

LỜI NÓI ĐẦU

Giáo trình Cơ sở lý thuyết hoá học được viết nhằm phục vụ cho môn học này ở bậc đại học thuộc các chuyên ngành kỹ thuật (xây dựng, môi trường, cơ khí, nhiệt, điện...), hệ đào tạo chính quy tập trung.

Giáo trình trình bày tập hợp các khái niệm, định nghĩa, lý thuyết, quy luật biến đổi... trong hoá học nhằm cung cấp cho người học những kiến thức cơ bản nhất về hoá học để vận dụng trong các lĩnh vực chuyên môn của mình.

Giáo trình gồm có 9 chương.

Bốn chương đầu (1 – 4) trình bày các vấn đề về bản chất cấu tạo của nguyên tử, phân tử; quan hệ phụ thuộc về sự biến đổi các tính chất vật lý, hoá học của các hợp chất vào quy luật sắp xếp electron trong các nguyên tử, phân tử. Dựa trên cơ sở các quy luật biến đổi đó, nêu lên ý nghĩa của bảng biến thiên tuần hoàn các nguyên tố dưới ánh sáng của thuyết cơ học lượng tử hiện đại.

Chương 5 – 7 trình bày các vấn đề về nhiệt động và động hoá học. Ba nguyên lý nhiệt động học được trình bày đơn giản nhằm mục đích ứng dụng trong các hệ hoá học. Phản động học và cân bằng hoá học đưa ra một số công thức tính vận tốc phản ứng, hằng số cân bằng và yếu tố ảnh hưởng đến các đại lượng đó.

Chương 8 – chương dung dịch trình bày các vấn đề về quá trình hoà tan, nồng độ, độ pH...; mối quan hệ giữa các loại dung dịch với nhau.

Một số vấn đề liên quan đến các quá trình biến đổi điện hoá được trình bày trong chương cuối cùng – chương 9. Từ các mô hình thí nghiệm biến đổi hoá năng thành điện năng và điện năng thành hoá năng đã đưa ra các phương pháp tính, quy luật biến đổi thế điện cực, điện phân... và trên cơ sở đó đã nêu lên một số ứng dụng cơ bản của các quá trình điện hoá.

Giáo trình này được biên soạn lần đầu tiên nên chắc chắn còn nhiều thiếu sót. Tác giả rất mong nhận được các ý kiến nhận xét của các bạn đồng nghiệp, anh chị em sinh viên và các độc giả.

Đà Nẵng 7 - 2006
Đào Hùng Cường

Mục lục

	Trang
Chương 1. Mở đầu	1
1.1. Hoá học và nhiệm vụ của hoá học	2
1.2. Một số khái niệm cơ bản trong hoá học	2
1.3. Một số đơn vị đo trong hoá học.....	2
Chương 2. Cấu tạo nguyên tử	6
2.1. Nguyên tử	6
2.2. Mô hình nguyên tử có hạt nhân.....	6
2.3. Mô hình nguyên tử của Bohr	9
2.4. Thuyết cơ học lượng tử về cấu tạo nguyên tử	9
Chương 3. Sự biến thiên tuần hoàn cấu tạo nguyên tử.	
Bảng hệ thống tuần hoàn Mendeleep	18
3.1. Sự biến thiên	18
3.2. Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học Mendeleep	22
Chương 4. Liên kết hoá học	28
4.1. Một số khái niệm cơ bản của liên kết hoá học	28
4.2. Liên kết ion	30
4.3. Liên kết cộng hoá trị	32
4.4. Cấu tạo phân tử	42
Chương 5. Nhiệt động hoá học	57
5.1. Một số khái niệm cơ bản về nhiệt động học	47
5.2. Phát biểu nguyên lý I nhiệt động học	50
5.3. Nhiệt đẳng tích, đẳng áp	51
5.4. Định luật Hess và cách xác định nhiệt phản ứng theo hệ quả của định luật Hess	53
5.5. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ	55
5.6. Nguyên lý II nhiệt động học. Entropi	57
5.7. Nguyên lý III nhiệt động học. Entropi tuyệt đối	61
5.8. Thế đẳng nhiệt - đẳng áp	62
Chương 6. Động hoá học	65
6.1. Vận tốc phản ứng hoá học	65
6.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng	66
Chương 7. Cân bằng hoá học và cân bằng pha	70
7.1. Cân bằng hoá học	70
7.2. Hằng số cân bằng	70

7.3. Sự chuyển dịch cân bằng.	
Nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier	72
7.4. Cân bằng pha	75
Chương 8. Dung dịch	78
8.1. Một số khái niệm chung	78
8.2. Tính chất của dung dịch chất không điện li	86
8.3. Tính chất của dung dịch chất điện li	90
8.4. Thuyết axit - bazơ	95
8.5. Chất chỉ thị màu	103
8.6. Tích số hoà tan	104
8.7. Dung dịch keo	105
Chương 9. Phản ứng oxi hoá khử và điện hoá	110
9.1. Phản ứng oxi hoá khử. Cặp oxi hoá - khử	110
9.2. Thế oxi hoá khử trong dung dịch. thế tiêu chuẩn	110
9.3. Quá trình biến đổi hoá năng thành điện năng	120
9.4. Pin và acquy	126
9.5. Ăn mòn điện hoá và cách chống ăn mòn điện hoá	129

Chương 1

MỞ ĐẦU

1.1. HOÁ HỌC VÀ NHIỆM VỤ CỦA HOÁ HỌC:

Hoá học là một trong những môn khoa học cơ bản nghiên cứu các quy luật và hình thức vận động, biến đổi của thế giới tự nhiên: trong quá trình phản ứng hoá học một chất bị mất đi và thay vào đó là xuất hiện một chất mới. Trong quá trình này vừa xảy ra sự biến đổi thành phần của hợp chất (thay đổi thành phần nguyên tử của phân tử), vừa xảy ra sự thay đổi về cấu tạo của phân tử.

Do vậy, nhiệm vụ của hoá học là nghiên cứu các hình thức vận động, các quy luật biến đổi của vật chất để trên cơ sở đó tìm cách điều khiển chúng.

Các quá trình hoá học xảy ra luôn kèm theo các hiện tượng vật lý. Ví dụ, ánh sáng sẽ phát ra khi đốt cháy magie, năng lượng sẽ thoát ra khi đốt cháy nhiên liệu. Trong nguyên tố ganvani, quá trình hoá học chính là nguyên nhân gây ra dòng điện.... Vì vậy nghiên cứu những hiện tượng này cũng chính là một trong những nhiệm vụ của hoá học.

Hoá học còn có một nhiệm vụ rất cơ bản, quan trọng nữa – đó là thu nhận, tổng hợp các hợp chất hoá học phục vụ thiết thực cho đời sống con người như: kim loại, hợp kim, phân bón, thuốc chữa bệnh, thuốc nhuộm, hợp chất cao phân tử, nhiên liệu, thủy tinh, cao su, hương liệu, thực phẩm...

ở nước ta hiện nay, việc thực hiện bốn Chương trình trọng điểm Quốc gia trong đó có hai chương trình (công nghệ vật liệu và công nghệ chế biến sau thu hoạch) đang đặt ra cho ngành hoá học những cơ hội và thách thức to lớn trong quá trình phát triển của mình.

1.2. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN TRONG HOÁ HỌC:

1.2.1. Vật chất:

Vật chất là một khái niệm tổng quát, chung (tiếng Latinh: mater rerum – người mẹ của mọi vật). Vật chất tồn tại dưới hai hình thức: chất và trường.

- Chất là tổng hợp những cấu thành gián đoạn có khối lượng tính dưới dạng hạt như electron, proton, neutron, nguyên tử, phân tử...

- Trường là lực tương tác giữa các vật, các tia... được đặc trưng bằng tính liên tục (truyền đi trong không gian dưới dạng sóng) và có khối lượng tính bằng không.

1.2.2. Nguyên tử, phân tử, chất hoá học:

a) Nguyên tử là phân tử nhỏ nhất của nguyên tố hoá học có trong thành phần của đơn chất và hợp chất.

b) Phân tử là hạt vi mô đại diện cho chất có khả năng tồn tại độc lập và mang đầy đủ tính chất hoá học của chất. Do vậy, nếu phân tử bị chia nhỏ thì nó không còn có đủ tính chất hoá học của chất. Thông thường, phân tử gồm 2 nguyên tử trở lên liên kết với nhau (ngoại trừ khí trơ gồm 1 nguyên tử). Những nguyên tử này có thể là cùng loại như phân tử oxi hay khác loại như phân tử nước, phân tử khí cacbonic... Các đơn chất của một kim loại là tập hợp những nguyên tử của kim loại đó, vì vậy trong kim loại, nguyên tử cũng chính là phân tử.

1.3. MỘT SỐ ĐƠN VỊ ĐO TRONG HOÁ HỌC:

Cũng như các ngành khoa học khác, hoá học sử dụng tất cả các đơn vị đo của Hệ thống đo lường quốc tế (SI). Ngoài ra hoá học còn sử dụng một số đơn vị đo riêng như sau:

1.3.1. Đơn vị khối lượng nguyên tử, phân tử

Đơn vị khối lượng nguyên tử (đơn vị cacbon - đ.v.C) có khối lượng bằng 1/12 khối lượng của nguyên tử cacbon ^{12}C .

Như vậy, 1 đơn vị khối lượng nguyên tử = 1 đ.v.C = $1,66 \cdot 10^{-27} \text{kg}$, có nghĩa là trong 1 gam có chứa $6,022 \cdot 10^{23}$ đ.v.C. Giá trị $6,022 \cdot 10^{23}$ được gọi là số Avogadro (N_A).

** Khối lượng nguyên tử tương đối của nguyên tố:*

Khối lượng nguyên tử tương đối của nguyên tố là khối lượng trung bình tính theo đ.v.C của nguyên tử của nguyên tố đó. Từ giá trị này sẽ tính ra được khối lượng nguyên tử kilogam (theo đơn vị SI). Ví dụ, khối lượng tương đối của nguyên tử lưu huỳnh bằng 32 có nghĩa là khối lượng của một nguyên tử lưu huỳnh là 32 đ.v.C tương ứng với:

$$1,66.10^{-27}\text{kg} \cdot 32 = 53,12.10^{-27}\text{kg}.$$

*** Khối lượng phân tử tương đối của hợp chất:**

Khối lượng phân tử tương đối của hợp chất là khối lượng trung bình tính theo đ.v.C phân tử của hợp chất. Từ giá trị này sẽ tính ra được khối lượng phân tử kilogam (theo đơn vị SI). Ví dụ, khối lượng phân tử tương đối của CaCO_3 bằng 100 có nghĩa là một phân tử CaCO_3 có khối lượng 100 đ.v.C, tương ứng với:

$$1,66.10^{-27}\text{kg} \cdot 100 = 1,66.10^{-25}\text{kg}.$$

1.3.2. Mol:

Mol là lượng vật chất chứa $6,022.10^{23}$ hạt vi mô (phân tử, nguyên tử, ion, electron, photon...).

*** Mol nguyên tử:**

Mol nguyên tử là giá trị tính ra gam của khối lượng nguyên tử tương đối của nguyên tố (nó chính bằng số đ.v.C nguyên tử tính ra gam). Ví dụ, từ khối lượng tương đối của nguyên tử Na bằng 23 suy ra khối lượng một mol nguyên tử Na là 23 gam.

*** Mol phân tử:**

Mol phân tử là tổng khối lượng của 6.10^{23} phân tử của hợp chất tính ra gam (nó chính bằng số đ.v.C của phân tử tính ra gam). Ví dụ, từ khối lượng tương đối của phân tử đường glucozo $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ là 342 suy ra khối lượng một mol phân tử glucozo là 342 gam.

1.3.3. Đương lượng:

- Đương lượng của một nguyên tố là số lượng nguyên tố đó có thể kết hợp hoặc thay thế một mol nguyên tử hydro trong phản ứng hoá học.

Ví dụ, trong các hợp chất HCl , H_2O , PH_3 , CH_4 đương lượng của các nguyên tố Cl, O, P, C lần lượt là 1, 1/2, 1/3, 1/4 mol nguyên tử của nguyên tố đó.

- Khối lượng đương lượng (Đ) hay còn gọi là đương lượng khối của một nguyên tố là khối lượng tính ra gam của một đương lượng của nguyên tố đó.

- Cách tính đương lượng khối:

+ Đương lượng khối của một nguyên tố bằng khối lượng nguyên tử (A_Z) của nguyên tố đó chia cho hoá trị (n) của nó:

$$\mathcal{D}_Z = \frac{A_Z}{n} \quad (1-1)$$

Trong trường hợp nguyên tố có nhiều hoá trị thì $\mathcal{D}_Z$ cũng có nhiều giá trị khác nhau. Ví dụ, Fe có hai hoá trị (2, 3) nên $\mathcal{D}_{Fe}$ sẽ có các giá trị 56/2, 56/3.

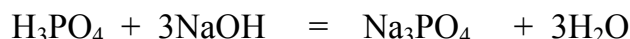
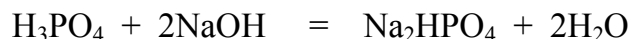
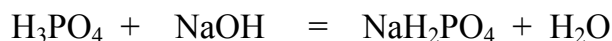
+ Đương lượng khối của một bazơ bằng khối lượng phân tử của bazơ (M_B) chia cho số nhóm OH (n) của nó:

$$\mathcal{D}_B = \frac{M_B}{n} \quad (1-2)$$

+ Đương lượng khối của một axit bằng khối lượng phân tử của axit (M_A) chia cho số nguyên tử H (n) của nó:

$$\mathcal{D}_A = \frac{M_A}{n} \quad (1-3)$$

Trong trường hợp axit có nhiều nguyên tử hydro tham gia phản ứng thì n được tính bằng số nguyên tử H tham gia vào phản ứng hoá học đó. Ví dụ, $\mathcal{D}_A$ của H_3PO_4 ($M = 98$) trong 3 phản ứng sau:



lần lượt là 98/1, 98/2, 98/3.

+ Đương lượng khối của một ôxit bằng khối lượng phân tử của ôxit (M_O) chia cho (n) tích của số nguyên tử ôxi với 2 (tổng hoá trị của kim loại trong công thức của ôxit):

$$\mathcal{D}_O = \frac{M_O}{n} \quad (1-4)$$

+ Đương lượng khối của một muối bằng khối lượng phân tử của muối (M_M) chia cho (n) tích của số nguyên tử kim loại nhân với hoá trị của nó:

$$\mathcal{D}_M = \frac{M_M}{n} \quad (1-5)$$

1.3.4. Số ôxi hoá

Số ôxi hoá (chỉ số ôxi hoá, bậc ôxi hoá) là giá trị điện tích nguyên tử của một nguyên tố có được nếu giả sử rằng tất cả các liên kết với nguyên tử đó đều là liên kết ion.

Số ôxi hoá đặc trưng cho khả năng chuyển dịch điện tử từ một nguyên tử này sang một nguyên tử khác. Số ôxi hoá có các giá trị âm, dương hoặc bằng không. Số ôxi hoá cao nhất của một nguyên tố chính bằng chỉ số nhóm mà nguyên tố đó chiếm chỗ trong bảng tuần hoàn Mendeleev.

Để xác định số ôxi hoá trong hoá học người ta sử dụng các quy tắc sau:

1. Số ôxi hoá các nguyên tử trong các đơn chất bằng không. Ví dụ, N_2 , S, Cr ...).
2. Kim loại luôn luôn có số ôxi hoá dương. Số ôxi hoá của kim loại kiềm luôn luôn bằng +1.
3. Hydro luôn có số ôxi hoá +1, trừ các hợp chất hydrua (NaH , CaH_2 , ...) – hydro có số ôxi hoá -1.
4. Ôxi luôn có số ôxi hoá bằng -2, trừ các hợp chất peoxit chứa nhóm $-O-O-$ (H_2O_2 , Na_2O_2 , ...), trong đó ôxi có số ôxi hoá bằng -1.
5. Số ôxi hoá của các nguyên tố còn lại có thể có giá trị dương hoặc âm.
6. Tổng các giá trị số ôxi hoá của các nguyên tử trong một phân tử bằng không.

Chương 2

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

2.1. NGUYÊN TỬ

Cơ sở lý thuyết cơ bản nhất về cấu tạo vật chất - đó là khả năng phân chia vật lý các chất thành những phần nhỏ mà mỗi phần vẫn giữ nguyên tính chất hoá học của nó. Các phần nhỏ đó được gọi là phân tử. Nếu tiếp tục phân chia phân tử thì nhận được những phần nhỏ hơn - đó là những nguyên tử. Một loạt các phát hiện vào cuối thế kỷ thứ XIX và đầu thế kỷ thứ XX đã cho thấy rằng nguyên tử có cấu tạo rất phức tạp.

Khi cho dòng điện đi qua chất khí và chất lỏng người ta nhận thấy trong cả phân tử lẫn nguyên tử đều có một thành phần chung - đó là điện tử. Bằng phương pháp dòng catôt đã xác định được điện tử có khối lượng $9,1095 \cdot 10^{-28}$ gam và có điện tích $-1,6 \cdot 10^{-19}$ Culong.

Bằng phương pháp cho dòng điện đi qua dung dịch điện li cũng đã mở ra các định luật điện phân và phát hiện ra sự tồn tại các nguyên tử mang điện tích dương và mang điện tích âm (các cation và anion).

Kết quả các thực nghiệm trên đây đã cho thấy rằng nguyên tử được cấu tạo rất phức tạp từ một thành phần là điện tử mang điện tích âm và một phần khác mang điện tích dương. Vậy vấn đề đặt ra là quan hệ sắp xếp như thế nào giữa điện với phần mang điện tích dương của nguyên tử? Để trả lời câu hỏi này, trên cơ sở của các thí nghiệm các nhà khoa học đã đề nghị các mô hình cấu tạo nguyên tử.

