{53,5 \times 500} = 0,2 \text{ mol}$$

$$PH = 14 - [-\lg(1,75 \times 10^{-5})] + \lg \frac{0,2}{0,1} = 8,94$$

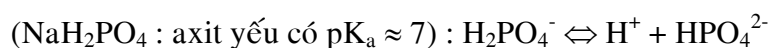
+ pH thay đổi ít nhất khi thêm axit mạnh hay baz mạnh nếu  $\frac{C_m}{C_a} = 1$  hay  $\frac{C_b}{C_a} = 1$  lúc đó hệ đệm dung tích đệm cực đại.

- Cách pha hệ đệm có pH xác định:

+ Chọn axit có pK<sub>a</sub> hay baz có (14 – pK<sub>b</sub>) gần với pH của dung dịch đệm muốn pha chế.

+ Tính tỷ số nồng độ  $\frac{C_m}{C_a}$  ,  $\frac{C_m}{C_b}$  để có được pH cần thiết.

Ví dụ: Để pha dung dịch đệm có pH=7, ta chọn hệ NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)



$$K_a = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ nên } pK_a = 7,24$$

Ta có :  $7 = 7,24 + \lg \frac{C_m}{C_a}$

Vậy  $\frac{C_m}{C_a} = 0,57$

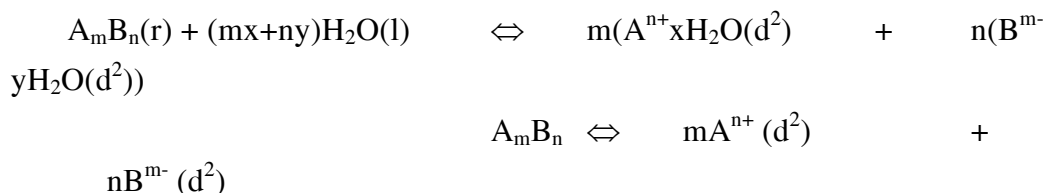
Trong máu động vật, pH được giữ không đổi nhờ tác dụng của 2 hệ đệm: NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> và H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

## VIII. CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY KHÓ TAN

Trong các chất điện ly cũng có những chất dễ tan và những chất khó tan. Dung dịch bão hòa của chất điện ly khó tan có nồng độ rất nhỏ nên có thể xem chất tan phân ly hoàn toàn ( $\alpha \approx 1$ ), tức trong dung dịch, chất điện ly khó tan tồn tại dưới dạng ion.

**1. Cân bằng dị thể của chất điện ly khó tan và tích số tan:**

Trong dung dịch nước bão hòa của chất điện ly khó tan có cân bằng dị thể giữa các chất điện ly ở trạng thái rắn và các ion hydrat hóa của nó ở trạng thái dung dịch.



Theo định luật tác dụng khối lượng :

$$K = \frac{a_{A^{n+}}^m + a_{B^{m-}}^n}{a_{A_m B_n}}$$

$$K a_{A_m B_n} = a_{A^{n+}}^m a_{B^{m-}}^n$$

Hoạt độ của chất rắn là đại lượng không đổi nên  $K a_{A_m B_n} = \text{const} = T$

$$T_{A_m B_n} = a_{A^{n+}}^m a_{B^{m-}}^n$$

T : Tích số tan của chất điện ly khó tan.

- Định nghĩa : Tích số tan là tích số hoạt độ các ion tự do trong dung dịch bão hòa với số mũ tương ứng. Tích số tan là hằng số tại nhiệt độ nhất định.

Dung dịch bão hòa chất điện ly khó tan có nồng độ rất loãng nên có thể xem  $a = C$

$$T_{A_m B_n} = C_{A^{n+}}^m C_{B^{m-}}^n$$

T cũng chỉ phụ thuộc vào bản chất chất tan, dung môi, nhiệt độ.

- Liên hệ giữa tích số tan và độ tan của chất điện ly khó tan:

Tích số tan là đại lượng đặc trưng cho tính tan của chất điện ly khó tan: chất có tích số tan càng bé thì càng kém tan.

Gọi S : độ tan (mol/l) của chất điện ly  $A_m B_n$  trong nước

$$S = \frac{CA^{n+}}{m} = \frac{CB^{m-}}{n}$$

$$T_{A_m B_n} = (mS)^m (nS)^n = m^m n^n S^{(m+n)}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{T_{A_m B_n}}{m^m n^n}}$$

**2. Ảnh hưởng của các ion trong dung dịch đến độ tan của chất điện ly:**

Khi tính T dựa trên hoạt độ các ion, ta có:

$$T_{AmBn} = C_{An+}^m f_{An+}^m C_{Bm+}^n f_{Bm+}^n = C_{n+}^m C_{Bm}^n f_{AnBm}^{m+n}$$

Thay  $C_{An+} = mS$  và  $C_{Bm} = ms$  :

$$S = \sqrt[mn]{\frac{T_{AmBn}}{m^m n^n f_{AmBn}^{m+n}}}$$

- Khi thêm chất lạ không có ion chung với chất điện ly thì lực ion tăng nên  $f$  giảm, do đó độ tan tăng.

- Khi thêm chất lạ có ion chung thì độ tan giảm.

### **3. Điều kiện hòa tan và kết tủa chất điện ly khó tan:**

- Chất điện ly khó tan sẽ kết tủa khi tích nồng độ các ion của nó trong dung dịch lớn hơn tích số tan của nó ở cùng nhiệt độ.

Ví dụ: AgCl sẽ kết tủa ở 25°C khi  $C_{Ag+}C_{Cl-} > 1,56.10^{-10} (=T_{AgCl})$

Sở dĩ vậy vì dựa cân bằng  $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

Khi cân bằng được thiết lập thì  $T_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$

Khi  $C_{Ag+} + C_{Cl-} > T_{AgCl}$  : cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch (chiều kết tủa AgCl).

- Chất điện ly khó tan sẽ hòa tan khi tích nồng độ các ion của nó trong dung dịch nhỏ hơn tích số tan của chất điện ly ở cùng nhiệt độ.

Ví dụ: Kết tủa AgCl sẽ hòa tan khi  $C_{Ag+}C_{Cl-} < 1,56.10^{-10}$

Do  $C_{Ag+}C_{Cl-} < T$  : cân bằng chuyển theo chiều thuận (chiều hòa tan AgCl).

## **IX. PHẢN ỨNG TRAO ĐỔI ION**

Các phản ứng trao đổi ion là những phản ứng ion vì chúng xảy ra do tương tác của các ion trong dung dịch, trong phản ứng không có một nguyên tố nào thay đổi số oxy hóa của mình (tức không có ion nào thay đổi điện tích). Các phản ứng trao đổi ion là những phản ứng ion vì chúng xảy ra do tương tác của các ion trong dung dịch, trong phản ứng không có 1 nguyên tố nào thay đổi số oxy hóa của mình (tức không có ion nào thay đổi điện tích).

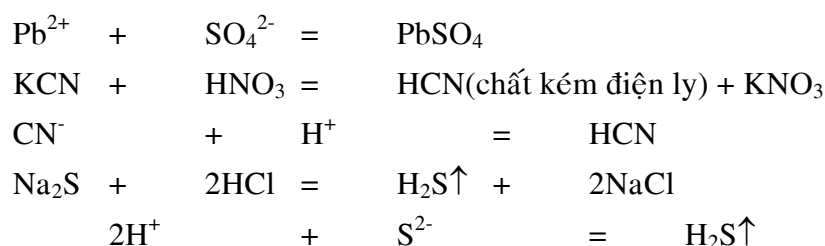
- Phản ứng trao đổi ion sẽ xảy ra khi thỏa mãn 1 trong các điều kiện:

+ Một trong các sản phẩm là chất kết tủa.