2.2. MÔ HÌNH NGUYÊN TỬ CÓ HẠT NHÂN:

2.2.1. Mô hình Thomson

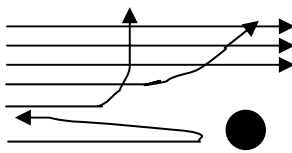
Thomson nhận thấy rằng khi dùng một chùm tia X bắn phá qua lá kim loại mỏng thì chùm tia X bị tán xạ không lớn lắm khỏi hướng đi ban đầu. Từ thí nghiệm này Thomson đã đề nghị mô hình : Nguyên tử là một hình cầu điện tích dương được gắn với những hạt electron điện tích âm. Các phần tử tích điện dương cũng như các electron phân tán đều trong một khối cầu trên các lớp vỏ đồng tâm khác nhau.

2.2.2. Mô hình Hagaoka :

Hagaoka cho rằng nguyên tử được cấu tạo giống như sao Thổ và các quỹ đạo chuyển động của nó. Nghĩa là gồm một hình cầu mang điện tích dương và các electron chuyển động theo những quỹ đạo tròn xung quanh.

2.2.3. Mô hình Rozofo (Rutherford).

Rozofo làm thí nghiệm bắn phá qua lá vàng mỏng bằng chùm tia α (hình 2.1).



Hình 2.1. Sự tán xạ của tia α

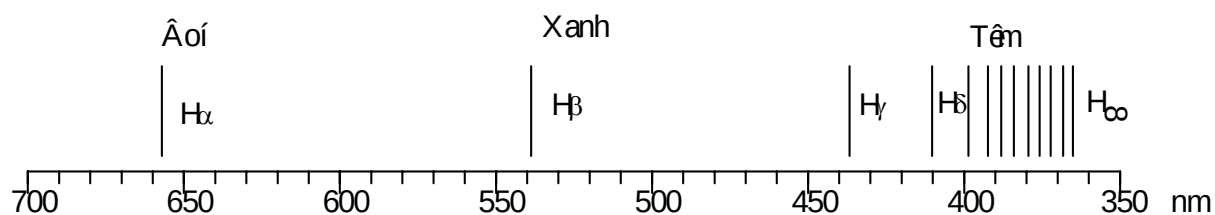
Kết quả thí nghiệm cho thấy có một số tia α bị lệch khỏi hướng ban đầu, một số tia bị quay trở lại nhưng có góc lệch nhỏ hơn so với độ lệch của electron trong thí nghiệm của Thomson. Từ thí nghiệm này, Rozofo cho rằng phần điện tích dương trong nguyên tử có khối lượng lớn nhưng có bán kính nhỏ. Rozofo đặt tên cho phần này là hạt nhân. Rozofo đã đề nghị mô hình cấu tạo nguyên tử gồm hạt nhân nằm ở trung tâm nguyên tử, xung quanh có các electron chuyển động trên những quỹ đạo giống như các hành tinh quay quanh mặt trời.

Ưu điểm: các mô hình nguyên tử trên đây đều đã cho thấy cấu tạo của nguyên tử gồm có hai phần cơ bản: vùng trung tâm điện tích dương (hạt nhân) và vùng chuyển động xung quanh hạt nhân mang điện tích âm (electron).

Nhược điểm: Có hai nhược điểm chính:

- Không giải thích được độ bền vững của nguyên tử. Khi quay quanh hạt nhân, electron cần phải bức xạ một phần năng lượng dưới dạng sóng điện từ. Điều này dẫn đến sự mất cân bằng giữa lực hút tĩnh điện của electron với hạt nhân và lực hướng tâm. Kết quả là electron bị gắn vào hạt nhân, chuyển động bị triệt tiêu.
- Không giải thích được phổ của nguyên tử - vạch ánh sáng chứa tất cả các màu sắc của cầu vồng. Theo mô hình của Rozofo, electron bức xạ năng lượng một cách liên tục nên

phổ của nó cũng phải có các vạch liên tục cách đều nhau. Thực tế cho thấy rằng, phổ của các nguyên tử không phải là những vạch liên tục cách đều nhau (hình 2.2).



Hình 2.2 Phổ của nguyên tử hydro

Mặt khác, các nguyên tố khác nhau có phổ nguyên tử hoàn toàn khác nhau.

2.3. MÔ HÌNH NGUYÊN TỬ CỦA BOHR

2.3.1. Thuyết Planck về lượng tử năng lượng

Năm 1900, khi quan sát hiện tượng hấp thụ và bức xạ ánh sáng của các vật đen tuyệt đối, Planck nhận thấy rằng ánh sáng tham gia từng phần nhỏ năng lượng vào các hiện tượng trên. Những phần nhỏ năng lượng này Planck gọi là các lượng tử năng lượng. Trên cơ sở của phát hiện này, Planck đã đưa ra giả thuyết: Năng lượng bức xạ được giải phóng hoặc hấp thụ dưới dạng những năng lượng gián đoạn gọi là các lượng tử năng lượng ϵ .

$$\epsilon = h\gamma = \frac{hc}{\lambda} \quad (2-1)$$

λ - bước sóng

γ - tần số bức xạ

h - hằng số Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s)

c - vận tốc ánh sáng (300.000 km/s).

* Mô hình cấu tạo nguyên tử của Bohr

Vận dụng thuyết lượng tử của Planck, Bohr đã đề nghị một mô hình cấu tạo nguyên tử trong đó các điện tử:

- Chuyển động trên những quỹ đạo xác định và khi quay trên các quỹ đạo năng lượng được bảo toàn (trạng thái dừng).

- Mỗi quỹ đạo ứng với một mức năng lượng được xác định bởi năng lượng của nguyên tử. Với nguyên tử hydro mức năng lượng của electron được tính theo công thức sau:

$$E_n = -13,6 \frac{1}{n^2} \text{ (eV) } \text{ trong đó : } n = 1,2,3... \quad (2-2)$$

- Quỹ đạo gần hạt nhân nguyên tử có năng lượng thấp, quỹ đạo xa có năng lượng cao. Khi electron chuyển từ quỹ đạo này sang quỹ đạo khác sẽ xảy ra sự hấp thụ hoặc giải phóng năng lượng:

$$e = h \gamma = E_n - E_{n'} \quad (2-3)$$

Ưu điểm mô hình nguyên tử của Bohr:

- Giải thích được phổ vạch của hydro và các nguyên tử tương tự hydro.
- Tính được bán kính của nguyên tử hydro (r_H).

Nhược điểm:

- Không giải thích được phổ của các nguyên tử phức tạp, có nhiều electron và ảnh hưởng của phổ dưới tác dụng của trường điện từ.
- Thuyết Bohr có tính chất độc đoán.

2.4. THUYẾT CƠ HỌC LƯỢNG TỬ VỀ CẤU TẠO NGUYÊN TỬ:

2.4.1. Tính chất sóng và hạt của ánh sáng:

Vào cuối thế kỷ thứ XIX đầu thế kỷ thứ XX, các nhà khoa học vật lý đã kết luận ánh sáng mang tính chất lưỡng tính:

- ánh sáng mang tính chất hạt: là tập hợp của các photon (hạt) có khối lượng m , được xác định bằng động năng: $e = mc^2$.
- ánh sáng mang tính chất sóng: thể hiện qua các hiện tượng nhiễu xạ, giao thoa với vận tốc truyền sóng: $c = \lambda \nu$

Mối quan hệ tính chất sóng hạt (quan hệ nhị nguyên) được biểu thị bằng biểu thức Einstein-Planck sau:

$$e = \frac{h \nu}{\lambda} \quad (2-4)$$

2.4.2. Tính chất sóng của các hạt vi mô:

Khi nghiên cứu tính chất chung về chuyển động của vật chất, Broglie nhận thấy rằng tính sóng - hạt không phải chỉ tồn tại duy nhất ở ánh sáng mà nó có ở bất kỳ một hạt nào khác. Trên cơ sở nhận định này, Broglie đã đưa ra giả thuyết: mọi vật chất chuyển động đều có thể coi như quá trình sóng đặc trưng bằng bước sóng λ được tính theo hệ thức De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2-5)$$

m – khối lượng của hạt

v - vận tốc chuyển động của vật chất

Tính chất sóng - hạt này có ở tất cả các hạt vi mô: electron, proton...

2.4.3. Nguyên lý bất định của Heisenberg:

Vì có tính sóng - hạt nên về nguyên tắc không thể xác định đồng thời chính xác cả tọa độ lẫn vận tốc chuyển động của hạt. Do đó không thể vẽ hoàn toàn chính xác quỹ đạo chuyển động của hạt. Điều này được thể hiện qua nguyên lý bất định của Heisenberg:

$$\Delta X \cdot \Delta V_X \geq \frac{h}{m} \quad (2-6)$$

trong đó: ΔX - sai số phép đo tọa độ

ΔV_X - sai số phép đo vận tốc

Vì bị giới hạn bởi $\geq h/m$ nên nếu ΔX càng nhỏ (phép đo tọa độ càng chính xác) thì ΔV_X càng lớn (phép đo vận tốc càng không chính xác).

2.4.4. Khái niệm về cơ học lượng tử:

2.4.4.1. Hàm sóng:

Vì chuyển động của electron có tính chất sóng nên cơ học lượng tử biểu diễn sự chuyển động của electron trong nguyên tử bằng hàm sóng

$\Psi(x,y,z,t)$ trong đó x, y, z là các giá trị tọa độ của điểm, t là thời gian. Về ý nghĩa vật lý của hàm sóng đến nay chưa được xác định nhưng đại lượng $\Psi^2 dV$ là xác suất tìm thấy hạt tại thời điểm t , trong yếu tố thể tích $dV = dx dy dz$ có tâm là $M(x,y,z)$.

Để diễn tả trạng thái tồn tại của electron trong nguyên tử người ta sử dụng mô hình đám mây điện tử. Đám mây điện tử thường được biểu diễn dưới dạng một bề mặt có giới hạn (xác suất tìm thấy điện tử trong giới hạn này là khoảng 90%). Khoảng không gian xung quanh hạt nhân nguyên tử mà ở đó xác suất tìm thấy điện tử là lớn nhất được gọi là orbital.

Việc tính xác suất tìm thấy điện tử tại một điểm ở trong nguyên tử hoặc phân tử và xác định năng lượng của nó là một vấn đề rất phức tạp. Vấn đề này có thể giải quyết bằng sự giúp đỡ của phương trình sóng Schrodinger.

2.4.4.2. Phương trình sóng Schrodinger:

Phương trình sóng Schrodinger (1926) biểu thị mối quan hệ giữa thế năng U của điện tử và năng lượng toàn phần E của nó:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \Psi = 0 \quad (2-7)$$

trong đó:
$$\nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$$

m - khối lượng của điện tử

h - hằng số Planck

Nghiệm của phương trình sóng Schrodinger là các hàm số $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots, \Psi_n$ tương ứng với các mức năng lượng $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$. Như vậy, từ nghiệm của phương trình sóng Schrodinger sẽ tính được lượng tử năng lượng của các hạt vi mô.

A_0 là nghiệm của phương trình Schrodinger.

$$A_0 = \Psi_1 \cdot \Psi_2 \dots \Psi_n$$

$$A_0 = \Psi_{(n,l,m)}$$

2.4.5. Orbital nguyên tử (AO). Các số lượng tử:

Orbital nguyên tử có thể viết dưới dạng các số nguyên được gọi là các số lượng tử:

n – số lượng tử chính

l – số lượng tử orbital (số lượng tử phụ).

m – số lượng tử từ.

Các số lượng tử này là những tham số trong các nghiệm của phương trình sóng Schrodinger.

2.4.5.1. Số lượng tử chính

Năng lượng E_n tương ứng với nghiệm Ψ_n của phương trình sóng Schrodinger của nguyên tử hydro có dạng:

$$E_n = - \frac{2\pi m e^4}{n^2 h^2} \quad (2-8)$$

trong đó m – khối lượng điện tử

e - điện tích của điện tử

n – số nguyên bất kỳ từ 1 đến ∞ được gọi là số lượng tử chính và được ký hiệu thành các lớp tương ứng:

Số lượng tử chính n : 1 2 3 4... ∞ .

Lớp: K L M N

Như vậy, số lượng tử chính n xác định năng lượng của các lớp điện tử. Trạng thái lượng tử của nguyên tử có mức năng lượng thấp nhất E_1 (tương ứng với lớp $n = 1$) được gọi là trạng thái cơ bản. Các trạng thái lượng tử của nguyên tử có mức năng lượng cao hơn $E_2, E_3, \dots$ được gọi là các trạng thái kích thích.

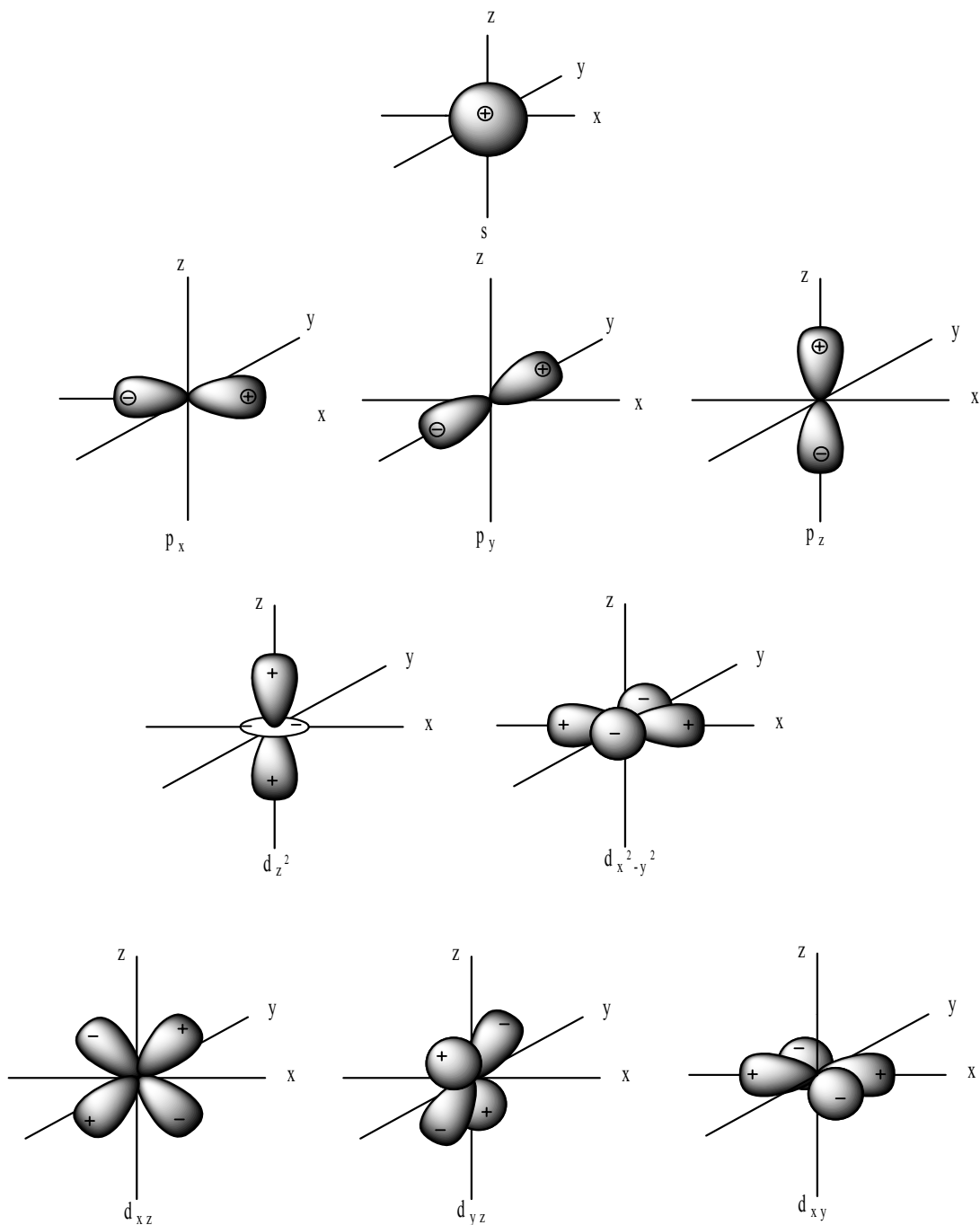
2.4.5.2. Số lượng tử orbital:

Số lượng tử orbital l (số lượng tử phụ) là tham số đặc trưng cho hình dạng của các orbital tức là hình dạng của các đám mây điện tử có giá trị:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1).$$

Số lượng tử orbital có ý nghĩa xác định độ lớn momen động lượng chuyển động
 $\rightarrow$
 $|M|$ của điện tử:

$$|\vec{M}| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (2-9)$$



Hình 2.3. Hình dạng các mây điện tử s, p và d

Số lượng tử orbital thường được ký hiệu bằng các chữ cái gọi là các phân lớp:

Số lượng tử orbital l: 0 1 2 3 4 5

Phân lớp: s p d f g h ...

Từ số lượng tử chính sẽ suy ra số lượng tử phụ và các phân lớp như sau: ứng với một giá trị của n sẽ có n giá trị của l .

Số lượng tử chính n	Số lượng tử phụ l	phân lớp
1	0	1s
2	0, 1	2s, 2p
3	0, 1, 2	3s, 3p, 3d
4	0, 1, 2, 3	4s, 4p, 4d, 4f

Như vậy, ở lớp K ($n = 1$) các điện tử chỉ có duy nhất một hình dạng mây điện tử s (dạng hình cầu);

Ở lớp L ($n = 2$) có hai hình dạng mây điện tử s (dạng hình cầu) và p (dạng quả tạ đôi);

ở lớp M ($n = 3$) có ba hình dạng mây điện tử ... và có hình dạng rất phức tạp (hình 2.3).

2.4.5.3. Số lượng tử từ :

Số lượng tử từ (m) là số lượng tử đặc trưng cho sự phân bố các orbital trong không gian. ứng với một giá trị của l có $(2l+1)$ giá trị của m . Nó có các giá trị:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$$

Số lượng tử từ xác định giá trị độ lớn hình chiếu của momen động lượng M_Z trên trục z :

$$M_Z = \frac{m h}{2\pi} \quad (2-10)$$

Từ số lượng tử phụ l sẽ suy ra m và số orbital (ô lượng tử) như sau:

Số lượng tử phụ l	Số lượng tử từ m	Số ô lượng tử
0	0	1
1	-1, 0, 1	3
2	-2, -1, 0, 1, 2	5
3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7

Trạng thái s có 1 ô lượng tử;

p – 3 ô lượng tử (p_x, p_y, p_z);

d – 5 ô lượng tử ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$);

f – 7 ô lượng tử...(hình 2.3).

2.4.5.4. Số lượng tử spin:

Khi nghiên cứu cấu tạo phổ của các nguyên tử người ta nhận thấy rằng ngoài những sự khác nhau về kích thước, hình dạng, hướng phân bố trong không gian các điện tử còn có một momen động lượng riêng spin (m_s), có giá trị bằng $-1/2$ và $+1/2$.

Như vậy, một điện tử trong nguyên tử được xác định bằng 4 số lượng tử: n , l , m , m_s . Các số lượng tử này đặc trưng cho năng lượng, thể tích, hình dạng và spin của điện tử. Khi nguyên tử thay đổi từ trạng thái lượng tử này sang trạng thái lượng tử khác thì giá trị của các số lượng tử cũng thay đổi và mây điện tử sẽ được sắp xếp lại.

2.4.6. Sự phân bố điện tử trong nguyên tử:

Sự phân bố điện tử trong nguyên tử tuân theo hai nguyên lý (nguyên lý Pauli, nguyên lý bền vững) và quy tắc Hun.

2.4.6.1. Nguyên lý Pauli:

Năm 1925, Pauli đã phát biểu nguyên lý: Trong một nguyên tử không thể có 2 điện tử có 4 số lượng tử hoàn toàn giống nhau.

Từ nguyên lý Pauli có thể dễ dàng nhận thấy rằng, trên một orbital chỉ có thể có 2 điện tử với số spin ($-1/2$) và ($+1/2$).

Như vậy, phân lớp s (có 1 orbital) chỉ có thể có tối đa 2 điện tử;

p (3 orbital) – 6 điện tử;

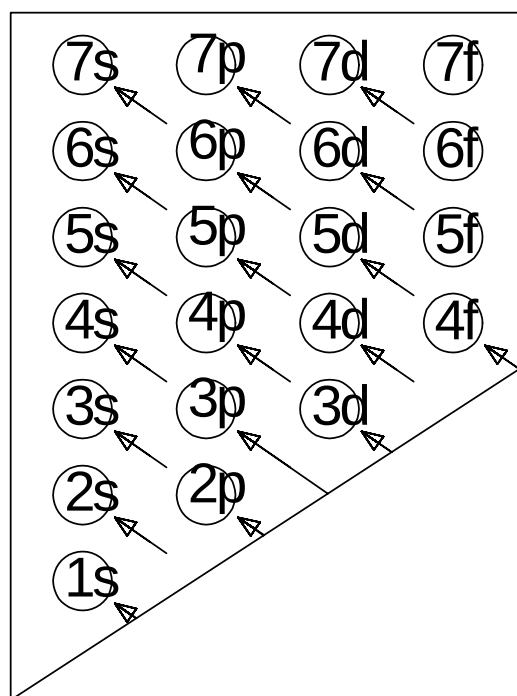
d (5 orbital) – 10 điện tử;

f (7 orbital) – 14 điện tử ...

2.4.6.2. Nguyên lý bền vững:

Trong nguyên tử các điện tử có xu hướng chiếm các ô lượng tử thuộc những phân lớp có mức năng lượng thấp nhất. Khi nguyên tử có mức năng lượng thấp nhất là nguyên tử đang nằm ở trạng thái bền nhất. Trạng thái này được gọi là trạng thái cơ bản.

Sự phân bố các điện tử theo năng lượng tuân theo quy tắc Klemperski (hình 2.4)

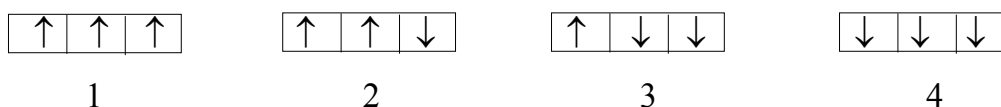


Hình 2.4. Quy tắc sắp xếp năng lượng Klexcopxki

2.4.6.3. Quy tắc Hun:

Thứ tự phân bố điện tử trong các phân lớp tuân theo quy tắc Hun: Trong một phân lớp các điện tử phân bố sao cho tổng giá trị spin là cực đại sao cho số điện tử tự do là nhiều nhất.

Ví dụ, ba điện tử của phân lớp np^3 có thể phân bố vào các orbital theo 4 phương án sau:



Theo quy tắc Hun, chỉ có phương án 1 là hợp lý.

2.4.6.4. Công thức điện tử:

Công thức điện tử được viết dưới hai dạng: cấu hình điện tử và cấu hình ô lượng tử.

* Cấu hình điện tử

Dạng công thức này được viết theo thứ tự sau:

- Viết số chỉ số lượng tử chính tương ứng với mức năng lượng của điện tử
- Viết chữ chỉ phân lớp: s, p, d, f, ...
- Viết chỉ số tương ứng với tổng số điện tử có trên các phân lớp đó.

Ví dụ: $3s^2$ tức là trên lớp M ($n = 3$) ở phân lớp s ($l = 0$) có 2 điện tử (phân lớp này đã được làm đầy).

$4d^3$ tức là trên lớp N ($n = 4$) ở phân lớp d ($l = 2$) có 3 điện tử (phân lớp này chưa được làm đầy vì số điện tử bảo hoà của phân lớp này là 10 điện tử).

* Cấu hình ô lượng tử

Dạng công thức này được viết như sau:

- Mỗi ô lượng tử được biểu diễn bằng một hình vuông
- Mỗi điện tử được biểu diễn bằng một mũi tên với $m_s = +1/2$ (↑) hoặc $m_s = -1/2$ (↓).

Ví dụ: Nguyên tử H ($Z = 1$):

Cấu hình điện tử: $1s^1$

Cấu hình ô lượng tử:

-

Nguyên tử Cl ($Z = 17$):

Cấu hình điện tử: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Cấu hình ô lượng tử:

$3s^2$	$3p^5$	$3d$														
<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;">↑↓</td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;">↑↓</td></tr></table>	↑↓	↑↓	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;">↑↓</td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;">↑↓</td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;">↑</td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;"> </td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;"> </td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;"> </td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;"> </td></tr></table>	↑↓	↑↓	↑					<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;"> </td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;"> </td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;"> </td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;"> </td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;"> </td></tr></table>					
↑↓																
↑↓																
↑↓																
↑↓																
↑																
$2s^2$	$2p^6$															
<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;">↑↓</td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;">↑↓</td></tr></table>	↑↓	↑↓	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;">↑↓</td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;">↑↓</td></tr></table> <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;">↑↓</td></tr></table>	↑↓	↑↓	↑↓										
↑↓																
↑↓																
↑↓																
↑↓																
↑↓																
$1s^2$																
<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="text-align: center;">↑↓</td></tr></table>	↑↓															
↑↓																

Chương 3

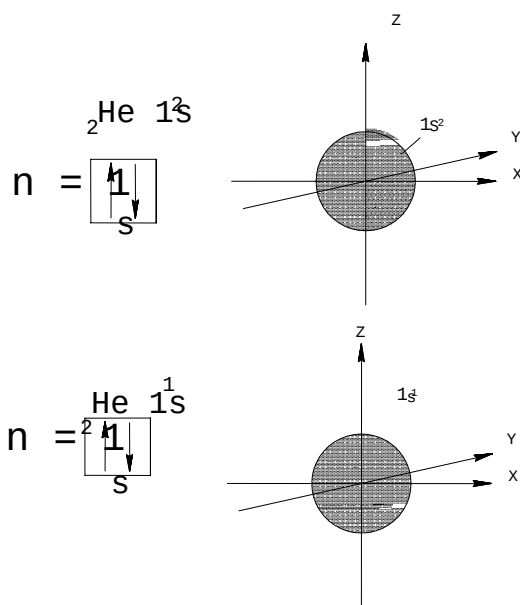
SỰ BIẾN THIÊN TUẦN HOÀN CẤU TẠO NGUYÊN TỬ BẢNG HỆ THỐNG TUẦN HOÀN MENDELEEV

3.1. SỰ BIẾN THIÊN

Cấu tạo nguyên tử của các nguyên tố hoá học biến thiên tuần hoàn theo quy luật: Cứ sau sự sắp xếp một lớp điện tử thì lại bắt đầu hình thành một lớp điện tử mới, tức là sự hình thành đó xảy ra có tính chu kỳ.

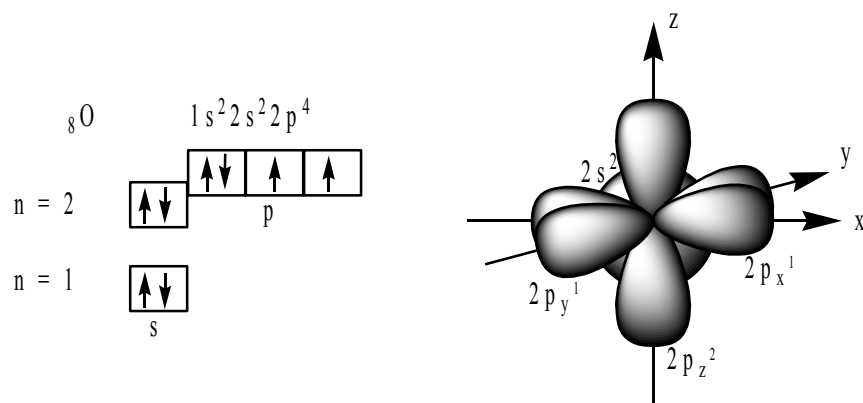
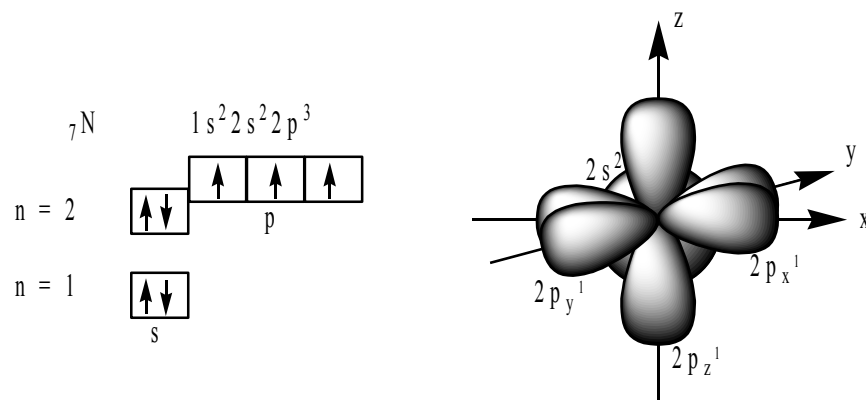
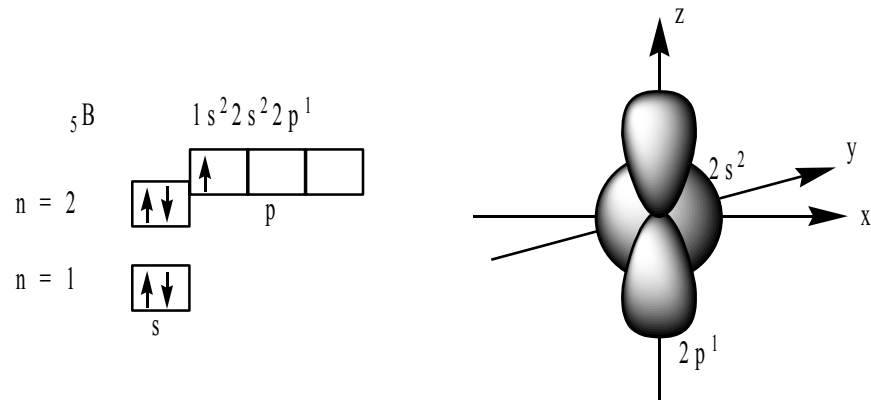
3.1.1. Chu kỳ 1.

Theo công thức tính số điện tử của mỗi lớp $N = n^2$, chu kỳ 1 ($n = 1$) có 2 nguyên tố hydro và heli:



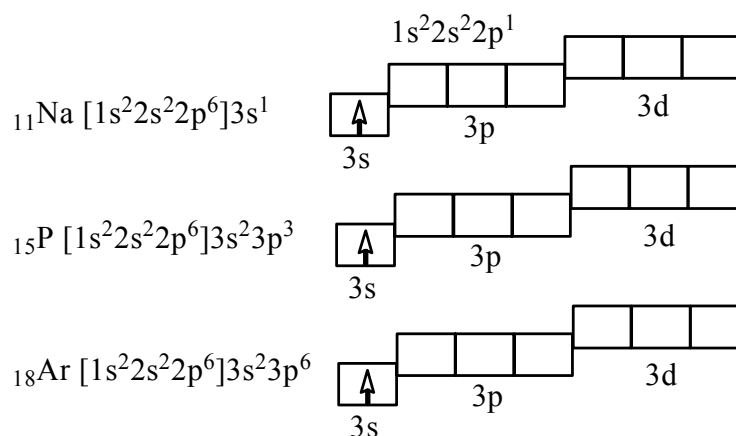
3.1.2. Chu kỳ 2.

Ở chu kỳ này đang xảy ra sự phân bố điện tử của lớp L ($n = 2$). Do vậy, chu kỳ này có 8 nguyên tố (từ Li đến Ne) với các phân lớp 2s và 2p. Dưới đây là công thức điện tử và hình dạng orbital của một số nguyên tố:



3.1.3. Chu kỳ 3:

ở chu kỳ 3 đang xảy ra sự phân bố điện tử của lớp M ($n = 3$) gồm 8 nguyên tố (từ Na đến Ar) với 3 phân lớp 3s, 3p và 3d:

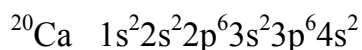
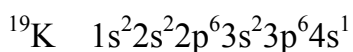


Khác với chu kỳ 2, phân lớp 3d của chu kỳ này hoàn toàn không có điện tử.

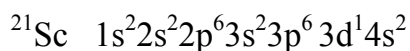
3.1.4. Chu kỳ 4

Ở chu kỳ 4 đang xảy ra sự phân bố điện tử của lớp N ($n = 4$) gồm 18 nguyên tố (từ $Z = 19$ đến $Z = 36$). Những chu kỳ có từ 18 nguyên tố trở lên được gọi là chu kỳ lớn.

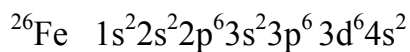
Ở 2 nguyên tố đầu của chu kỳ này đang xảy ra sự sắp xếp điện tử vào phân lớp 4s, trong khi đó phân lớp 3d còn hoàn toàn chưa có điện tử:



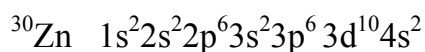
Từ nguyên tố $Z = 21$ (Sc - Scandi) bắt đầu phân bố điện tử trên phân lớp 3d cho đến $Z = 30$ (Zn - Kẽm):



.....



.....



Từ nguyên tố $Z = 31$ (Ga - Gali) bắt đầu phân bố điện tử trên phân lớp 4p cho đến $Z = 36$ (Kr - Krypton).

Các nguyên tố từ Sc đến Zn gọi là nguyên tố chuyển tiếp. Nguyên tố chuyển tiếp là những nguyên tố mà ở đó xảy ra sự phân bố điện tử ở phân lớp d hoặc f nằm bên trong

một hoặc nhiều phân lớp bên ngoài đã được làm đầy (bão hoà). Các nguyên tố chuyển tiếp được chia thành 3 nhóm:

1. Nhóm cơ bản hay còn gọi là nhóm d gồm có 3 dãy với mỗi dãy 10 nguyên tố:

- Dãy 3d: ^{21}Sc (Scandi) $\rightarrow$ ^{30}Zn (Kẽm)
- Dãy 4d: ^{39}Y (Ytri) $\rightarrow$ ^{48}Cd (Cadimi)
- Dãy 5d: ^{57}La (Lantan) $\rightarrow$ ^{80}Hg (Thủy ngân)

2. Nhóm Lantanoid gồm 14 nguyên tố 4f: ^{59}Ce (Ceri) $\rightarrow$ ^{71}Lu (Luteci)

3. Nhóm Actinoid gồm 14 nguyên tố 5f: ^{90}Th (Thori) $\rightarrow$ ^{103}Lr (Lorenxi)

3.1.5. Chu kỳ 5.

Chu kỳ 5 gồm có 32 nguyên tố. Sự phân bố điện tử ở các lớp và phân lớp của chu kỳ này xảy ra tương tự như chu kỳ 4: hai nguyên tố đầu (^{37}Rb - Rubidi, ^{38}Sr - Stronti) điện tử phân bố trên 5s; sáu nguyên tố cuối (^{49}In - Indi $\rightarrow$ ^{54}Xe - Xenon) trên 5p. Giữa các nguyên tố s và p này các nguyên tố chuyển tiếp dãy 4d: ^{39}Y (Ytri) $\rightarrow$ ^{48}Cd (Cadimi).

3.1.6. Chu kỳ 6.

Chu kỳ này gồm có 32 nguyên tố. Sự phân bố điện tử ở các lớp và phân lớp của chu kỳ này bắt đầu từ phân lớp 6s của hai nguyên tố (^{55}Cs - Cesi, ^{56}Ba - Bari), tiếp theo 10 nguyên tố dãy 5d (^{57}La - Lantan $\rightarrow$ ^{80}Hg - Thủy ngân), 14 nguyên tố nhóm Lantanoid 4f: (^{59}Ce - Ceri $\rightarrow$ ^{71}Lu - Luteci) và cuối cùng là sáu nguyên tố của phân lớp 6p (^{81}Tl - Thallium $\rightarrow$ ^{86}Rn - Radon).