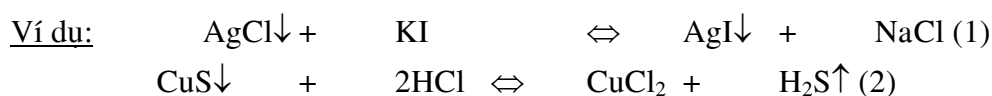
+ Một trong các sản phẩm là chất điện ly yếu.

+ Một trong các sản phẩm là chất bay hơi.

Ví dụ:  $Pb(NO_3)_2 + Na_2SO_4 = PbSO_4 \downarrow + 2NaNO_3$



- Với những phản ứng mà 2 vế của phương trình đều có chất điện ly yếu, chất khó tan hay dễ bay hơi thì phải dựa trên hằng số điện ly, tích số tan để so sánh: phản ứng sẽ diễn ra theo chiều tạo hợp chất có hằng số điện ly hay tích số tan nhỏ hơn.



(1) diễn ra theo chiều thuận vì  $T_{\text{AgI}} = 9,7 \cdot 10^{-17} < T_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$

(2) diễn ra theo chiều nghịch vì  $T_{\text{CuS}}^{250} = 4 \cdot 10^{-38} < K_{\text{H}_2\text{S}}^{250} = 6 \cdot 10^{-8}$

## X. PHẢN ỨNG THỦY PHÂN

Giữa các tiểu phân chất tan và dung môi luôn luôn có tương tác xảy ra, có thể là những phản ứng trao đổi giữa các thành phần của chất tan và dung môi tạo thành những hợp chất mới làm thay đổi tính chất của dung dịch như môi trường, màu sắc...: Phản ứng dung môi phân (sự dung môi phân). Nếu dung môi là nước thì gọi là sự thủy phân.

### 1. Định nghĩa:

Sự thủy phân muối là phản ứng trao đổi giữa các ion của muối với các ion của nước làm dịch chuyển cân bằng điện ly của nước và đưa đến thay đổi nồng độ  $\text{H}^+$  và  $\text{OH}^-$  tức là thay đổi môi trường dung dịch.

Phương trình phản ứng thủy phân tổng quát :



### 2. Điều kiện để cho sự thủy phân muối xảy ra:

- Một trong các sản phẩm (tức axit hay baz tạo thành) phải kém điện ly hay khó tan. Vì vậy, sự thủy phân chỉ xảy ra với muối tạo thành bởi axit yếu hay baz yếu.

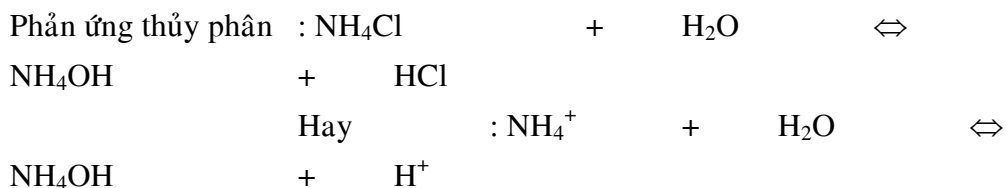


- Vì H<sub>2</sub>O là chất kém điện ly hơn nhiều so với đa số axit yếu và baz yếu nên phản ứng thủy phân chỉ xảy ra khi có lượng nước lớn tức là trong dung dịch rất loãng.

**3. Phản ứng thủy phân của các muối:**

- Muối tạo thành bởi axit mạnh và baz yếu : sự thủy phân cation

Ví dụ: NH<sub>4</sub>Cl, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>...

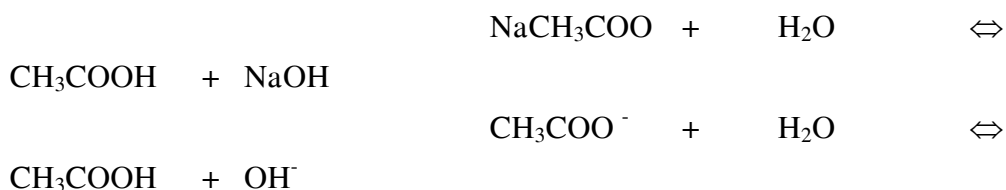


Dung dịch thu

được có môi trường axit

- Muối tạo thành bởi axit yếu và baz mạnh : sự thủy phân anion

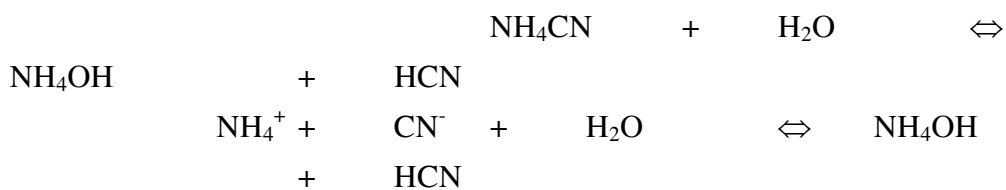
Ví dụ: CH<sub>3</sub>COONa, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>...



Dung dịch thu được có môi trường baz

- Muối tạo thành từ axit yếu và baz yếu : sự thủy phân cation lẫn anion

Ví dụ: NH<sub>4</sub>CN, Al(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>...



- Môi trường dung dịch tùy thuộc vào độ mạnh của axit yếu và baz yếu tạo thành: Nếu axit mạnh hơn (K<sub>a</sub> > K<sub>b</sub>) : môi trường axit.

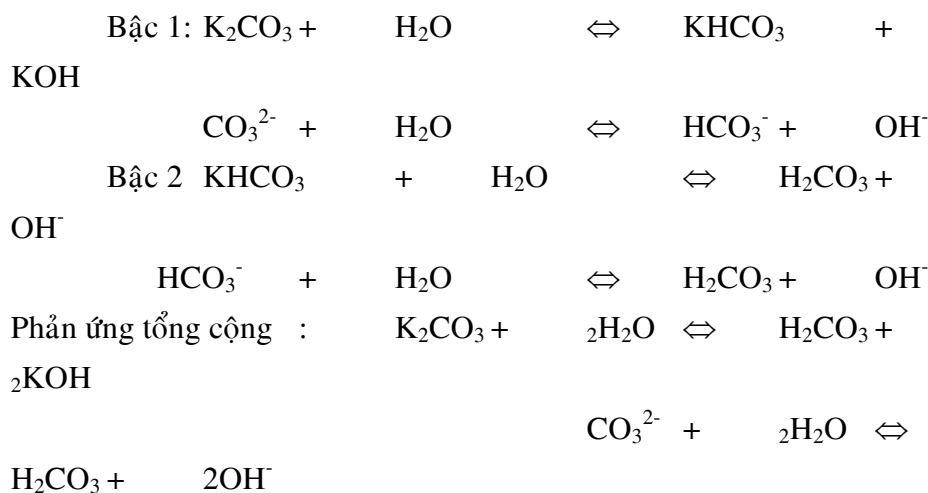
Nếu axit yếu hơn (K<sub>a</sub> < K<sub>b</sub>) : môi trường baz.

Nếu (K<sub>a</sub> = K<sub>b</sub>) : môi trường trung tính.

Ví dụ: K<sup>25</sup>NH<sub>4</sub>OH=1,75.10<sup>-5</sup> > K<sup>250</sup><sub>HCN</sub>=8.10<sup>-10</sup>: dung dịch muối NH<sub>4</sub>CN có môi trường baz.

- Muối tạo thành bởi axit yếu và baz yếu đa bậc : sự thủy phân theo từng bậc, trong đó bậc 1 luôn mạnh hơn nhiều so với các bậc sau.

Ví dụ: Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Al(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>...



**4. Độ thủy phân và hằng số thủy phân:**

Độ thủy phân (h) là tỉ số giữa số phân tử muối bị thủy phân (n) trên tổng số số phân tử đã hòa tan (n<sub>0</sub>) trong dung dịch.

$$h = \frac{n}{N_0}$$

Hằng số thủy phân (K<sub>t</sub>) là đại lượng rút ra từ việc áp dụng định luật tác dụng khối lượng vào cân bằng thủy phân.

- Muối tạo thành bởi axit mạnh và baz yếu.



$$\Rightarrow K_t = \frac{C_{\text{MOH}} C_{\text{H}^+}}{C_{\text{M}^+} C_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{C_{\text{MOH}}}{C_{\text{M}^+}} \frac{K_n}{C_{\text{OH}^-}}$$

$$K_t = \frac{K_n}{K_b}$$

K<sub>n</sub> : hằng số ion của nước; K<sub>b</sub> : Hằng số điện ly của baz yếu tạo thành

Gọi C<sub>m</sub> : Nồng độ muối MA; h : Độ thủy phân của MA.

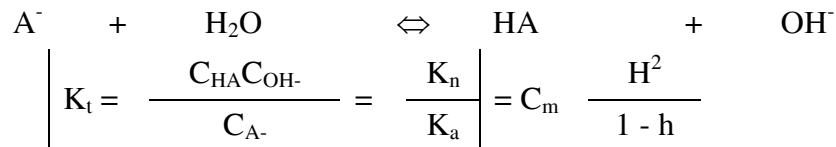
$$\begin{array}{l}
 \frac{C_{\text{MOH}}}{C_{\text{M}^+}} = \frac{C_{\text{H}^+}}{C_m} = \frac{C_m h}{C_m - C_m h} \\
 K_t = \frac{C_m h C_m h}{C_m - C_m h} = \frac{C_m h^2}{1 - h}
 \end{array}$$

Nếu h rất nhỏ thì  $1 - h \approx 1$ :

$$K_t = C_m h^2$$

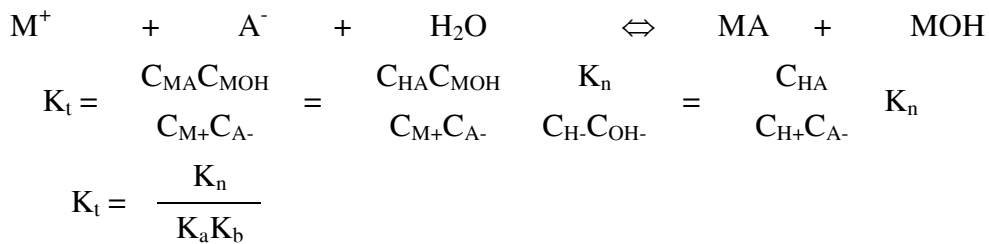
$$\text{Hay : } h = \sqrt{\frac{k_t}{C_m}} = \sqrt{\frac{k_n}{k_b C_m}}$$

- Muối tạo thành bởi axit yếu và baz mạnh :



$$h \ll 1 : h = \sqrt{\frac{k_t}{C_m}} = \sqrt{\frac{k_n}{k_a C_m}}$$

- Muối tạo thành bởi axit yếu và baz yếu :



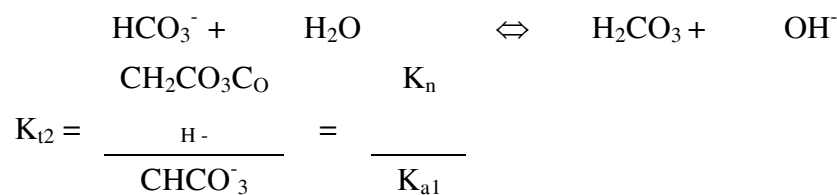
$$\text{Ngoài ra: } K_t = \frac{C_m h \times C_m h}{(C_m - C_m h)^2} = \left( \frac{H}{1 - h} \right)^2$$

$$h \ll 1 : h = \sqrt{k_t} = \sqrt{\frac{k_n}{k_a k_b}}$$

- Muối bị thủy phân nhiều bậc : mỗi bậc sẽ có 1 hằng số thủy phân riêng



$$K_{t1} = \frac{C_{HCO_3^-} C_{OH^-}}{C_{CO_3^{2-}}} = \frac{K_n}{K_{a2}}$$



Vì  $K_{a1} \gg K_{a2}$  nên  $K_{t1} \gg K_{t2}$

**+ Kết luận:**

Độ thủy phân phụ thuộc vào  $K_a$  của axit yếu hay  $K_b$  của baz yếu tạo thành:

\* Axit hay baz tạo thành càng kém điện ly thì độ thủy phân càng lớn

\* Độ thủy phân của muối tạo thành bởi axit yếu baz mạnh hay axit mạnh baz yếu phụ thuộc vào nồng độ dung dịch (nồng độ càng tăng độ thủy phân càng giảm).

\* Độ thủy phân phụ thuộc vào nhiệt độ dung dịch : Nhiệt độ tăng thì độ thủy phân tăng (quá trình thủy phân là quá trình thu nhiệt).

\* Hằng số thủy phân đối với mỗi muối cũng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

## XI. PHẢN ỨNG TRUNG HÒA

### 1. Phản ứng trung hòa trong dung dịch nước:

Phản ứng trung hòa là phản ứng trao đổi ion xảy ra trong dung dịch điện ly axit và baz tạo thành muối và nước (dung môi là nước).



- Phản ứng giữa axit mạnh và baz mạnh, cân bằng lệch hẳn về phía thuận nên chỉ có thể biểu diễn bằng dấu =

Phản ứng giữa axit yếu, baz mạnh hay axit mạnh baz yếu hoặc axit yếu baz yếu là những phản ứng thuận nghịch (chiều nghịch yếu hơn) nên được biểu diễn bằng dấu  $\Leftrightarrow$ .

- Nhiệt phản ứng trung hòa : phản ứng phát nhiệt.

- Môi trường :

+ Phản ứng giữa axit mạnh baz mạnh : môi trường trung tính.

+ Những trường hợp khác, môi trường axit, baz hay trung tính tùy thuộc axit hay baz mạnh hơn hay tương đương.

### 2. Sự chuẩn độ axit – baz:

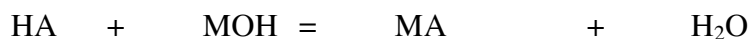
Phản ứng trao đổi ion trong dung dịch được dùng làm cơ sở cho phép phân tích thể tích : Phương pháp chuẩn độ (phương pháp định phân).

+ Phản ứng trung hòa được dùng làm cơ sở cho p.pháp chuẩn độ axit baz.

+ Phản ứng tạo phức được dùng làm cơ sở cho phương pháp chuẩn độ complexon.

+ Phản ứng kết tủa được dùng làm cơ sở cho phương pháp chuẩn độ bằng  $\text{AgNO}_3$ .

Phương pháp chuẩn độ axit baz, dựa vào phản ứng:



Tính toán theo công thức :  $V_{\text{HA}}C_{(\text{N})\text{HA}} = V_{\text{MOH}}C_{(\text{N})\text{MOH}}$

Ta xác định được lượng của chất này khi biết lượng chất kia.