3.1.7. Chu kỳ 7.

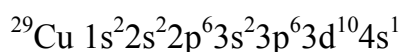
Chu kỳ 7 được bắt đầu bằng hai nguyên tố s (^{88}Fr - Franci, ^{89}Ra - Radium), tiếp theo nguyên tố d (^{89}Ac - Actini), 14 nguyên tố f nhóm Actinoid (^{90}Th - Thori $\rightarrow$ ^{103}Lr - Lorenxi), sau đó lại trở về các nguyên tố d (^{104}Rf - Rutherfordi, ^{105}Db - Dubni, ^{106}Sg - Seaborgi). Chu kỳ này đến nay vẫn còn chưa hoàn thành.

3.1.8. Nhận xét

Qua sự phân bố điện tử trên các lớp và phân lớp trong nguyên tử của các nguyên tố có thể rút ra một số nhận xét sau:

- Sự hình thành vỏ điện tử của các nguyên tố có tính chất tuần hoàn: cứ sau một dãy nguyên tố lại bắt đầu hình thành một lớp điện tử mới. Dãy nguyên tố trong đó đang xảy ra sự hình thành một lớp điện tử mới được gọi là chu kỳ. Sự phân bố điện tử của chu kỳ n được bắt đầu từ nguyên tố đầu tiên trên phân lớp ns và kết thúc ở nguyên tố cuối cùng với phân lớp bão hoà np.
- Sự sắp xếp điện tử trong nguyên tử của các nguyên tố nhìn chung tuân theo quy tắc năng lượng Klexcopxki nhưng có một số trường hợp ngoại lệ.

Ví dụ, trong nguyên tử ^{29}Cu , thay vì phân bố điện tử vào phân lớp 3d, 4s là $(3d^9 4s^2)$ thì lại phân bố $3d^{10} 4s^1$:



Sự sắp xếp có tính ngoại lệ này xảy ra tương tự ở ^{24}Cr , ^{42}Mo , ^{47}Ag , ^{79}Au ...

3.2. BẢNG HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC MENDELEEP

3.2.1. Định luật tuần hoàn Mendeleep và nguyên tắc sắp xếp:

* Định luật:

Tính chất của các nguyên tố và tính chất của các đơn chất, hợp chất của các nguyên tố phụ thuộc tuần hoàn vào điện tích hạt nhân.

* Nguyên tắc sắp xếp:

Mendeleep đã sắp xếp bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học theo 3 nguyên tắc sau:

- Các nguyên tố được xếp theo chiều tăng của điện tích hạt nhân Z
- Các nguyên tố thuộc cùng một chu kỳ được xếp theo hàng ngang
- Các nguyên tố có tính chất giống nhau được xếp theo hàng dọc (nhóm)

Ngày nay, dưới ánh sáng của thuyết cơ học lượng tử có thể rút ra một số nhận xét về sự sắp xếp các nguyên tố hoá học của bảng tuần hoàn Mendeleep như sau:

Điện tích hạt nhân nguyên tử Z là đặc tính cơ bản nhất xác định bản chất của nguyên tố.

Số chỉ giá trị điện tích hạt nhân trùng với số thứ tự của nguyên tố trong bảng tuần hoàn Mendeleev.

Điện tích hạt nhân chính bằng tổng số hạt proton của nguyên tử. Khi số lượng hạt proton thay đổi thì tính chất của nguyên tử cũng thay đổi, số thứ tự của nguyên tử thay đổi.

Số điện tử trong một nguyên tử trung hoà điện tích bằng số điện tích hạt nhân (số thứ tự Z). Thay đổi số điện tử không làm thay đổi giá trị Z (không làm thay đổi bản chất nguyên tố), nhưng làm thay đổi trạng thái điện tích của nguyên tử.

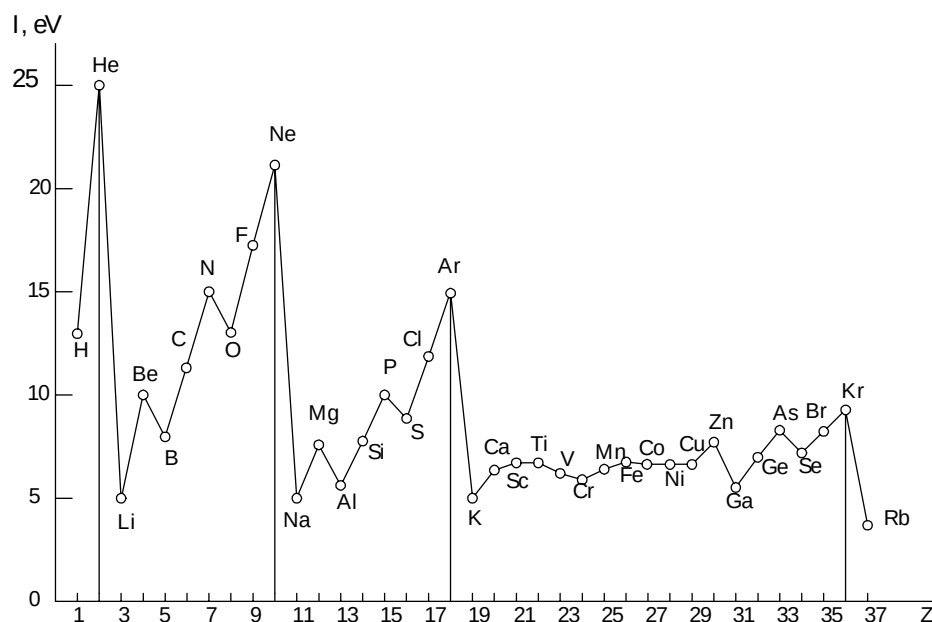
Tính chất hoá học, vật lý của nguyên tử không phải được xác định bởi số lượng điện tử trong nguyên tử mà bởi cấu hình lớp vỏ của các điện tử.

Số chu kỳ mà nguyên tố đó được sắp xếp chính bằng số lớp điện tử của nguyên tố đó (trừ paladi).

Số nhóm mà nguyên tố đó được sắp xếp chính bằng hoá trị cao nhất của nguyên tố đó. Các nguyên tố s và p là những nguyên tố thuộc nhóm chính (nhóm A), các nguyên tố d và f thuộc nguyên tố nhóm phụ (nhóm B).

3.2.2. Sự biến thiên tuần hoàn tính chất của các nguyên tố:

3.2.2.1. Năng lượng ion hoá



Hình 3.1. Sự phụ thuộc I vào số thứ tự Z

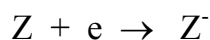
Năng lượng ion hoá I là năng lượng cần thiết để tách một điện tử ra khỏi nguyên tử nằm ở trạng thái cơ bản:



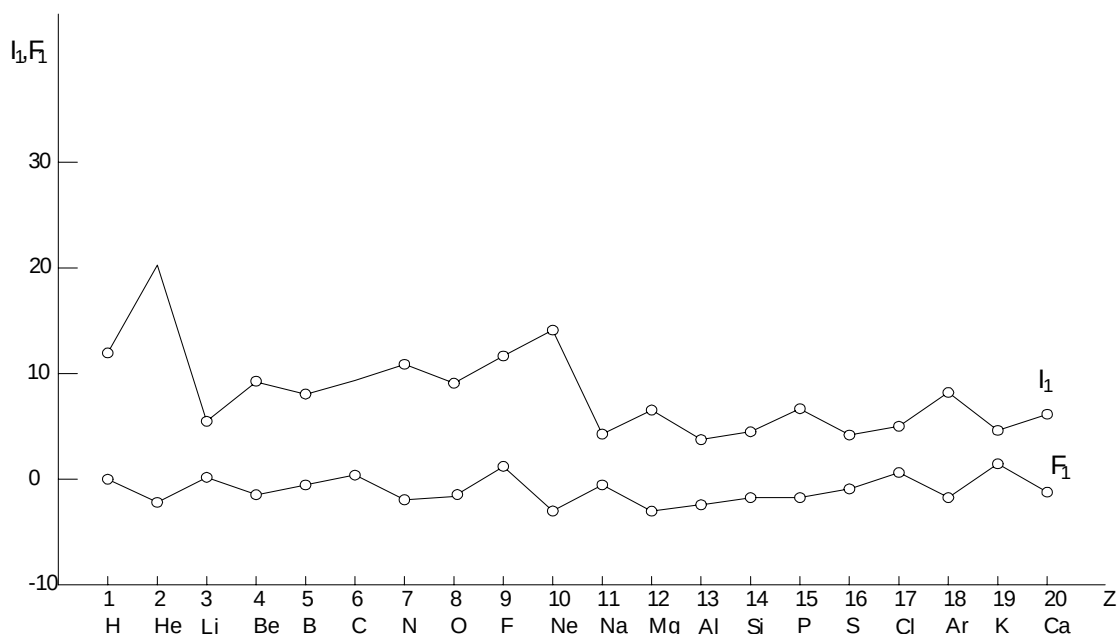
Năng lượng ion hoá có giá trị dương. Đối với nguyên tử có nhiều điện tử, năng lượng ion hoá lần lượt có các giá trị $I_1, I_2, I_3, \dots$ tương ứng với điện tử thứ nhất, thứ hai, thứ ba ... trong đó $I_1 < I_2 < I_3 \dots$. Năng lượng ion hoá biến đổi có tính chu kỳ và nhìn chung theo quy luật: các nguyên tố đầu chu kỳ có năng lượng ion hoá thấp, cuối chu kỳ có năng lượng cao (hình 3.1).

3.2.2.2. Ái lực với điện tử

ái lực với điện tử e là năng lượng toả ra hay thu vào khi một nguyên tử nhận một electron.



ái lực với điện tử có giá trị bằng năng lượng ion hoá nhưng khác dấu (dấu âm). ái lực với điện tử biến đổi có tính chất tuần hoàn. Sự tuần hoàn đó phụ thuộc vào cấu hình điện tử của nguyên tử - số thứ tự Z (hình 3.2).



Hình 3.2. Sự biến đổi tuần hoàn I và E theo Z

3.2.2.3. Độ âm điện

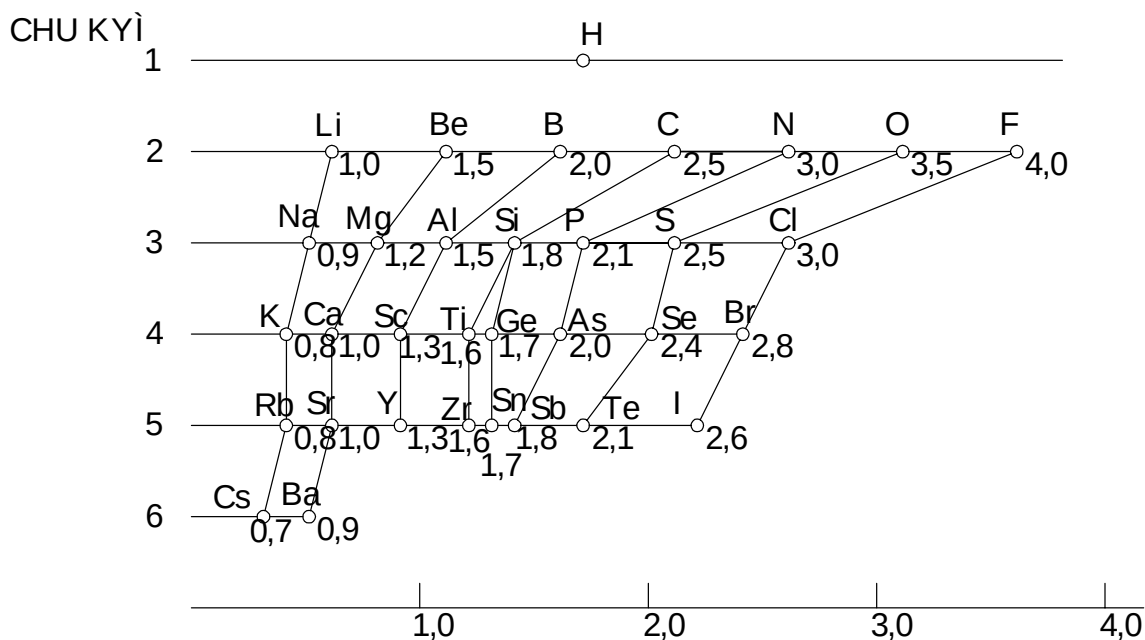
Độ âm điện là khả năng hút điện tử về phía mình của một nguyên tử này so với nguyên tử khác trong một phân tử. Theo Mallikel, độ âm điện χ có thể được xác định theo công thức sau:

$$\chi = \frac{1}{2} (I + E)$$

trong đó - I là năng lượng ion hoá thứ nhất

- E ái lực với điện tử

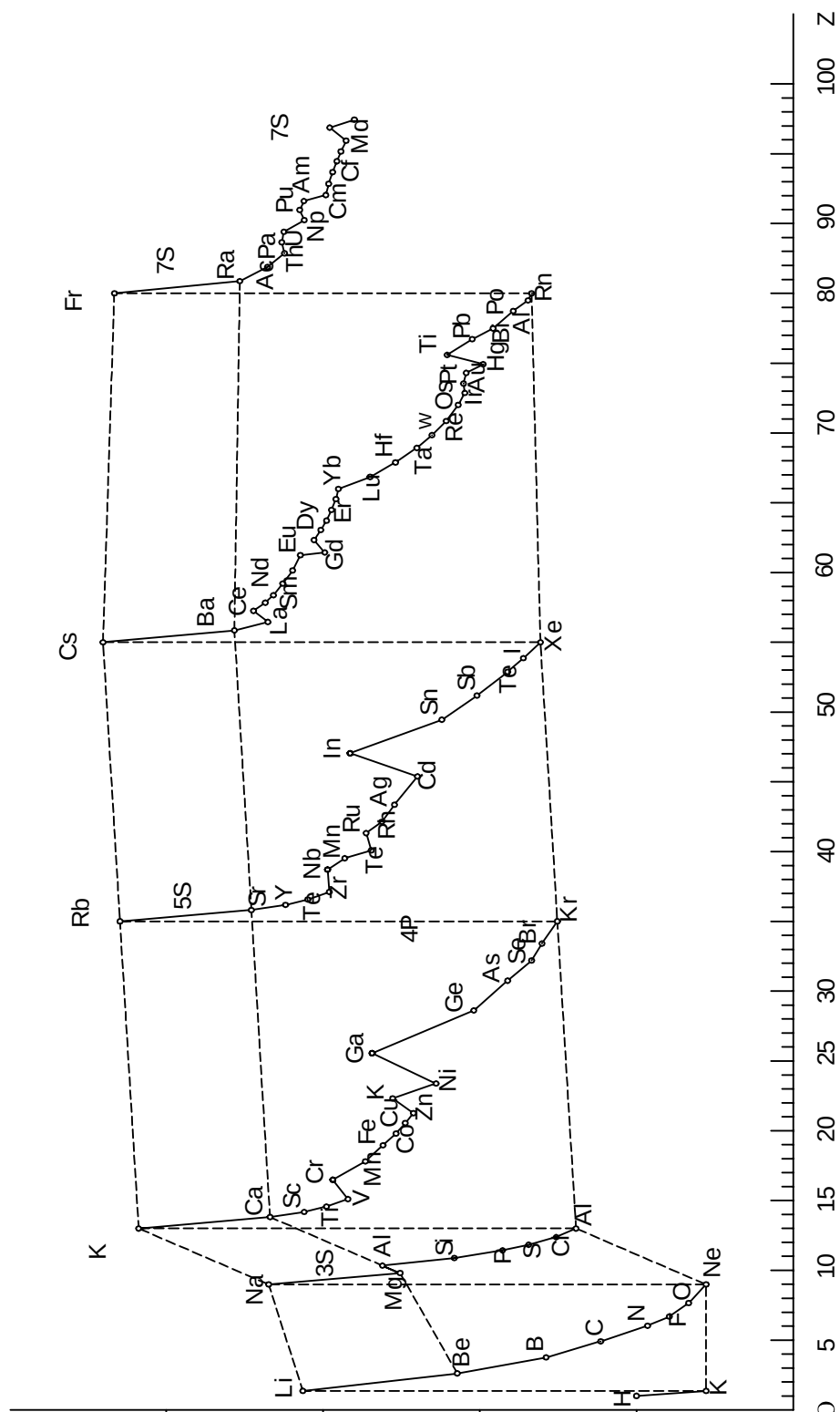
Hiện tại có khá nhiều thang đo độ âm điện khác nhau (khoảng 20 thang đo) nhưng thang đo theo Flo ($\chi = 4$) thường hay được sử dụng. Sự biến đổi độ âm điện của các nguyên tố theo thang đo này (độ âm điện theo Pauling) được trình bày trên hình 3.3.



Hình 3.3. Sự biến đổi độ âm điện theo Pauling

Độ âm điện của các nguyên tố tăng từ trái sang phải theo chu kỳ và nhìn chung tăng từ dưới lên trên theo phân nhóm. Các nguyên tố s của nhóm I có độ âm điện nhỏ nhất, các nguyên tố p của nhóm VII có độ âm điện lớn nhất.