Thường ta chọn trước  $V_{\text{HA}}$ ,  $C_{\text{MOH}}$  rồi xác định  $V_{\text{MOH}}$  phản ứng với  $V_{\text{HA}}$  bằng thực nghiệm. Quá trình này gọi là quá trình chuẩn độ; dung dịch baz là dung dịch chuẩn độ.

Thời điểm tại đó axit và baz phản ứng vừa đủ với nhau gọi là điểm tương đương. Để xác định điểm tương đương, người ta dùng chất chỉ thị màu. Mỗi chất chỉ thị màu thích hợp với phản ứng trung hòa nhất định.

Ví dụ: Chuẩn axit mạnh bằng baz mạnh :  $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  có thể dùng phenolphthalein, lambromtimol, da cam me'thyl làm chất chỉ thị.

## CHƯƠNG V. PHẢN ỨNG OXY HÓA KHỬ VÀ NGUỒN ĐIỆN

### I. KHÁI NIỆM VỀ ĐIỆN HÓA HỌC

Điện hóa học là khoa học nghiên cứu sự chuyển hóa tương hỗ giữa hóa năng và điện năng, tức là nghiên cứu mối quan hệ qua lại giữa phản ứng hóa học và dòng điện.

Việc nghiên cứu sự chuyển hóa tương hỗ giữa hai dạng năng lượng này cho phép chúng ta hiểu rõ những quá trình oxy hóa – khử vì những quá trình này là cơ sở phát sinh dòng điện hóa học. Từ đó, chúng ta có thể rút ra được những quy luật và đại lượng đánh giá chiều hướng, mức độ diễn ra của các phản ứng oxy hóa khử và công có ích (điện năng) mà chúng có thể sản sinh được.

Việc áp dụng những lý thuyết, quy luật rút ra được vào kỹ thuật cho phép chúng ta tạo ra những nguồn điện khác nhau (pin, acquy,...), các kỹ thuật điện phân khác nhau (chế tạo ra tinh thể kinh loại, mạ điện, đúc điện...), các thiết bị thông tin (diod, bộ tích phân, bộ điều biến...), thiết bị nghiên cứu khoa học (máy đo pH, máy đánh bóng điện phân...).

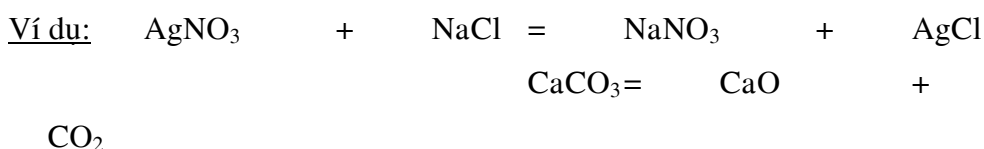
Tóm lại, việc nghiên cứu điện hóa học có ý nghĩa to lớn về lý thuyết cũng như ứng dụng thực tế.

### II. PHẢN ỨNG OXY HÓA KHỬ

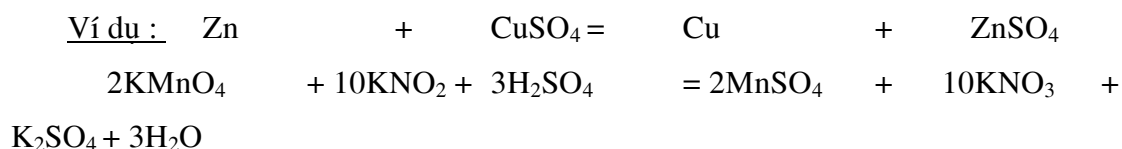
#### 1. Khái niệm :

- Các phản ứng hóa học có thể chia làm hai loại:

+ Phản ứng không có sự thay đổi số oxy hóa của các nguyên tố tham gia phản ứng (phản ứng trao đổi).



+ Phản ứng có sự thay đổi số oxy hóa của các nguyên tố tham gia phản ứng.



**a. Định nghĩa**

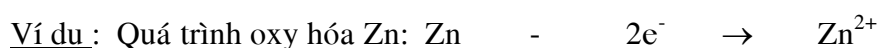
Phản ứng oxy hóa khử là phản ứng xảy ra với sự thay đổi số oxy hóa của một hay nhiều nguyên tố đứng trong thành phần của chất phản ứng.

Nguyên nhân gây nên sự thay đổi số oxy hóa của các nguyên tố trong phản ứng này là có sự trao đổi điện tử giữa các nguyên tử của nguyên tố tham gia phản ứng : nguyên tử của nguyên tố này cho điện tử và nguyên tử của nguyên tố kia nhận điện tử đó.



- Mỗi quá trình oxy hóa khử gồm hai quá trình xảy ra đồng thời:

+ Quá trình oxy hóa : quá trình cho điện tử.



+ Quá trình khử : quá trình nhận điện tử



- Và hai chất có mặt đồng thời.

+ Chất cho điện tử được gọi là chất khử hay chất bị oxy hóa.

+ Chất nhận điện tử được gọi là chất oxy hóa hay chất bị khử.

Ví dụ : Zn là chất khử, CuSO<sub>4</sub>(Cu<sup>2+</sup>) là chất oxy hóa.



Ta có hai cặp oxy hóa khử : Ox<sub>1</sub>/Kh<sub>1</sub> ; Ox<sub>2</sub>/Kh<sub>2</sub>.

Dạng khử của cặp oxy hóa khử này phản ứng với dạng oxy hóa của cặp oxy hóa khử kia và phản ứng oxy hóa khử xảy ra theo chiều thuận hay chiều nghịch tùy thuộc bản chất các cặp oxy hóa khử và điều kiện tiến hành.

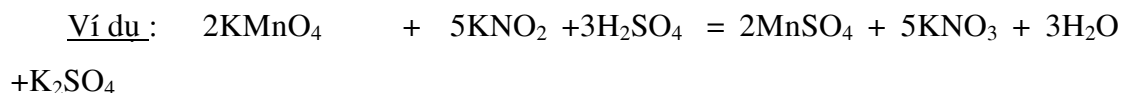
**b. Phân loại**

- Phản ứng oxy hóa khử: 2 loại.

+ Các phản ứng không có môi trường tham gia : loại phản ứng chỉ gồm hai chất tham gia phản ứng là chất oxy hóa và chất khử.



+ Các phản ứng có môi trường tham gia : loại phản ứng mà ngoài hai chất oxy hóa và khử còn có chất thứ 3 tham gia để tạo môi trường cho phản ứng (axít, baz hay trung tính). Chất thứ ba này được gọi là chất môi trường và thường là axít, baz, nước.



Chất oxy hóa chất khử môi trường (axít)

Dạng oxy hóa và dạng khử ở đây có thể gồm nhiều chất :



Dạng oxy hóa

Dạng khử



Dạng khử

Dạng oxy

hóa

## **2. Cân bằng phương trình phản ứng oxy hóa khử :**

+ Để cân bằng phản ứng oxy hóa khử, ta dựa vào hai nguyên lý:

- Nguyên lý bảo toàn điện tử : số điện tử mà chất khử nhường ra bằng số điện tử mà chất oxy hóa thu vào.

- Nguyên lý bảo toàn số nguyên tử : số nguyên tử của mỗi nguyên tố trước và sau phản ứng phải được bảo toàn.

***a. Phương pháp lập sơ đồ cân bằng điện tử :*** Gồm các bước sau

- Viết phương trình phản ứng (chất tham gia, sản phẩm).

- Xác định số oxy hóa của các nguyên tố qua đó xác định các nguyên tố thay đổi số oxy hóa, chất oxy hóa, chất khử.

- Viết sơ đồ của quá trình nhường điện tử của chất khử và quá trình nhận điện tử của chất oxy hóa.

- Cân bằng số điện tử trao đổi và xác định các hệ số chính của phương trình (các hệ số trước phân tử hay ion có chứa nguyên tử thay đổi số oxy hóa).

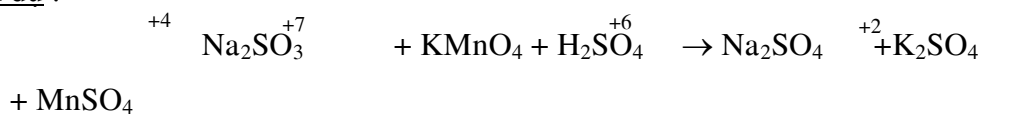
- Cân bằng số nguyên tử của các nguyên tố có trong phương trình (không kể H và O nếu phản ứng trong dung dịch nước).

- Cân bằng số nguyên tử H.

- Kiểm tra lại số nguyên tử O, nếu cân bằng, phản ứng đã viết xong.



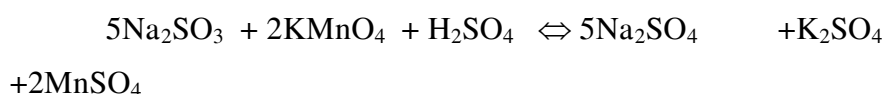
Ví dụ :



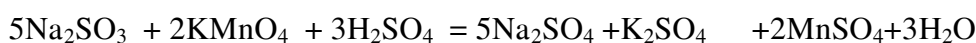
Chất khử    Chất oxy hóa



Viết các hệ số vào phương trình và cân bằng số nguyên tử K,Na,S:



Ở vế trái có 6 nguyên tử H nên vế phải cần thêm 3 nguyên tử H<sub>2</sub>O:

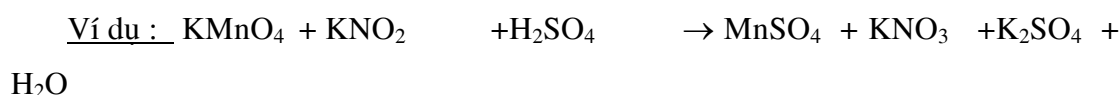


Kiểm tra lại số nguyên tử oxy thấy cân bằng nên phản ứng đã viết xong.

***b. Phương pháp nửa phản ứng***

Cũng giống phương pháp trên nhưng viết phương trình electron-ion đối với quá trình oxy hóa và quá trình khử.

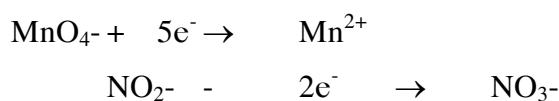
- Cân bằng phản ứng oxy hóa –khử trong môi trường axit:



+ Chất oxy hóa : ion MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>

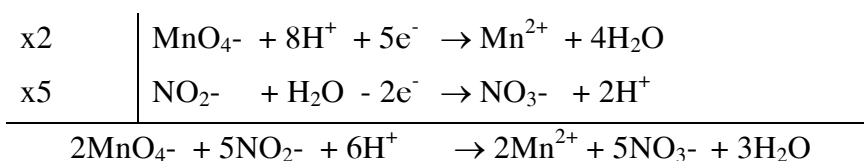
+ Chất khử : ion NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Phương trình ion-electron của các quá trình khử và oxy hóa là:

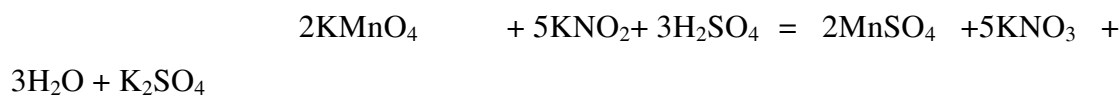


Ta nhận thấy các phương trình này chưa cân bằng. Ở đây có sự tham gia của môi trường vào quá trình khử và oxy hóa. Để cân bằng phương trình này, ta sử dụng qui tắc : thêm H<sup>+</sup> vào dạng oxy hóa, thêm H<sub>2</sub>O vào dạng khử với lượng tương ứng.

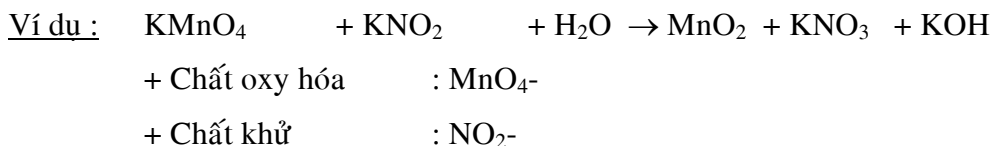
Từ đó, hai quá trình trên được viết :



Vậy phương trình oxy hóa–khử được cân bằng :

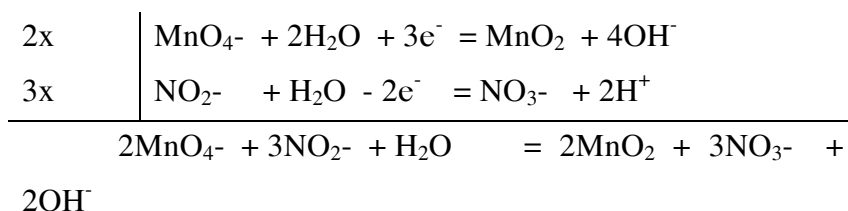


- Cân bằng phản ứng oxy hóa – khử trong môi trường trung tính.

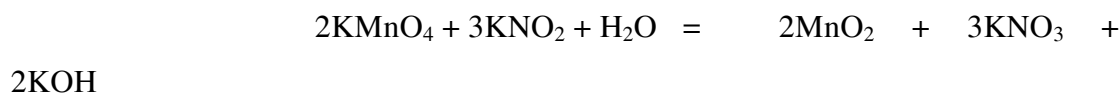


Để thiết lập phương trình ion-electron trong trường hợp này ta sử dụng qui tắc, đối với quá trình khử : thêm  $\text{H}_2\text{O}$  vào dạng oxy hóa, thêm  $\text{OH}^-$  vào dạng khử, đối với quá trình oxy hóa : thêm  $\text{H}^+$  vào dạng oxy hóa, thêm  $\text{H}_2\text{O}$  vào dạng khử với lượng tương ứng.

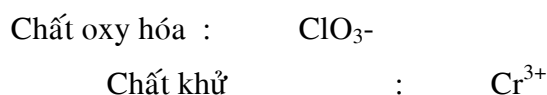
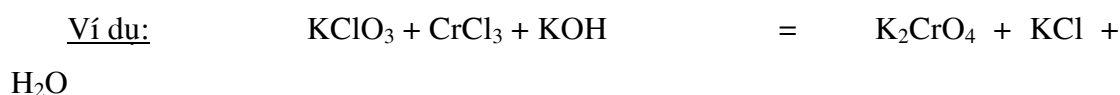
Từ đó, hai quá trình khử và oxy hóa của phản ứng trên là :



Vậy phương trình oxy hóa khử được cân bằng :

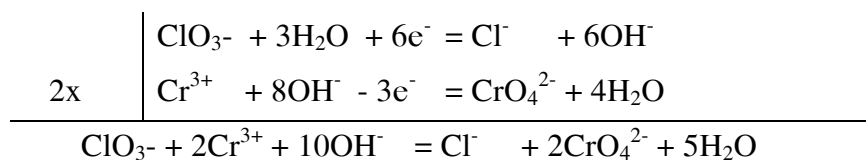


- Cân bằng phản ứng oxy hóa khử trong môi trường baz.