3.2.2.4. Bán kính nguyên tử và bán kính ion:

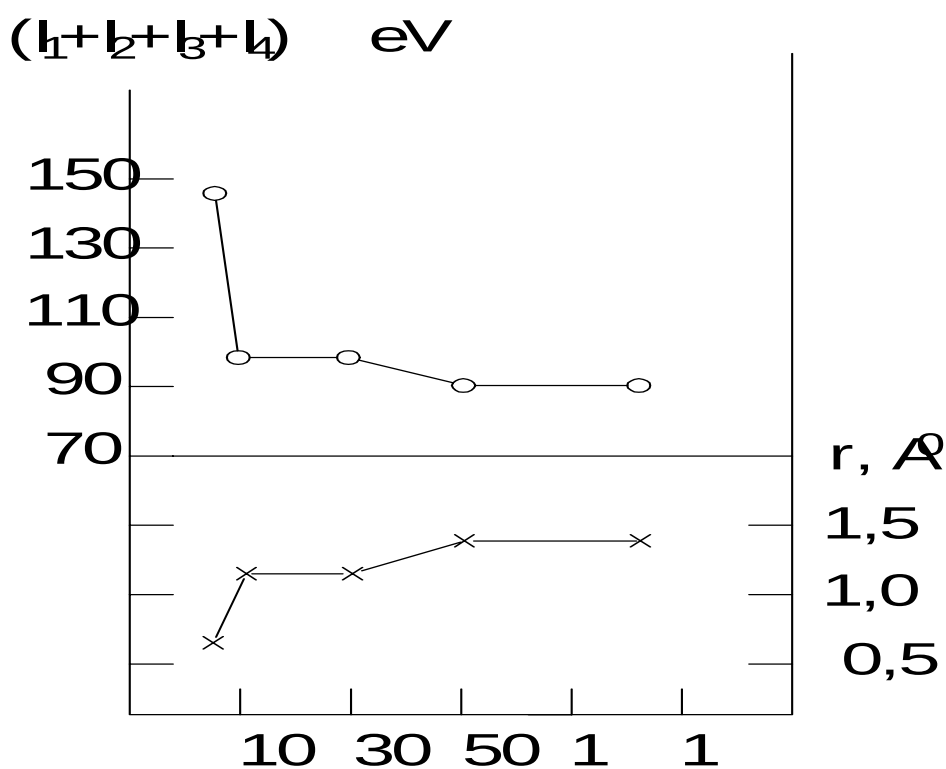


Hình 3.4. Sự thay đổi bán kính nguyên tử theo Z

Sự thay đổi bán kính nguyên tử và bán kính ion (r_Z) của các nguyên tố theo số thứ tự Z có tính chất tuần hoàn (hình 3.4): tăng từ trên xuống dưới theo phân nhóm và giảm từ trái sang phải theo chu kỳ.

3.2.2.5. Tuần hoàn thứ cấp và tuần hoàn nội chu kỳ:

Sự biến đổi các tính chất (năng lượng ion hoá, bán kính nguyên tử...) của các nguyên tố theo phân nhóm xảy ra không đều đặn (hình 3.5). Sự biến đổi này được gọi là tuần hoàn thứ cấp.



Hình 3.5. Sự biến đổi I và r_Z của các nguyên tử nhóm IV theo Z

Tuần hoàn nội chu kỳ là sự biến thiên tính chất một cách đều đặn ở các nguyên tố p , d , f do quá trình sắp xếp điện tử vào các phân lớp này xảy ra theo hai giai đoạn (quy tắc Hun). Ví dụ, tuần hoàn của các nguyên tố thuộc họ Lantanôit

Chương 4

LIÊN KẾT HOÁ HỌC

4.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN CỦA LIÊN KẾT HOÁ HỌC

Liên kết hoá học là một nhiệm vụ rất quan trọng của hoá học vì rằng, nếu không biết được bản chất của sự tương tác giữa các nguyên tử lẫn nhau trong phân tử thì không thể hiểu được nguyên nhân tạo thành vô số hợp chất khác nhau, thành phần, cấu tạo, khả năng phản ứng... của chúng. Bản chất của sự tạo thành liên kết giữa các nguyên tử chính là lực hút tĩnh điện giữa hạt nhân nguyên tử và electron. Lực hút tĩnh điện này phụ thuộc vào mật độ electron. Phụ thuộc vào sự phân bố mật độ electron trong hợp chất người ta phân thành 3 loại liên kết trong hoá học: liên kết ion, liên kết cộng hoá trị và liên kết kim loại. Sự phân bố mật độ điện tử có thể xác định được qua giá trị độ âm điện của các nguyên tố:

- Nếu độ âm điện của 2 nguyên tử tham gia tạo liên kết khác nhau lớn ($D_c \geq 2$) thì liên kết đó là liên kết ion.
- Nếu độ âm điện của 2 nguyên tử tham gia tạo liên kết $0 \leq D_c < 2$ thì liên kết đó là liên kết cộng hoá trị (cộng hoá trị không phân cực $D_c = 0$; cộng hoá trị phân cực $0 < D_c < 2$).

4.1.1. Các thông số cơ bản của phân tử:

Cấu tạo phân tử của hợp chất có thể được xác định qua việc nghiên cứu tính chất hoá học, vật lý của nó. Ngoài ra, bằng phương pháp phân tích vật lý người ta xác định các thông số cơ bản của phân tử: độ dài liên kết, góc hoá trị và cấu hình hình học phân tử.

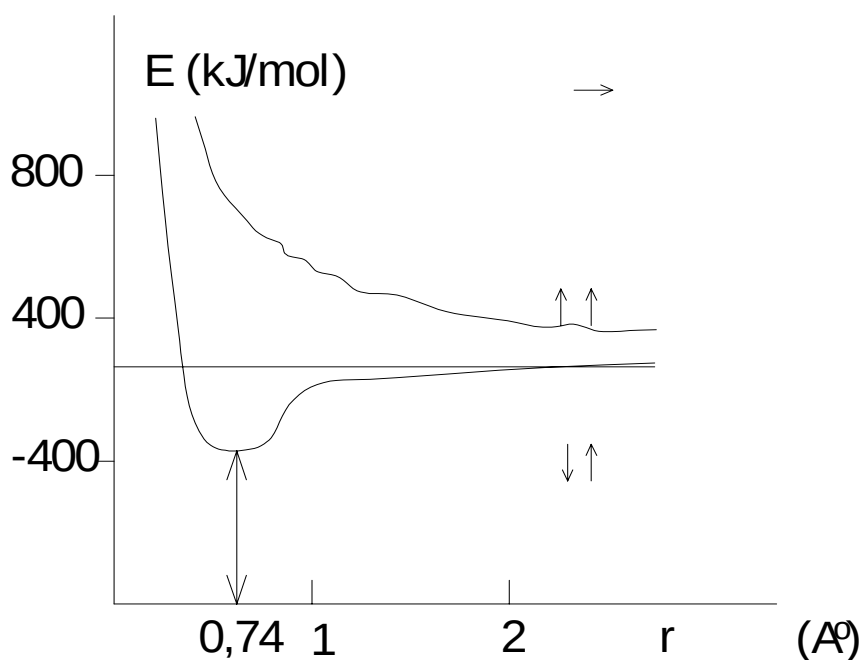
- Độ dài liên kết là khoảng cách giữa hai tâm hạt nhân của hai nguyên tử liên kết hoá học với nhau. Ví dụ : độ dài liên kết giữa nguyên tử hydro và ôxi trong phân tử H_2O là $0,92 \text{ \AA}$.
- Góc hoá trị là góc tạo bởi đường thẳng tưởng tượng đi qua tâm các nguyên tử liên kết hoá học với nhau. Ví dụ, góc liên kết hoá trị của phân tử nước H_2O là $104,5^\circ$.
- Năng lượng liên kết là đặc tính quan trọng của liên kết hoá học, xác định độ bền của liên kết. Về giá trị, năng lượng liên kết được tính bằng năng lượng giải phóng khi phá vỡ một liên kết.

Năng lượng liên kết của phân tử có hai nguyên tử chính bằng năng lượng phân ly của phân tử đó thành nguyên tử. Năng lượng liên kết của liên kết A-B trong phân tử AB_n là giá trị trung bình E_{A-B} :

$$E_{AB} = \frac{E_{AB_n}}{n} \quad (4 - 1)$$

4.1.2. Giải đồ thế năng của phân tử:

Liên kết hoá học chỉ có thể tạo thành trong trường hợp nếu số lượng các nguyên tử tham gia liên kết với nhau (≥ 2). Sự tạo thành liên kết làm cho năng lượng của hệ (động năng và thế năng) giảm xuống – hệ bền hơn. Xem xét sự thay đổi thế năng của hệ và khoảng cách giữa các nguyên tử tham gia liên kết có thể dự đoán được cấu tạo của phân tử. Sự thay đổi thế năng của hệ gồm hai nguyên tử hydro được trình bày trên hình 4.1.



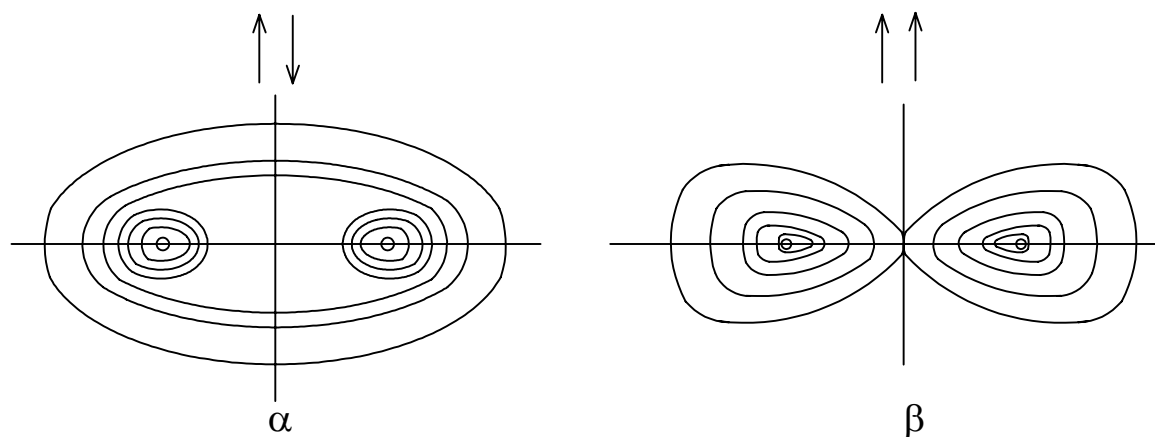
Hình 4.1. Sự phụ thuộc thế năng E vào khoảng cách r giữa 2 nguyên tử hydro

Sự tạo thành phân tử hydro có thể giải thích dựa trên cơ sở giản đồ biến đổi thế năng hình 4.1. Khi 2 nguyên tử hydro tiến lại gần nhau thì giữa chúng sẽ xuất hiện 2 loại lực:

1. Lực hút giữa hạt nhân nguyên tử này với điện tử của nguyên tử kia
2. Lực đẩy giữa hai hạt nhân và giữa hai điện tử của 2 nguyên tử với nhau

Ở giai đoạn đầu lực hút chiếm ưu thế, giai đoạn cuối lực đẩy lại chiếm ưu thế và kết quả tại một khoảng cách nhất định thế năng sẽ có giá trị cực tiểu (phân tử ở trạng thái bền nhất). Khoảng cách này chính là độ dài liên kết (đối với hydro là $0,74 \text{ \AA}$) của phân tử. Tuy nhiên quá trình thay đổi này chỉ xảy ra giữa hai electron có spin đối nhau. Đối với trường hợp hai electron có spin song song với nhau thì khi nguyên tử xích lại gần nhau giữa chúng chỉ xuất hiện lực đẩy – phân tử sẽ không được tạo thành.

Sự tạo thành phân tử hydro được giải thích bằng sự xen phủ mây electron của các nguyên tử với nhau. Tại vị trí xen phủ, mật độ electron là lớn nhất, lực hút giữa các hạt nhân với điện tử tăng lên (hình 4.2).



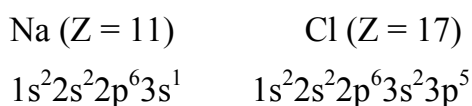
Hình 4.2. Sự phân bố điện tử trong phân tử H_2

4.2. LIÊN KẾT ION

4.2.1. Sự hình thành liên kết ion

Liên kết ion là loại liên kết đặc trưng giữa các nguyên tố có độ âm điện khác nhau lớn ($\Delta \geq 2$). Loại liên kết này thường được tạo thành bởi tác dụng của các kim loại kiềm với các nguyên tố halogen.

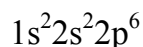
Ví dụ sự tạo thành phân tử NaCl từ nguyên tử Na và Cl:



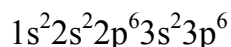
Tổng điện tích trong nguyên tử của 2 nguyên tử này ở trạng thái cơ bản bằng không.

Khi hai nguyên tử này tác dụng với nhau, các phân lớp $3s^23p^5$ của clo có số điện tử gần bão hoà (bộ bát tử của Ar) nên nó kéo điện tử $3s^1$ của nguyên tử natri về phía mình tạo thành anion Cl^- . Nguyên tử natri cho đi một điện tử trở thành cation Na^+ có cấu hình điện tử của Ne:

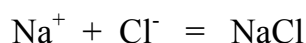
Cation Na^+



Anion Cl^-



Các ion Na^+ và Cl^- liên kết với nhau bởi lực hút tĩnh điện tạo thành phân tử NaCl.



Sự ion hoá để tạo thành cation và anion của các nguyên tố tuân theo quy luật:

- Xu hướng tạo thành cation càng tăng khi nguyên tố càng ở về phía bên trái và phía dưới của bảng tuần hoàn.
- Xu hướng tạo thành anion càng tăng khi nguyên tố càng ở về phía bên phải và phía trên của bảng tuần hoàn.

4.2.2. Đặc điểm của liên kết ion:

- Các hợp chất tạo thành bằng liên kết ion ở trạng thái rắn tồn tại dưới dạng tinh thể trong đó các cation và anion được phân bố một cách đều đặn (ví dụ, mạng tinh thể khối hình lập phương của NaCl).
- Có nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi cao hơn so với các hợp chất liên kết cộng hoá trị.
- Dạng nóng chảy của các hợp chất liên kết ion có tính dẫn điện.
- Có xu hướng hoà tan tốt trong các dung môi phân cực (ví dụ H_2O).
- Không bền, không có tính bảo hoà và không có tính định hướng.

4.3. LIÊN KẾT CỘNG HOÁ TRỊ

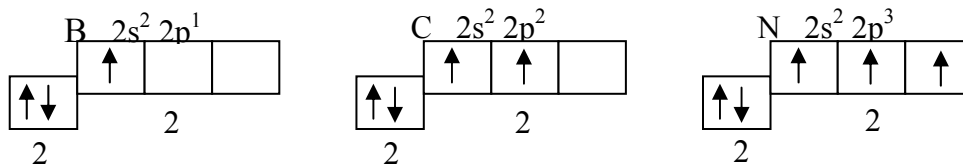
Như đã nói ở trên, không thể giải chính xác phương trình Shrodinger cho hệ thống nguyên tử trong các phân tử. Vì vậy để tìm quy luật phân bố điện tử trong phân tử người ta dùng một số phương pháp gần đúng. Hai phương pháp thường được sử dụng nhất là phương pháp liên kết hoá trị và phương pháp orbital phân tử.

4.3.1. Phương pháp liên kết hoá trị (VB).

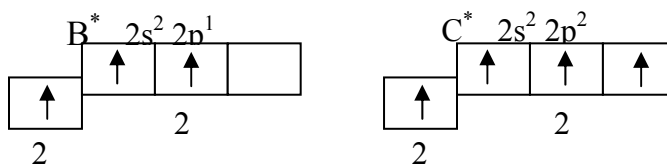
Cơ sở của phương pháp cộng hoá trị xuất phát từ quan điểm: hai nguyên tử trong phân tử liên kết với nhau bằng sự góp chung của một hoặc nhiều cặp electron với nhau. Phương pháp cộng hoá trị được đặc trưng các đặc tính: tính bảo hoà, tính định hướng và tính phân cực. Các quan điểm về liên kết cộng hoá trị được thể hiện dưới ba tiên đề cơ bản sau:

1. Liên kết cộng hoá trị được hình thành do sự ghép chung của hai điện tử có spin đối nhau của hai nguyên tử tham gia liên kết.
2. Mức độ xen phủ giữa hai mây điện tử càng lớn, liên kết đó càng bền.
3. Liên kết cộng hoá trị được phân bố theo phương có khả năng xen phủ cực đại.

4.3.1.1. Tính bảo hoà



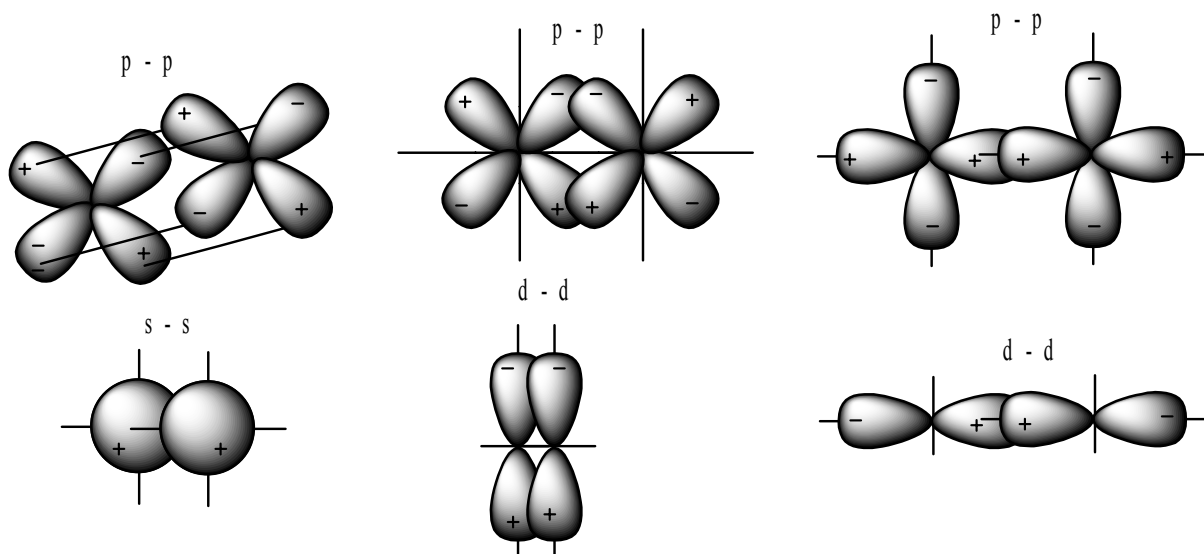
ở trạng thái kích thích: Bo có hoá trị 3, cacbon hoá trị 4:



Tính bảo hoà trong liên kết cộng hoá trị được quyết định bởi số điện tử độc thân của orbital nguyên tử. Trong nguyên tử các electron độc thân tồn tại dưới hai trạng thái: cơ bản và kích thích. Ví dụ: ở trạng thái cơ bản, bo có hoá trị 1, cacbon có hoá trị 2 và nitơ có hoá trị 3:

4.3.1.2. Tính định hướng

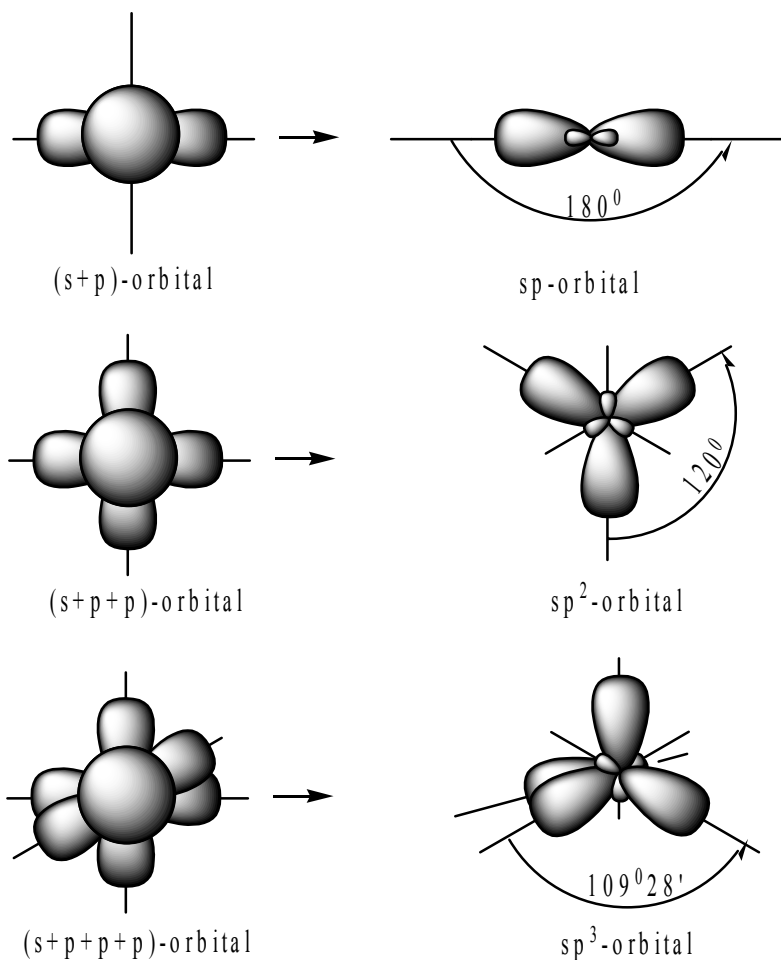
Vì mây điện tử có hình dạng khác nhau nên sự xen phủ của chúng với nhau để tạo thành liên sẽ xảy ra theo hướng xen phủ cực đại. Tùy thuộc vào phương pháp xen phủ và tính đối xứng các liên kết cộng hoá trị được chia thành: liên kết s và p (hình 4.3)



Hình 4.3. Sự xen phủ tạo thành các liên kết s, p và d

4.3.1.3. Thuyết lai hoá

Thông thường các orbital nguyên tử tham gia tạo liên kết cộng hoá trị có năng lượng khác nhau. Ví dụ, nguyên tử Be sử dụng 2 phân lớp $2s^1 2p^1$, nguyên tử B ($2s^1 2p^2$), nguyên tử C ($2s^1 2p^3$) nhưng để tạo liên kết, các phân lớp này tổ hợp lại trên cùng một mức năng lượng và cùng yếu tố đối xứng. Sự tổ hợp các trạng thái electron ban đầu không giống nhau thành các trạng thái giống nhau trong liên kết cộng hoá trị được gọi là sự lai hoá. Như vậy, khi lai hoá các nguyên tử đã thay đổi hình dạng và năng lượng orbital điện tử để tạo thành những orbital mới có hình dạng và năng lượng như nhau gọi là orbital lai hoá.(hình 4.4)



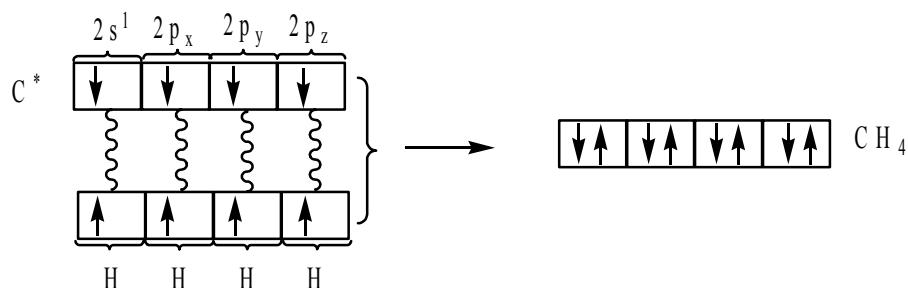
Hình 4.4. Hình dạng orbital lai hoá sp , sp^2 , sp^3

Hình dạng orbital sp trên hình 4.4 cho thấy mật độ điện tử phân bố về một phía lớn hơn phía bên kia. Kết quả là sự xen phủ của phía có mật độ điện tử lớn sẽ tạo ra liên kết bền hơn so với sự xen phủ của s và p riêng biệt.

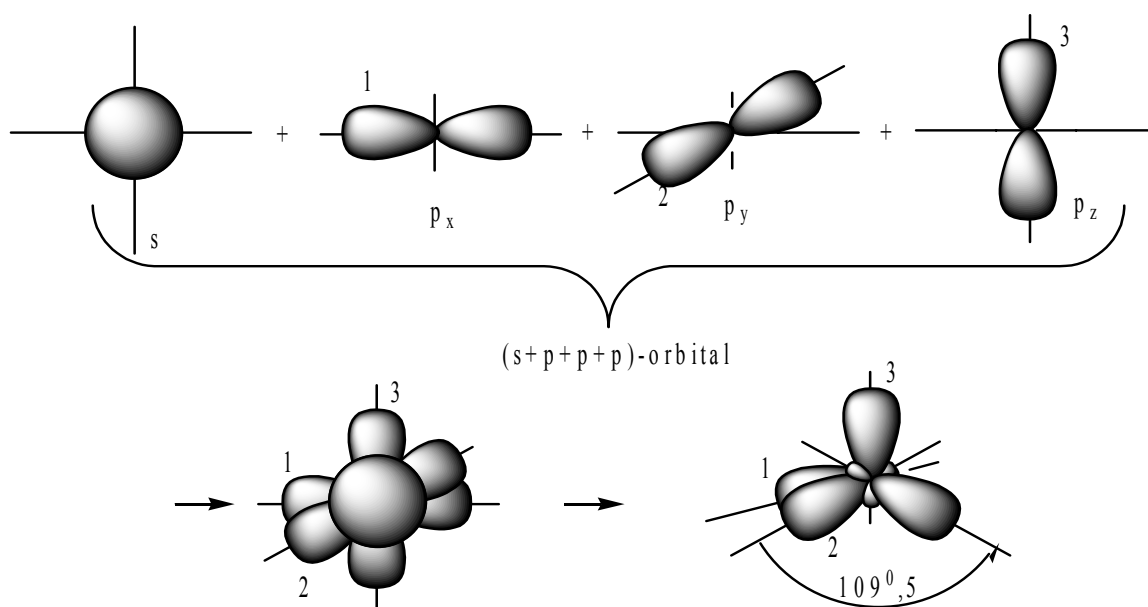
4.3.1.4. Các loại lai hoá

* Lai hoá sp^3

Để làm rõ việc tổ hợp của các phân lớp electron theo mô hình lai hoá sp^3 , người ta xét sự tạo thành phân tử CH_4 . Nguyên tử cacbon ở trạng thái cơ bản có hoá trị 2 với cấu hình electron $1s^2 2s^2 2p^2$. Để tạo thành phân tử CH_4 , nguyên tử cacbon phải chuyển sang trạng thái kích thích C^* có hoá trị 4 với cấu hình electron $1s^2 2s^1 2p^3$. Trong trường hợp này phân tử CH_4 được tạo thành bởi ba điện tử $2p^3$, một điện tử $2s^1$ của nguyên tử cacbon với bốn điện tử $1s^1$ của 4 nguyên tử hydro:



Như vậy, trong phân tử CH_4 sẽ có 2 loại liên kết: 3 liên kết loại s-p và 1 liên kết loại s-s. Thực tế cho thấy rằng trong phân tử CH_4 chỉ có duy nhất một loại liên kết (4 liên kết hoàn toàn giống nhau).

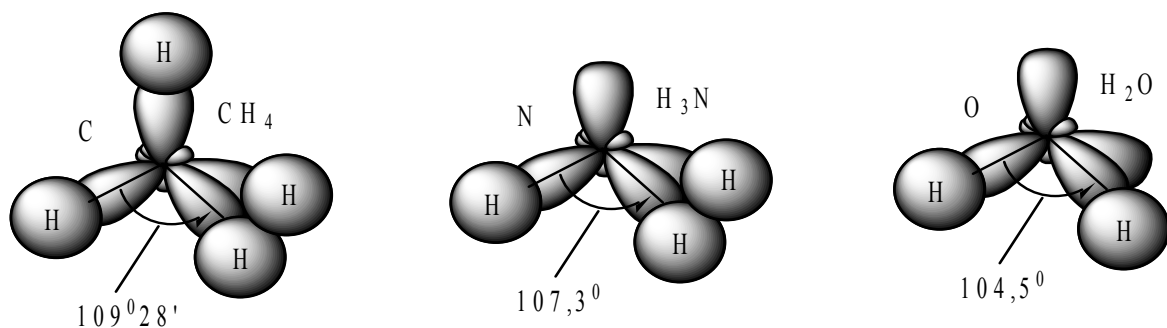


Hình 4.5. Lai hoá sp^3

Điều này được giải thích bằng thuyết lai hoá: để tạo thành phân tử CH_4 , một orbital s tổ hợp với ba orbital tạo thành 4 orbital lai hoá sp^3 có hình dạng và năng lượng hoàn toàn như nhau. Các orbital sp^3 này không giống orbital s và p ban đầu, có khả năng xen phủ cao hơn tạo thành liên kết bền hơn.

Các orbital lai hoá đều có điện tích cùng dấu và do vậy chúng sẽ đẩy lẫn nhau đến một khoảng cách xa nhất. Đối với lai hoá sp^3 , sự phân bố xa nhất của bốn orbital này chúng được phân bố dưới những góc $109,28^\circ$, góc từ tâm của tứ diện đều (hình 4.5).

Sự lai hoá sp^3 tương tự xảy ra ở nguyên tử N của phân tử NH_3 , nguyên tử O của phân tử H_2O (hình 4.6).



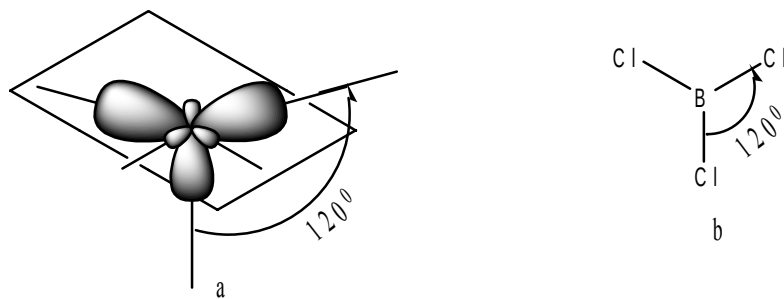
Hình 4.6 Sự xen phủ orbital trong phân tử CH_4 , NH_3 , H_2O

Nguyên tử N ở trạng thái lai hoá sp^3 có 5 điện tử trong đó có một cặp điện tử không phân chia nằm trên một orbital lai hoá. Lực đẩy của cặp điện tử này với các orbital lai hoá còn lại làm cho góc liên kết giảm xuống còn $107,3^\circ (< 109,28^\circ)$.

Nguyên tử O ở trạng thái lai hoá sp^3 có 6 điện tử trong đó có hai cặp điện tử không phân chia nằm trên 2 orbital lai hoá. Lực đẩy giữa 2 cặp điện tử này với các orbital lai hoá còn lại mạnh hơn, làm cho góc liên kết giảm nhiều hơn (còn $104,5^\circ$).

* Lai hoá sp^2

Đây là lai hoá của một orbital s với hai orbital p tạo thành ba orbital lai hoá sp^2 nằm trong một mặt phẳng. Ví dụ lai hoá ở nguyên tử B trong phân tử BCl_3 (hình 4.7).



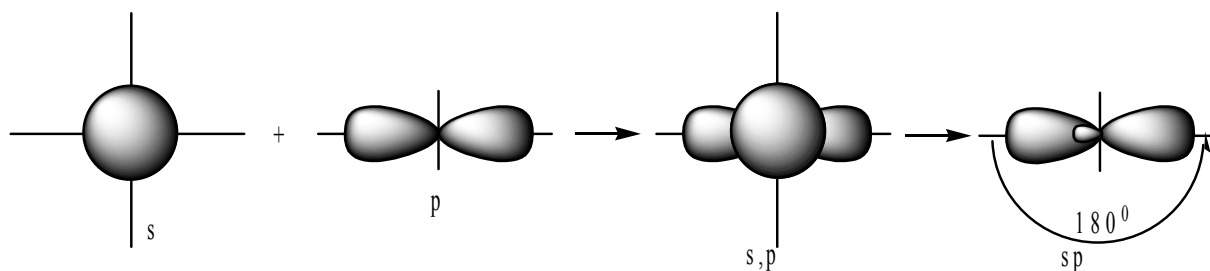
Hình 4.7. Phân tử BCl_3

a. Orbital lai hoá sp^2 b. Cấu hình hình học

Góc liên kết trong phân tử BCl_3 là 120° , lai hoá sp^2 là loại lai hoá tam giác đều.

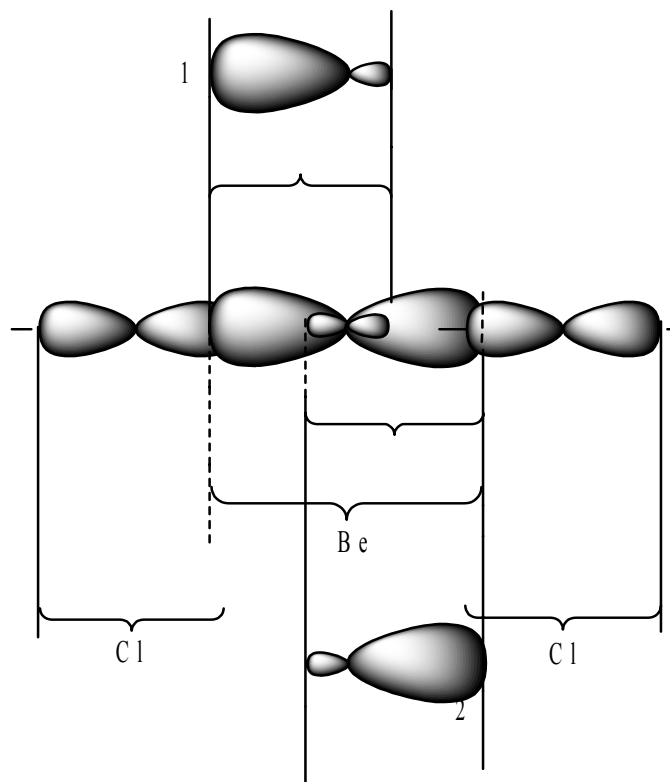
* Lai hoá sp

Lai hoá sp là lai hoá của một orbital s và một orbital p tạo thành hai orbital sp nằm trên một đường thẳng với góc lai hoá 180° (hình 4.8).



Hình 4.8. lai hoá sp

Ví dụ, trong phân tử BeCl_2 , hai liên kết được tạo thành do sự xen phủ của mây điện tử lai hoá sp của Be và p của Cl. Phân tử BeCl_2 có cấu hình hình học đường thẳng Cl – Be – Cl.



Phân tử BeCl_2

4.3.2. Phương pháp orbital phân tử

4.3.2.1. Luận điểm cơ bản của phương pháp MO

Phương pháp MO xem phân tử như là một tập hợp của các hạt nhân và electron trong đó mỗi electron chuyển động trong điện trường của tất cả các hạt nhân và điện tử khác. Tất cả các electron phân tử (tương tự như trong nguyên tử) được phân bố vào các

orbital phân tử theo các trạng thái năng lượng xác định. Mỗi orbital được viết bởi các số lượng tử đặc trưng cho tính chất của điện tử ở trạng thái năng lượng đó. Như vậy, về cơ bản phương pháp MO là sự vận dụng mở rộng của phương pháp AO, chỉ khác là orbital phân tử có nhiều trung tâm hạt nhân.

Vì orbital phân tử có nhiều tâm nên hình dạng của nó rất phức tạp. Để đơn giản hoá, trong phương pháp gần đúng người ta xem orbital phân tử như là một tổ hợp tuyến tính của các orbital nguyên tử. Điều này có nghĩa là orbital phân tử được tạo thành bởi kết quả phép cộng Ψ_+ và phép trừ Ψ_- các orbital nguyên tử. Ví dụ, nếu orbital của 2 nguyên tử A, B có ký hiệu là Ψ_A , Ψ_B thì orbital phân tử AB được tạo thành từ A và B sẽ là:

$$\Psi_+ = c_1\Psi_A + c_2\Psi_B \quad (4-2a)$$

$$\Psi_- = c_1\Psi_A - c_2\Psi_B \quad (4-2b)$$

trong đó c_1 và c_2 là phần orbital nguyên tử tương ứng tham gia tạo thành phân tử.

Tương tự như trong phương pháp AO, người ta sử dụng các chữ cái s, p, d, f... để biểu diễn các orbital phân lớp thì trong phương pháp MO người ta sử dụng các chữ cái Hy Lạp s, p, d, j... để biểu diễn các loại orbital liên kết.