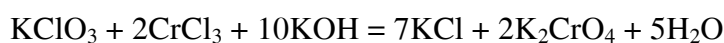


Để thiết lập phương trình ion-electron trong trường hợp này, ta sử dụng quy tắc: thêm  $\text{H}_2\text{O}$  vào dạng oxy hóa, thêm  $\text{OH}^-$  vào dạng khử với lượng tương ứng.

Từ đó, quá trình khử và oxy hóa của phản ứng trên là :



Vậy phương trình oxy hóa – khử được cân bằng:



### III. PHẢN ỨNG OXY HÓA KHỬ VÀ DÒNG ĐIỆN - NGUYÊN TỐ GANVANIC

#### 1. Phản ứng oxy hóa khử và dòng điện:

Hóa năng của các phản ứng oxy hóa khử có thể chuyển thành nhiệt năng hay điện năng tùy thuộc vào phương pháp tiến hành phản ứng.

Ví dụ: Phản ứng:  $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$

- Nếu phản ứng này được tiến hành bằng cách nhúng thanh Zn vào dung dịch  $CuSO_4$  (chất khử và chất oxy hóa tiếp xúc trực tiếp với nhau) thì hóa năng của phản ứng sẽ chuyển thành nhiệt năng :  $\Delta H = -51,8 \text{ kcal}$

Các quá trình oxy hóa và khử sẽ xảy ra ở một nơi và điện tử sẽ chuyển trực tiếp từ chất khử Zn sang chất oxy hóa  $CuSO_4$ .

(Nếu phản ứng này được thực hiện trong dụng cụ đặc biệt để cho Zn và  $CuSO_4$  không tiếp xúc trực tiếp với nhau, các quá trình oxy hóa Zn và khử  $Cu^{2+}$  xảy ra ở hai nơi cách nhau trong không gian và các điện tử chuyển từ chất khử Zn sang chất oxy hóa  $CuSO_4$ ).

- Nếu phản ứng này được thực hiện trong dụng cụ đặc biệt, để cho Zn và  $CuSO_4$  không tiếp xúc trực tiếp với nhau, các quá trình oxy hóa Zn và khử  $Cu^{2+}$  xảy ra ở hai nơi cách nhau trong không gian và các điện tử chuyển từ Zn sang  $Cu^{2+}$  không trực tiếp mà qua dây dẫn kim loại thì hóa năng của phản ứng sẽ chuyển thành điện năng : có một dòng điện xuất hiện chạy qua dây dẫn với điện lượng là 212.500 Volt Coulomb.

Dụng cụ đặc biệt này gọi là nguyên tố Ganvanic hay pin điện hóa học.

#### 2. Nguyên tố Ganvanic :

Nguyên tố Ganvanic là thiết bị cho phép thu điện năng dựa trên phản ứng oxy hóa khử xảy ra trong nó.

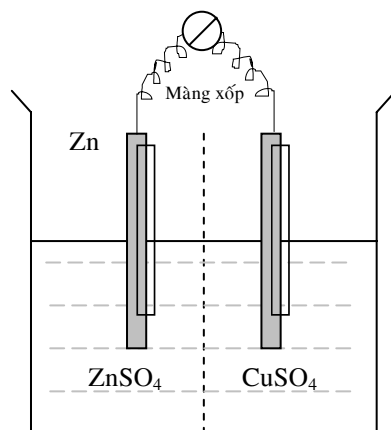
##### *a. Cấu tạo của nguyên tố Ganvanic*

Nguyên tố Ganvanic có cấu tạo đơn giản : gồm 2 điện cực nối nhau bằng sợi dây dẫn kim loại.

- Điện cực là hệ thống gồm thanh kim loại nhúng trong dung dịch muối của nó. Hệ thống nguyên tố Ganvanic như vậy làm cho phản ứng oxy hóa khử xảy ra trong nó bị phân chia thành hai quá trình oxy hóa và khử, mỗi quá trình xảy ra ở một điện

cực và điện tử sẽ chuyển từ chất khử sang chất oxy hóa theo dây dẫn kim loại (mạch ngoài).

Ví dụ : Pin đồng/kẽm : Nguyên tố Ganvanic được tạo thành từ hai điện cực Zn và Cu.



\* Điện cực Zn : thanh Zn nhúng trong dung dịch ZnSO<sub>4</sub>

\* Điện cực Cu : thanh Cu nhúng trong dung dịch CuSO<sub>4</sub>

Hai dung dịch được phân cách nhau bằng màng xốp để khỏi bị trộn lẫn nhưng vẫn tiếp xúc được với nhau.

Hai thanh Zn và Cu được nối nhau bằng dây dẫn kim loại.

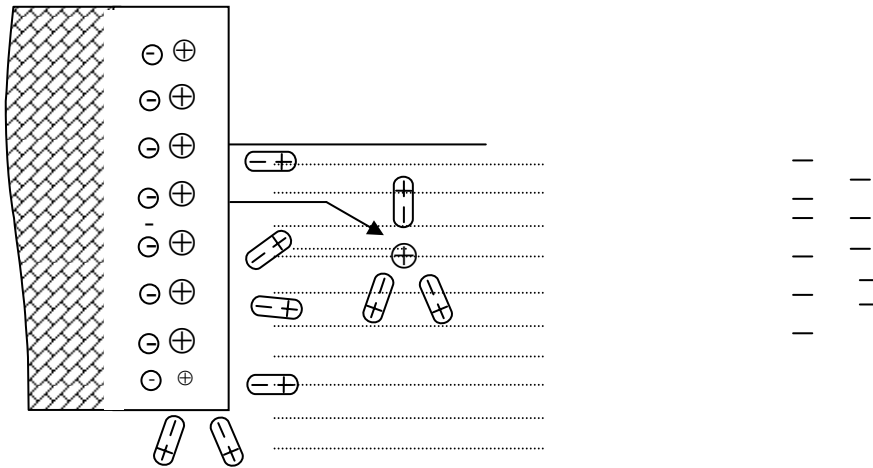
**b. Lớp điện tích kép**

Nhúng một tấm kim loại vào nước (ví dụ : Zn), dưới tác dụng của các phân tử nước có cực, một số ion kim loại tách khỏi bề mặt kim loại và chuyển vào dung dịch dưới dạng ion hydrat hóa. Do đó, tấm kim loại điện tích âm và dung dịch tích điện dương ion kim loại đi vào dung dịch càng nhiều, tấm kim loại tích điện âm càng lớn, do đó sẽ hút các ion dương (trong dung dịch) càng mạnh, làm cho một số ion kết tủa lại trên mặt tấm kim loại. Từ đó, một cân bằng động được thiết lập :



Như vậy, khi nhúng thanh kim loại vào nước hay dung dịch muối của nó, giữa bề mặt kim loại và dung dịch xuất hiện một lớp điện kép với một hiệu thế xác định. Độ lớn của thế hiệu phụ thuộc vào bản chất kim loại và nồng độ ion kim loại trong dung dịch. Thế hiệu này đặc trưng cho hệ thống điện cực đã chọn và được gọi là thế điện cực.

.....
.....
..... <i>Khoa Hoá học</i> .....
..
.....
+ + - -



Sự xuất hiện lớp điện kép khi nhúng thanh kim loại vào dung dịch muối của nó hay vào nước.

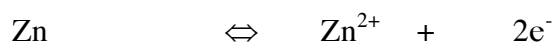
Như vậy đối với các điện cực kẽm và đồng cũng sẽ có lớp điện kép xuất hiện ở bề mặt tiếp xúc giữa Zn với dung dịch ZnSO<sub>4</sub>, và giữa Cu với dung dịch CuSO<sub>4</sub>, và được đặc trưng bằng những thế điện cực riêng của mình.