Biểu diễn phân tử theo phương pháp MO có nghĩa là xác định dạng orbital phân tử, mức năng lượng của chúng và đặc tính phân bố điện tử trong các orbital. Quy luật phân bố điện tử trong MO cũng tuân theo 2 nguyên lý (nguyên lý Pauli, nguyên lý bền vững) và qui tắc Hund như trong AO. Điểm khác biệt ở đây là sự phân bố điện tử theo mức năng lượng xảy ra khá phức tạp. Đối với các nguyên tố chu kỳ 1 và các nguyên tố từ liti đến nitơ thuộc chu kỳ 2, các điện tử được phân bố theo quy luật mức năng lượng sau:

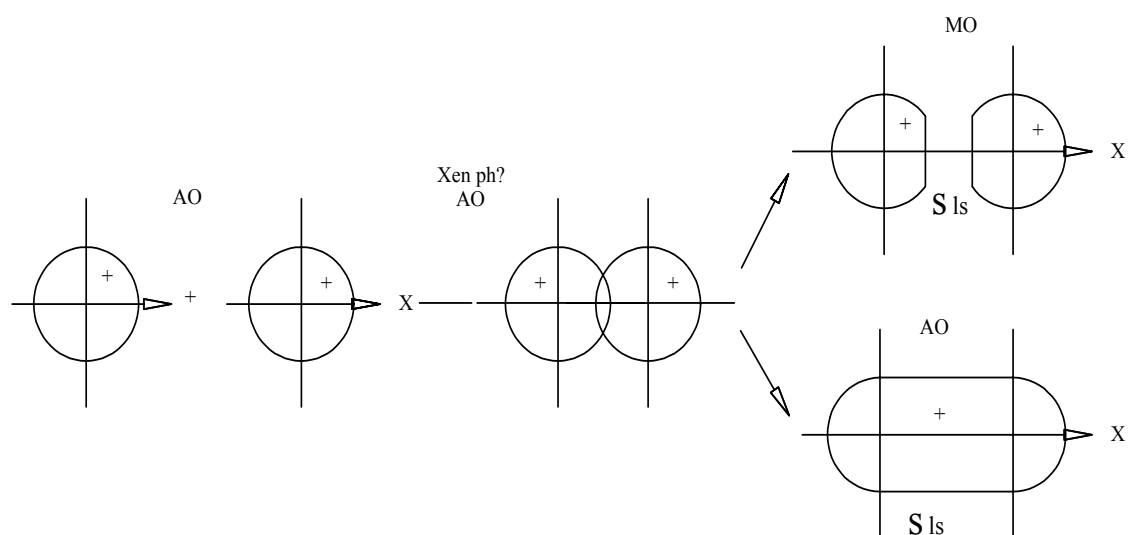
$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_x = \pi_y < \sigma_p < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_p^*$$

Đối với 2 nguyên tố cuối chu kỳ 2 (oxi và flo) có qui luật phân bố như sau:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_p < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_p^*$$

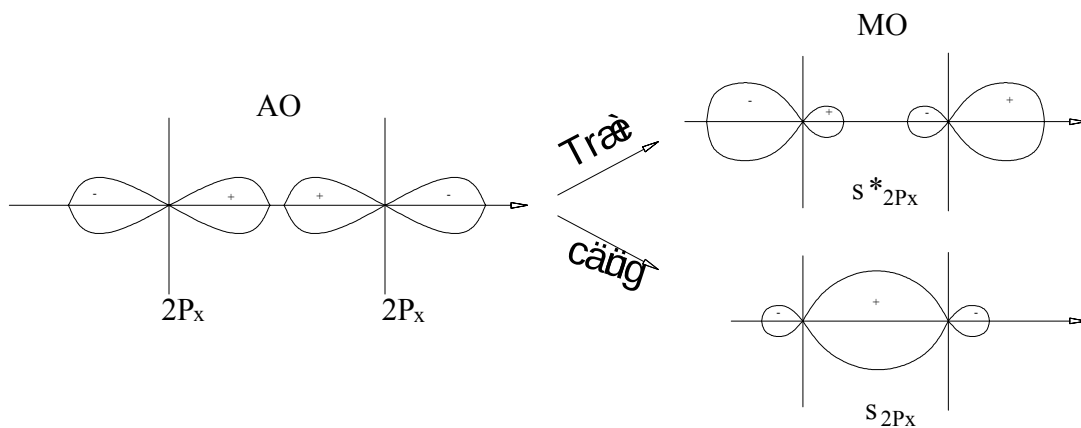
4.3.2.2. Các loại orbital liên kết trong phân tử

Hình dạng mây điện tử và mức năng lượng của phân tử tạo thành từ hai electron $1s^1$ của 2 nguyên tử theo phương pháp MO được biểu diễn trên hình 4.9.

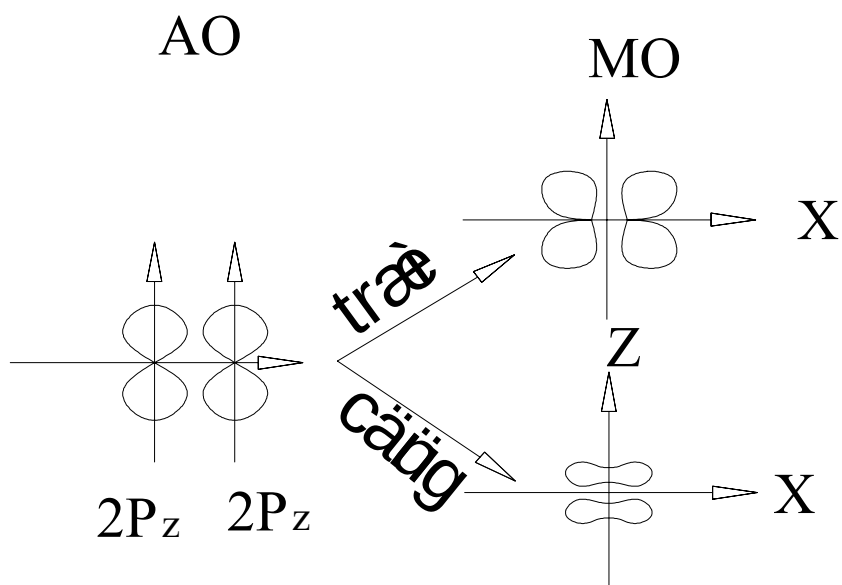


Hình 4.9. Sự tạo thành liên kết và

Tương tự như các electron s, hình dạng mây điện tử và mức năng lượng xen phủ của 2 electron p được biểu diễn trên hình 4.10 và 4.11.

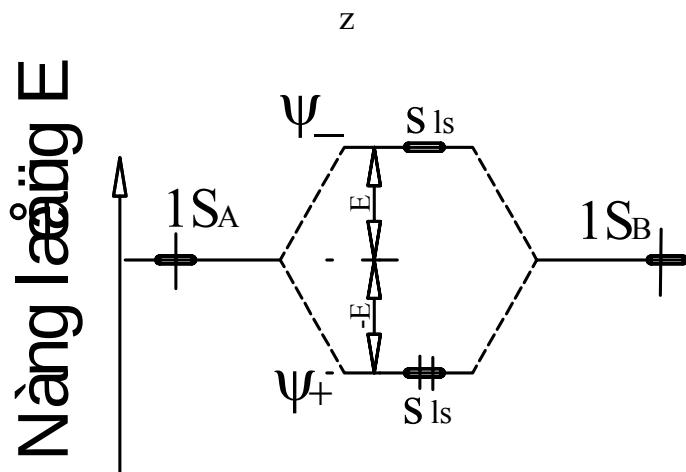


Hình 4.10. Sự tạo thành liên kết và

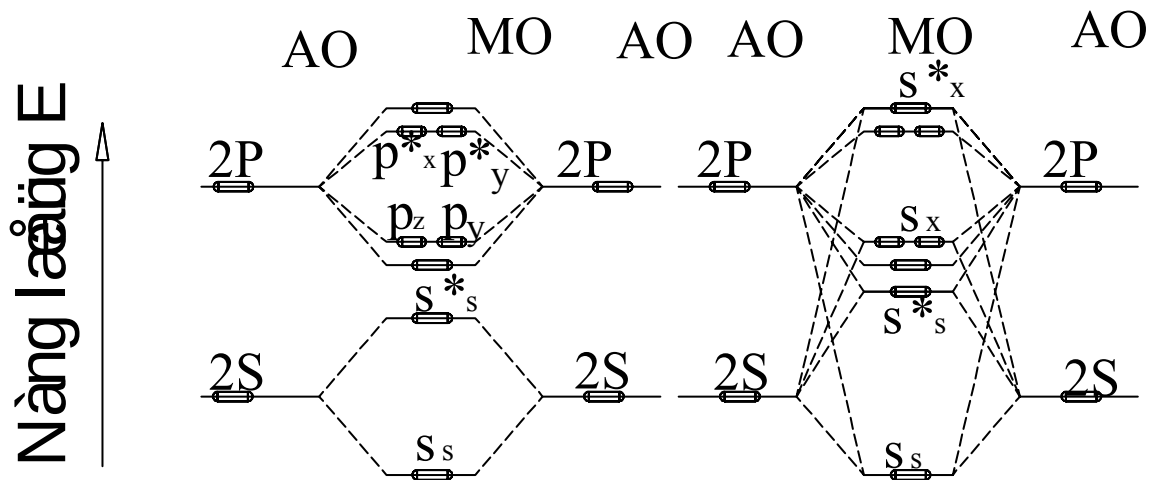


Hình 4.11. Sự tạo thành liên kết và

Sự tạo thành các orbital phân tử từ các nguyên tử thường được biểu diễn dưới dạng giản đồ năng lượng (hình 4.12, 4.13).



Hình 4.12. Giản đồ năng lượng của nguyên tử và phân tử hydro



Hình 4.13. Biểu đồ năng lượng nguyên tử và phân tử của các nguyên tố chu kỳ 2

Trên cơ sở của cấu hình điện tử hoặc biểu đồ năng lượng của phân tử người ta tính được bậc liên kết phân tử (N) theo công thức:

$$N = \frac{1}{2} \cdot (n - n^*) \quad (4-3)$$

Trong đó: n - số điện tử nằm ở orbital liên kết

n^* - số điện tử nằm ở orbital phản liên kết

Căn cứ vào giá trị bậc liên kết phân tử sẽ so sánh được độ bền của các phân tử: đối với các phân tử được tạo thành từ một loại nguyên tử, phân tử có bậc liên kết càng lớn thì nó càng bền.

4.4. CẤU TẠO PHÂN TỬ

4.4.1. Phân tử không phân cực và phân cực

Phụ thuộc vào sự phân bố mật độ điện tử trong phân tử, người ta chia phân tử thành loại phân cực và không phân cực. - Phân tử không phân cực là loại phân tử trong đó trọng tâm của điện tích dương trùng với trọng tâm của điện tích âm. Ví dụ, các phân tử H_2 , N_2 , O_2 ...

- Phân tử phân cực là loại phân tử trong đó trọng tâm của điện tích dương và điện tích âm không trùng với nhau. Ví dụ, các phân tử HCl, H_2O , C_2H_5OH ... là những phân tử phân cực. Độ phân cực của phân tử được xác định bằng đại lượng momen lưỡng cực (μ) và tính theo đơn vị Debye ($1D = 0,33 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$):

$$\mu = lq \quad (4-4)$$

trong đó l - độ dài phân cực
 q - điện tích

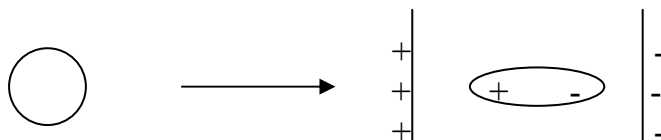
Momen lưỡng cực của phân tử bằng tổng vector momen lưỡng cực của tất cả các liên kết. Do vậy, phụ thuộc vào cấu tạo của phân tử, momen lưỡng cực có thể bằng không ($m = 0$) hoặc khác không ($m \neq 0$). Ví dụ, phân tử CO_2 có $m = 0$, phân tử H_2O có $m = 1,84 \text{ D}$.

4.4.2. Sự phân cực hoá phân tử và ion

Dưới tác dụng của điện trường ngoài, sự phân bố mật độ electron của phân tử, ion thay đổi dẫn đến làm thay đổi momen lưỡng cực được gọi là sự phân cực hoá.

4.4.2.1 Sự phân cực hoá biến dạng (phân cực cảm ứng)

Đó là sự phân cực của các phân tử không phân cực khi chúng được đặt trong một điện trường ngoài: phần mang điện tích dương của phân tử bị hút về phía cực âm của điện trường, phần mang điện tích âm bị hút về phía cực dương (hình 4.14).
 phÝa cực d- $\rightarrow$ ng (h×nh 4.14).



Hình 4.14. Sự phân cực biến dạng

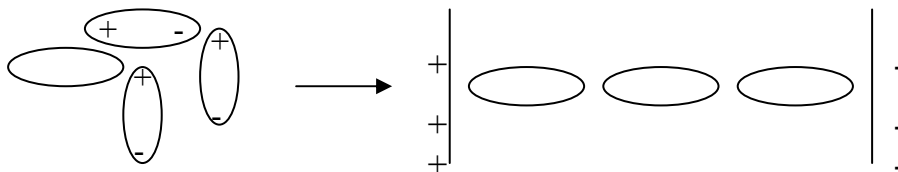
Momen lưỡng cực của sự phân cực biến dạng được xác định theo công thức:

$$\mu_c = \alpha E \quad (4-5)$$

trong đó α - độ phân cực hoá
 E - cường độ điện trường

4.4.2.2. Sự phân cực hoá định hướng

Đây là sự phân cực hoá giữa các phân tử phân cực khi chúng chuyển từ trạng thái chuyển động nhiệt hỗn loạn sang trạng thái sắp xếp trật tự dưới tác dụng của điện trường ngoài (hình 4.15).



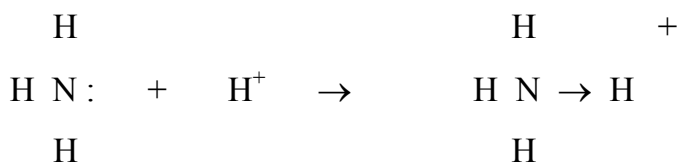
Hình 4.15. Sự phân cực hoá định hướng

4.4.2.3. Sự phân cực hoá tương hỗ

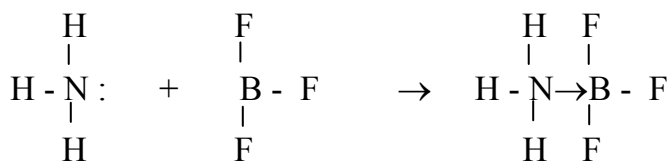
Đây là sự phân cực giữa các ion khi chúng xích lại gần nhau: ion này gây ra sự phân cực hoá đối với ion kia. Hiện tượng này làm tăng tính chất cộng hoá trị của ion và do đó làm tăng độ bền của liên kết ion.

4.4.3. Liên kết cho nhận:

Nếu một phân tử có cặp electron chưa tham gia liên kết và phân tử (hoặc nguyên tử) khác có orbital trống thì giữa chúng sẽ có thể liên kết với nhau bằng liên kết cho nhận. Loại liên kết này thường gặp trong phức chất hoặc trong các trạng thái chuyển tiếp. Ví dụ, các hợp chất: $I_2 \cdot NH_3$, $I_2 \cdot O(CH_3)_2$, $AlCl_3 \cdot NH_3$, $AlCl_3 \cdot O(C_2H_5)_2 \dots$ Cơ chế tạo thành liên kết này phụ thuộc vào loại orbital tham gia cho nhận. Ví dụ, trong sự tạo thành phân tử NH_4^+ , phân tử NH_3 đã sử dụng cặp điện tử không phân chia của mình cho vào orbital trống của H^+



Trong phức chất $BF_3 \cdot NH_3$, phân tử NH_3 đã sử dụng cặp điện tử không phân chia của mình cho vào orbital trống của BF_3 :



4.4.4. Liên kết hydro:

Tên gọi liên kết hydro xuất phát từ thực tế loại liên kết này được hình thành qua nguyên tử hydro. ở liên kết này, nguyên tử hydro làm cầu nối giữa hai nguyên tử có bán kính nhỏ nhưng có độ âm điện lớn, trong đó một bên là liên kết cộng hoá trị và bên kia là lực hút tĩnh điện. Những nguyên tố có khả năng tạo liên kết hydro lớn nhất là N, O, F. Ví dụ, sự tạo thành liên kết hydro giữa các phân tử H_2O , HF :



*** Liên kết hydro có các đặc điểm sau:**

- Thuộc loại liên kết có độ bền thấp , khoảng (40 kJ/mol).
 - Làm tăng nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt hoá hơi, nhiệt dung của các chất hoá học (nếu không có liên kết hydro thì nước sẽ sôi ở $80^{\circ}C$).
 - Gây ra sự biến đổi bất thường khối lượng riêng của nước (nước có khối lượng riêng lớn nhất 1 g/ml ở $4^{\circ}C$).
 - Ảnh hưởng đến độ hoà tan của các chất tan (rượu etylic tan vô hạn trong nước).
- Đóng vai trò rất quan trọng trong sự tồn tại và hoạt động của cơ thể sống.

4.4.5. Liên kết Van der Waals :

Lực Van der Waals là lực tác dụng lẫn nhau giữa các phân tử. Lực này được tổ hợp từ 3 loại lực: lực định hướng, lực cảm ứng và lực khuếch tán. Tổng thể năng của lực Van der Waals là:

$$E_t = E_D + E_C + E_K \quad (4-5)$$

Lực định hướng và lực cảm ứng là do sự phân cực định hướng và sự phân cực cảm ứng tạo thành.

Lực khuếch tán được tạo thành do sự xuất hiện momen lưỡng cực tạm thời giữa các phân tử. Do electron luôn luôn chuyển động dẫn đến sự phân bố điện tích dương và điện tích âm lệch khỏi vị trí cân bằng nên sinh ra momen lưỡng cực tạm thời.