***c. Hoạt động của nguyên tố Ganvanic Cu-Zn***

Khi đóng mạch tức là nối các thanh Zn và Cu lại với nhau bằng dây dẫn kim loại, nguyên tố sẽ làm việc và một dòng điện xuất hiện làm lệch kim điện kế. Trong hệ có những quá trình sau :

- Ở điện cực Zn : do Zn hoạt động hơn Cu nên thanh Zn chứa nhiều điện tử hơn thanh Cu. Do đó khi đóng mạch thì điện tử sẽ từ thanh Zn chuyển sang thanh Cu làm mất cân bằng lớp điện kép ở điện cực Zn nên các cation Zn<sup>2+</sup> ở lớp bề mặt thanh Zn tiếp xúc với dung dịch ZnSO<sub>4</sub> lại tiếp tục tách ra để lại điện tử trên thanh Zn.

Quá trình này gọi là quá trình điện cực (hay điện hóa) và được biểu diễn bằng bán phản ứng (hay phương trình điện hóa).



Như vậy thanh Zn bị hòa tan (hay bị oxy hóa) và người ta nói trên điện cực Zn diễn ra quá trình oxy hóa (điện cực âm).

- Ở điện cực Cu : điện tử từ thanh Zn chuyển sang sẽ làm mất cân bằng lớp điện kép ở điện cực Cu. Để thiết lập lại cân bằng, các điện tử này sẽ kết hợp với các ion Cu<sup>2+</sup> hydrat hóa trong dung dịch thành Cu và kết tủa trên thanh Cu.

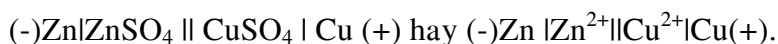
Quá trình này được biểu diễn bằng phương trình điện hóa:



- Trên điện cực đồng xảy ra quá trình khử đồng.
- Phản ứng oxy hóa khử chung :  $Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{++}$
- Điện cực Cu, trên đó xảy ra quá trình khử được gọi là điện cực dương.

Trong quá trình nguyên tố Ganvanic Cu - Zn làm việc, ở mạch ngoài (tức theo dây dẫn), điện tử từ điện cực Zn chuyển sang điện cực Cu, tức theo qui ước ta có dòng điện chạy từ điện cực Cu (cực dương) sang điện cực Zn (cực âm).

- Ký hiệu nguyên tố Ganvanic Cu – Zn bằng sơ đồ sau:



- Tổng quát:  $(-)M_I | \text{dung dịch } M_I || \text{dung dịch } M_{II} | M_{II}(+)$

M : Kim loại. Dung dịch M: dung dịch muối kim loại.

#### **IV. SỨC ĐIỆN ĐỘNG CỦA NGUYÊN TỐ GANVANIC**

- Nguyên tố Ganvanic được thành lập từ 2 điện cực có thế điện cực khác nhau nên phải có 1 thế hiệu V xuất hiện giữa 2 điện cực. Thế hiệu này có giá trị cực đại  $V_m$  khi nguyên tố Ganvanic hoạt động thuận nghịch tức phản ứng oxy hóa khử cơ sở của nó diễn ra thuận nghịch.

Thế hiệu cực đại đó được gọi là sức điện động của nguyên tố Ganvanic.

- Khi một phản ứng hóa học xảy ra thuận nghịch ở điều kiện nhiệt độ và áp suất không đổi, nó có thể thực hiện một công ích cực đại  $A'm$

$$A'm = -\Delta G$$

Như vậy, khi nguyên tố Ganvanic hoạt động thuận nghịch (cũng trong những điều kiện đó) thì nó cũng sản sinh một công ích có cực đại tỉ lệ thuận với sức điện động và lượng điện nguyên tố Ganvanic sản sinh ra.

$$A'm = +nFV_m = nFE \quad \text{hay} \quad \Delta G = -nFE$$

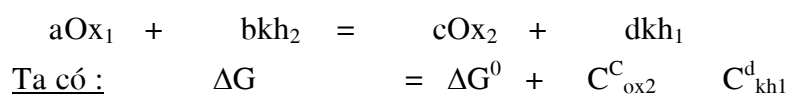
E : Sức điện động của nguyên tố Ganvanic

n : Số đương lượng gam chất đã tham gia phản ứng (số điện tử trao đổi trong phản ứng).

$$F : \text{Số Faraday} \quad F = 96500C \text{ (nếu } A'm \text{ tính bằng J)} \\ F = 23062 \text{ cal/V (nếu } A'm$$

tính bằng cal)

Xét nguyên tố Ganvanic hoạt động thuận nghịch dựa trên phản ứng oxy hóa khử tổng quát.



$$RT \ln \frac{C_{ox1}^a \cdot C_{kh2}^b}{C_{ox2}^c \cdot C_{kh1}^d} = -nFE$$

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln \frac{C_{ox2}^c \cdot C_{kh1}^d}{C_{ox1}^a \cdot C_{kh2}^b}$$

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln \frac{C_{ox2}^c \cdot C_{kh1}^d}{C_{ox1}^a \cdot C_{kh2}^b}$$

$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox2}^c \cdot C_{kh1}^d}{C_{ox1}^a \cdot C_{kh2}^b}$	: phương trình Nerst
---	----------------------

$E^0$  : Sức điện động tiêu chuẩn của nguyên tố Ganvanic, nó là hằng số đối với mỗi phản ứng oxy hóa khử xảy ra trong nguyên tố ở áp suất 1atm.  $E^0$  chính là sức điện động của nguyên tố Ganvanic khi nồng độ (hay hoạt độ) của các chất phản ứng bằng 1.

## V. THẾ ĐIỆN CỰC VÀ CHIỀU PHẢN ỨNG OXY HÓA KHỬ

### 1. Thế điện cực:

Mỗi hệ thống điện cực có đại lượng thế hiệu đặc trưng gọi là thế điện cực. Nhưng hiện nay chưa thể đo được thế điện cực này mặc dù có thể xác định được chính xác sức điện động của nguyên tố Ganvanic tạo thành từ 2 hệ thống điện cực.

Những đại lượng thế điện cực đang dùng chỉ là những đại lượng qui ước đặc trưng cho thế hiệu của các điện cực. Đại lượng qui ước này được xác định dựa trên việc so sánh với thế điện cực của điện cực hydro tiêu chuẩn ( $\varphi_{H_2}^0=0$ ).

- Định nghĩa: Thế điện cực của 1 điện cực là đại lượng bằng thế hiệu của nó so với điện cực hydro tiêu chuẩn.

Ký hiệu thế điện cực :  $\varphi$ .

$$\text{Như vậy: } \Delta G = -nF\varphi$$

$$\Delta G^0 = -nF\varphi^0$$

$\varphi^0$  : Thế điện cực tiêu chuẩn; n : số điện tử trao đổi trong quá trình điện cực.

- Mối liên hệ giữa thế điện cực và sức điện động:

Xét nguyên tố Ganvanic Cu-Zn



$$\Delta G_d) = \Delta G_{Cu} - \Delta G_{Zn} \quad \Delta G_{Cu/Zn} = -2FE_{Cu/Zn} = (\Delta G_C -$$

Hay  $-2FE_{Cu/Zn} = -2F\phi_{Cu} + 2F\phi_{Zn} = -2F(\phi_{Cu} - \phi_{Zn})$

Từ đây  $E_{Cu/Zn} = \phi_{Cu} - \phi_{Zn}$

Tổng quát : 
$$E = \phi_+ - \phi_-$$

Sức điện động của nguyên tố Ganvanic bằng hiệu các thế điện cực của điện cực dương và điện cực âm.

- Phương trình Nernst thế điện cực.

Xét nguyên tố Ganvanic Cu-Zn:

$$E_{Cu/Zn} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{Zn^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}} = (\phi_{Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln C_{Cu^{2+}}) - (\phi_{Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln C_{Zn^{2+}})$$

$$= \phi_{Cu} - \phi_{Zn}$$

Suy ra:

$$\phi_{Cu} = \phi_{Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln C_{Cu^{2+}}$$

$$\phi_{Zn} = \phi_{Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln C_{Zn^{2+}}$$

Đối với phương trình điện cực tổng quát :  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Kh$  thì:

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{kh}}$$

=

Phương trình Nernst

Trong đó:

n : số điện tử trao đổi của mỗi ion trong quá trình điện cực

F : số Faraday- R: hằng số khí- T: nhiệt độ tuyệt đối

$C_{ox}, C_{kh}$  : tích nồng độ các chất tham gia dạng oxy hóa và dạng khử.

Thay  $T=298^0k$ ;  $R= 8,31 J/mol \text{ độ}$ ;  $F=96.500 \text{ Coulomb}$ , ta có:

$$\phi = \phi^0 + \frac{0,059}{N} \lg \frac{C_{ox}}{C_{kh}}$$



Đây là công thức tính thế điện cực của điện cực bất kỳ ở 25<sup>0</sup>C.

- Khi  $C_{ox}=C_{kh} =1$  thì  $\varphi = \varphi^0$ . Vậy thế điện cực tiêu chuẩn là thế điện cực của quá trình điện cực đã cho khi nồng độ (hay hoạt độ) các chất tham gia quá trình điện cực bằng một đơn vị.

- Cách xác định thế điện cực:

+ Nối điện cực nghiên cứu với điện cực hydro tiêu chuẩn thành nguyên tố Ganvanic.

+ Đo sức điện động của nguyên tố tạo thành.

+ Nếu điện cực nghiên cứu tích điện âm so với điện cực hydro tiêu chuẩn tức trên điện cực nghiên cứu xảy ra quá trình oxy hóa thì:

$$E^- = \varphi^+ - \varphi^- = \varphi_{H_2} - \varphi_{\text{nghiên cứu}}^0 = -\varphi_{\text{nghiên cứu}}^0$$

Hay:  $\varphi^0 = -E^0$

Ví dụ: (-) Zn/ ZnSO<sub>4</sub> // H<sup>+</sup> / H<sub>2</sub> (+) , E<sup>0</sup> = + 0,763 V

Vậy thế điện cực của điện cực Zn :  $\varphi_{Zn}^0 = -0,763V$

+ Nếu điện cực nghiên cứu tích điện dương so với điện cực hydro tiêu chuẩn tức trên điện cực nghiên cứu xảy ra quá trình khử thì:

$$E^0 = \varphi_{n/c}^0 - \varphi_{\text{Hydro}}^0 = \varphi_{\text{nghiên cứu}}^0$$

Ví dụ: (-) H<sub>2</sub> / H<sup>+</sup> //CuSO<sub>4</sub> / Cu<sup>2+</sup> (+) , E<sup>0</sup> = 0,337 V

Thế điện cực của điện cực Cu :  $\varphi_{Cu}^0 = 0,337 V$

- Quy ước về dấu thế điện cực : có hai quy ước

+ Quy ước Châu Mỹ: dấu của thế điện cực phải có ý nghĩa nhiệt động tức phải nói lên được khả năng xảy ra của quá trình điện cực.

Vì:  $\Delta G = -nF\varphi$  : nếu quá trình điện cực xảy ra :  $\varphi > 0$

$\Delta G = -nF\varphi$  : nếu quá trình điện cực không xảy ra :  $\varphi < 0$

Ví dụ: Khi đo thế điện cực của điện cực Zn bằng cách so sánh với điện cực hydro tiêu chuẩn thì ở điện cực Zn xảy ra quá trình oxy hóa:



$$\Delta G_{Zn} = -2F\varphi_{Zn} < 0 \text{ nên } \varphi_{Zn} > 0$$

$$\varphi_{Zn} =$$

+0,763V

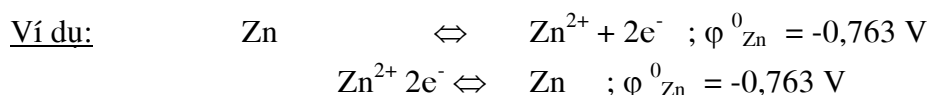
Quá trình khử:  $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$

$$\Delta G_{Zn} = -2F\varphi_{Zn} > 0 \text{ nên } \varphi_{Zn} < 0$$

$$\varphi_{Zn} = -$$

0,763 V

+ Qui ước Châu Âu: thế điện cực của bất kỳ điện cực nào ở điều kiện nhất định cũng chỉ có một dấu là âm hay dương phụ thuộc vào bản chất của điện cực so với điện cực hydro tiêu chuẩn chứ không phụ thuộc vào chiều viết quá trình điện cực.

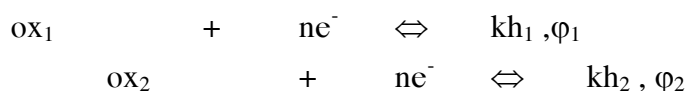


## **2. Chiều của các phản ứng oxy hóa:**

Điều kiện tổng quát quyết định chiều tự diễn ra của các phản ứng hóa học là thế đẳng áp của quá trình phải giảm ( $\Delta G < 0$ ).

Đối với phản ứng oxy hóa khử, ngoài đại lượng  $\Delta G$ , còn có thể dựa vào đại lượng thế điện cực để xét chiều của chúng:

Ta có các cặp oxy hóa khử  $\text{ox}_1/\text{kh}_1$  và  $\text{ox}_2/\text{kh}_2$  với thế điện tương ứng:



Khi trộn các cặp oxy hóa khử này với nhau sẽ có phản ứng oxy hóa khử xảy ra:



Theo chiều thuận, phản ứng có:  $\Delta G < 0$

$$\Delta G = -nFE + -nF(\varphi_+ - \varphi_-) = -nF(\varphi_1 - \varphi_2) < 0$$

Hay :  $\varphi_1 > \varphi_2$

Cặp oxy hóa khử có thế điện cực lớn hơn sẽ đóng vai trò chất oxy hóa vì trên điện cực tương ứng, cặp oxy hóa- khử đó phải xảy ra quá trình khử.



Cặp oxy hóa khử có thế điện cực nhỏ hơn đóng vai trò chất khử vì trên điện cực tương ứng cặp oxy hóa – khử đó phải xảy ra quá trình oxy hóa :



Vì hiệu số  $\varphi_1 > \varphi_2$  càng lớn ( $\Delta G$  càng âm) thì phản ứng oxy hóa khử xảy ra càng mạnh và càng hoàn toàn nên cặp oxy hóa khử có thế điện cực càng lớn thì khả năng oxy hóa (tức dạng oxy hóa) càng mạnh, khả năng khử (tức dạng khử) càng yếu. Ngược lại, nếu cặp oxy hóa khử có thế điện cực càng nhỏ thì dạng khử càng mạnh và dạng oxy hóa càng yếu.

- Qui tắc nhận biết chiều phản ứng oxy hóa khử : "Phản ứng oxy hóa khử xảy ra theo chiều dạng oxy hóa của cặp oxy hóa – Khử có thế điện cực lớn hơn sẽ oxy hóa dạng khử của cặp oxy hóa khử có thế điện cực nhỏ hơn".