*** Đặc điểm của lực Van der Waals**

- Không có tính chọn lọc và tính bão hoà.
- Năng lượng tương tác của lực Van der Waals tương đối nhỏ (khoảng dưới 40 kJ/mol).
- Giảm nhanh khi khoảng cách giữa các phân tử tăng lên (tỷ lệ với r^{-6} , trong đó r là khoảng cách giữa tâm điểm 2 phân tử).
- Tăng lên khi kích thước và khối lượng phân tử tăng.

Chương 5

NHIỆT ĐỘNG HOÁ HỌC

Nhiệt động học nghiên cứu quy luật điều khiển sự trao đổi năng lượng bao gồm 2 quan điểm:

1. Quan điểm cổ điển: chỉ thiết lập hệ thức năng lượng với áp suất (P), thể tích (V), nhiệt độ (T) mà không chú ý đến cấu tạo của nguyên tử, phân tử và cơ chế chuyển hoá.
2. Quan điểm nhiệt động học thống kê: Xác định năng lượng dựa vào tính chất của các nguyên tử và phân tử.

Nhiệt động học áp dụng vào hoá học được gọi là nhiệt động học hoá học. Nội dung chủ yếu của nhiệt động hoá học dựa trên ba nguyên lý cơ bản của nhiệt động học. Trên cơ sở vận dụng ba nguyên lý cơ bản này, nhiệt động hoá học cho phép :- Tính được năng lượng trao đổi của phản ứng hoá học- Tiên đoán chiều của của phản ứng hoá học- Giới hạn tự diễn biến của một phản ứng hoá học.

5.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ NHIỆT ĐỘNG HỌC

5.1.1. Hệ và môi trường

Hệ là một vật, một nhóm vật được tách riêng ra có thực hoặc bằng sự tưởng tượng để nghiên cứu; phần còn lại là môi trường.

Hệ nhiệt động học được phân chia thành nhiều loại khác nhau:

* **Hệ đồng thể**: có tính chất đồng nhất ở tất cả mọi điểm của hệ. Ví dụ, khí nén trong bình, rượu chứa trong chai... (một pha)

* **Hệ dị thể (hệ có hai pha trở lên)**: có tính chất không đồng nhất trong đó các phần khác nhau của hệ được phân chia với nhau bằng bề mặt vật lý. Ví dụ, nước và nước đá ở 0°C ...

* **Hệ vật lý**: hệ mà trong đó xảy ra các quá trình thay đổi vật lý nhưng không có sự thay đổi về bản chất hoá học. Ví dụ, sự biến đổi các trạng thái vật chất ở nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi.

* **Hệ hoá học:** hệ mà trong đó có một phần hoặc tất cả các thành phần hoá học tác dụng với nhau – có sự thay đổi về bản chất hoá học. Ví dụ, Zn và H_2SO_4 chứa trong cốc thủy tinh. Hệ hở: có sự trao đổi chất và trao đổi nhiệt với môi trường.

* **Hệ kín:** có sự trao đổi nhiệt nhưng không trao đổi chất với môi trường.

* **Hệ đoạn nhiệt:** Có sự trao đổi chất nhưng không có sự trao đổi nhiệt với môi trường.

* **Hệ cô lập:** Không có sự trao đổi chất và không có sự trao đổi nhiệt với môi trường. Trên thực tế hệ này rất khó tồn tại. Ví dụ, hệ gần đúng cho trường hợp này là quả bom. ở đây, sự cho và nhận năng lượng giữa hệ và môi trường xảy ra quá nhanh so với sự thay đổi năng lượng của hệ theo thời gian.

5.1.2. Quy ước về dấu của năng lượng trao đổi :

Các loại năng lượng trao đổi: cơ năng, nhiệt năng, điện năng, năng lượng bức xạ.

Đơn vị: Jun (đơn vị thứ nguyên hệ SI). 1J là công do lực 1N thực hiện trên quãng đường 1 m.

Năng lượng giải phóng (phát nhiệt, toả nhiệt, bức xạ nhiệt) có dấu âm (-).

Năng lượng thu vào (hấp thụ nhiệt, thu nhiệt) có dấu dương (+).

5.1.3. Trạng thái và thông số trạng thái :

Trạng thái là một tập hợp trực tiếp hay gián tiếp của các thông số trạng thái. Thông số trạng thái là các đại lượng: nhiệt độ T, áp suất P, thể tích V, khối lượng m, thành phần hoá học... Có 2 loại thông số trạng thái: thông số dung độ và thông số cường độ :

* **Thông số dung độ:**

Thông số dung độ (tiếng Latinh, additio nghĩa là cộng) - tính chất của hệ vật chất có thể tính được từ các tính chất của các thành phần tương ứng cấu tạo nên nó. Ví dụ, khối lượng phân tử bằng tổng khối lượng các nguyên tử; Điện tích hạt nhân nguyên tử bằng tổng điện tích của các proton...

****Thông số cường độ:***

Thông số cường độ không có tính chất cộng tính, không phụ thuộc vào yếu tố dung độ. Ví dụ, nhiệt độ của nước (cường độ) không phụ thuộc vào thể tích và khối lượng của nó.

**** Cân bằng nhiệt động:***

Một hệ ở trạng thái cân bằng nhiệt động khi giá trị của các thông số trạng ở mọi điểm đều như nhau và không biến đổi theo thời gian.

5.1.4. Biến đổi thuận nghịch và bất thuận nghịch :

**** Biến đổi thuận nghịch:***

Một hệ đang ở trạng thái cân bằng (P,V,T) chuyển qua cân bằng mới (P,V,T₁) bằng sự thay đổi $T \rightarrow T_1$ qua nhiều bậc T_i khác nhau:

$$(P,V,T) \rightarrow (P,V,T_1') \rightarrow (P,V,T_1'') \rightarrow (P,V,T_1''') \rightarrow \dots \rightarrow (P,V,T_1)$$

được gọi là sự biến đổi thuận nghịch (do có sự thay đổi vô cùng nhỏ nên trong từng bậc hệ có thể trở lại trạng thái ban đầu).

**** Biến đổi bất thuận nghịch:***

Biến đổi bất thuận nghịch là biến đổi chỉ xảy ra nhanh, qua một bước lớn. Nó hoàn toàn ngược lại với biến đổi thuận nghịch là hệ không thể trở lại trạng thái ban đầu.

Vậy: Biến đổi thuận nghịch là quá trình cân bằng;

Biến đổi bất thuận nghịch là quá trình tự diễn biến.

5.1.5. Hàm trạng thái :

Một hàm nhiệt động được gọi là hàm trạng thái nếu sự thay đổi giá trị của nó chỉ phụ thuộc vào các giá trị thông số trạng ở đầu và cuối mà không phụ thuộc vào cách thức biến đổi của quá trình.

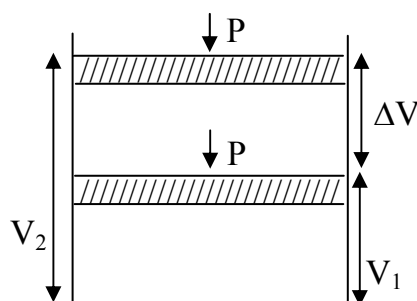
Ví dụ, nếu F (P,V,T,...) là hàm trạng thái thì khi:

$$F_1 (P_1, V_1, T_1, \dots) \rightarrow F_2 (P_2, V_2, T_2, \dots), \text{ ta có:}$$

$$\Delta F = F_2 - F_1$$

5.2. PHÁT BIỂU NGUYÊN LÝ I NHIỆT ĐỘNG HỌC :

Giả sử ta có một lượng khí nằm trong một bình kín được gắn với một pitông và nhận từ bên ngoài một năng lượng Q (hình 5.1)



Hình 5.1. Sự thay đổi năng lượng của hệ giãn nở

Khi khí bị nung nóng, hệ nhận một năng lượng Q làm chất khí nở ra thêm thể tích DV , tức là đã thực hiện một công giãn nở PdV để chống lại áp suất bên ngoài P (hệ đẳng áp). Phần năng lượng Q còn lại làm tăng nội năng DU của hệ (làm tăng nhiệt độ, biến đổi trạng thái...). Do vậy có thể viết:

$$Q = DU + PdV$$

$$\text{Hay: } DU = Q - PdV \quad (5.1a)$$

Đối với một sự biến đổi vô cùng nhỏ, ta có:

$$dU = dQ - PdV \quad (5-1b)$$

* Phát biểu nguyên lý I

Sự tăng nội năng của hệ bằng năng lượng từ bên ngoài cung cấp cho hệ trừ đi công giãn nở mà hệ thực hiện trong quá trình đó.

Biểu thức (5-1a) là biểu thức toán học của nguyên lý I nhiệt động học.

5.3. NHIỆT ĐẲNG TÍCH, ĐẲNG ÁP :

* Nhiệt đẳng tích:

Nhiệt đẳng tích là nhiệt lượng thu vào hay thoát ra của hệ trong quá trình biến đổi đẳng tích ($V = \text{const}$).

Từ (5.1a): $DU = Q - PdV$, với $V = \text{const}$, suy ra:

$$Q_V = \Delta U \quad (5-2)$$

Vậy nhiệt đẳng tích chính bằng sự biến đổi nội năng của hệ.

*** Nhiệt biến đổi đẳng áp:**

Nhiệt biến đổi đẳng áp là nhiệt lượng thu vào hay thoát ra của hệ trong quá trình biến đổi đẳng áp ($P = \text{const}$).

Từ (5-1a): $\Delta U = Q - P\Delta V$, với $P = \text{const}$, suy ra:

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V$$

$$Q_P = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$$

$$Q_P = (U_2 - PV_2) - (U_1 - PV_1)$$

$$\text{Đặt } H = U + PV, \text{ ta có: } Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (5-3)$$

Đại lượng H được gọi là Entanpi. Vậy nhiệt đẳng áp chính bằng sự biến đổi entanpi của hệ.

Entanpi thường được biểu thị bằng kJ/mol (hoặc kcal/mol). Entanpi được đo ở điều kiện: $T = 298\text{K}$ và $P = 1\text{atm}$ được gọi là entanpi trạng thái chuẩn. Sự biến đổi entanpi ở trạng thái chuẩn được ký hiệu là ΔH°_{298} .

Trong trường hợp tổng quát, sự biến đổi entanpi của hệ sẽ là:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P$$

*** Quan hệ giữa nhiệt đẳng tích và nhiệt đẳng áp:**

Từ $H = U + PV$, ta có:

$$\Delta H = \Delta (U + PV) = \Delta U + P\Delta V$$

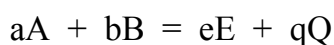
$$Q_P = Q_V + P\Delta V \quad (5-4a)$$

Nếu thay: $P\Delta V = \Delta nRT$, ta có:

$$Q_P = Q_V + \Delta nRT \quad (5-4b)$$

trong đó: $\Delta n = \sum (\text{mol tham gia phản ứng}) - \sum (\text{số mol khí tạo thành sau phản ứng})$

Đối với một phản ứng dạng tổng quát:



Ta có: $Q_V = \Delta U = (e\Delta U_E + q\Delta U_Q) - (a\Delta U_A + b\Delta U_B)$

$$Q_P = \Delta H = (e\Delta H_E + q\Delta H_Q) - (a\Delta H_A + b\Delta H_B)$$

$$\Delta n = (e + q) - (a + b)$$

Nếu $Q_P > 0$ và $Q_V > 0$ thì đây là quá trình (phản ứng) thu nhiệt.

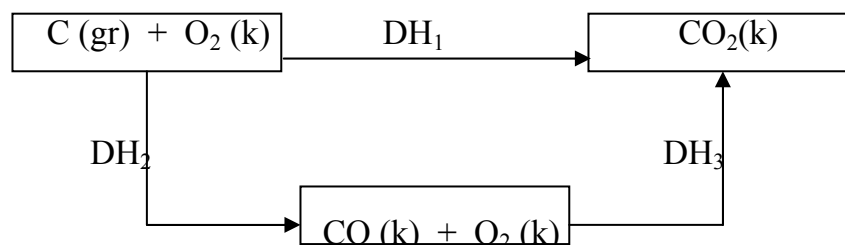
Nếu $Q_P < 0$ và $Q_V < 0$ thì đây là quá trình (phản ứng) tỏa nhiệt.

5.4. ĐỊNH LUẬT HESS VÀ CÁCH XÁC ĐỊNH NHIỆT PHẢN ỨNG THEO HỆ QUẢ CỦA ĐỊNH LUẬT HESS :

5.4.1. Định luật Hess :

Phát biểu: Hiệu ứng nhiệt không phụ thuộc vào cách thức mà theo đó quá trình biến đổi xảy ra mà chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của quá trình.

Ví dụ, phân tử CO_2 có thể được tạo thành bằng phản ứng trực tiếp giữa graphit với ôxi, hoặc có thể bằng kết quả của hai phản ứng trung gian (hình 5.2):



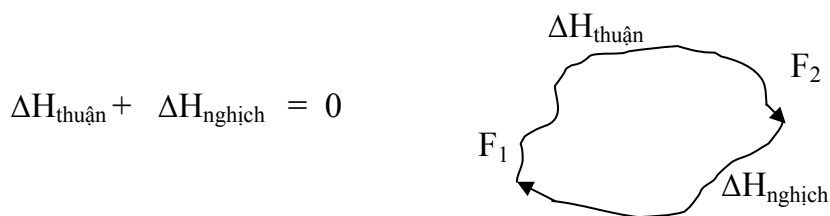
Hình 5.2. Cách thức tạo thành phân tử CO_2

Như vậy theo định luật Hess, ta có: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$

5.4.2. Cách xác định nhiệt phản ứng theo hệ quả của định luật Hess :

* Hệ quả 1:

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng thuận bằng hiệu ứng nhiệt của phản ứng nghịch nhưng ngược dấu (hình 5.3).



Hình 5.3. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng thuận nghịch

*** Nhiệt sinh:**

Nhiệt sinh (nhiệt tạo thành) của một hợp chất là nhiệt lượng thoát ra hay thu vào khi tạo thành một mol chất đó từ các đơn chất bền vững ban đầu ở điều kiện xác định, được ký hiệu: ΔH_s

Nhiệt sinh xác định ở trạng thái chuẩn gọi là nhiệt sinh chuẩn, có ký hiệu: $\Delta H_{298,s}^0$. Nhiệt sinh chuẩn của các đơn chất bằng không: $\Delta H_{298,s}^0(\text{đơn chất}) = 0$.

Đơn vị: J/mol; cal/mol.

*** Hệ quả 2:**

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt sinh của các chất tạo thành trừ đi tổng nhiệt sinh của các chất tham gia.

Đối với phản ứng tổng quát: $aA + bB = eE + qQ$

Ta có: $\Delta H_s = (e\Delta H_{E,s} + q\Delta H_{Q,s}) - (a\Delta H_{A,s} + b\Delta H_{B,s})$

*** Nhiệt cháy:**

Nhiệt cháy của một chất là nhiệt lượng thoát ra khi đốt cháy hoàn toàn một mol chất đó thành các ôxit cao nhất ở điều kiện xác định, được ký hiệu: ΔH_c .

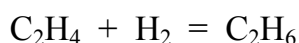
Nhiệt cháy xác định ở trạng thái chuẩn gọi là nhiệt cháy chuẩn, có ký hiệu: $\Delta H_{298,c}^0$.

Đơn vị: J/mol, cal/mol.

*** Hệ quả 3:**

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt cháy của các chất tham gia trừ đi tổng nhiệt cháy của các chất tạo thành.

Ví dụ, hiệu ứng nhiệt ΔH của phản ứng:



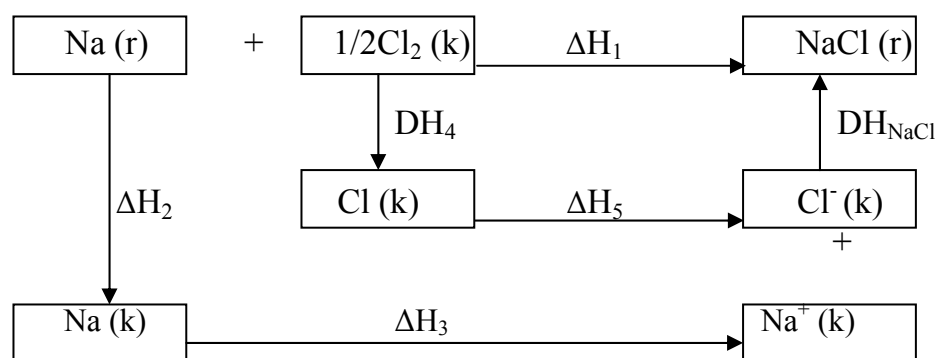
được tính bằng nhiệt cháy như sau:



Suy ra: $\text{DH} = (\text{DH}_{1,\text{c}} + \text{DH}_{2,\text{c}}) - \text{DH}_{3,\text{c}}$

* Năng lượng của mạng lưới tinh thể ion

Năng lượng của mạng lưới tinh thể ion là năng lượng cần thiết phải cung cấp để phá vỡ mạng lưới tinh thể thành các ion cấu tạo nên mạng lưới tinh thể. Năng lượng của mạng lưới tinh thể không thể xác định được bằng thực nghiệm nhưng có thể tính được theo chu trình Born – Haber. Ví dụ, xác định năng lượng mạng lưới tinh thể natri clorua ($E_{\text{NaCl}} = -\text{DH}_{\text{NaCl}}$) theo chu trình Born – Haber trên hình 5.4. ở đây tinh thể ion NaCl có thể được tạo thành bằng phản ứng trực tiếp của natri với clo hoặc qua các giai đoạn từ kim loại natri và khí clo tạo thành các ion rồi tác dụng với nhau:



Hình 5.4. Chu trình Born-Haber để xác định năng lượng mạng lưới tinh thể NaCl

Theo định luật Hess và sơ đồ hình 5.4 ta có:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_{\text{NaCl}}$$

Suy ra: $E_{\text{NaCl}} = -\Delta H_{\text{NaCl}} = -\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$

* Nhiệt biến đổi trạng thái:

Nhiệt biến đổi trạng thái (nhiệt nóng chảy ΔH_{nc} và nhiệt hoá hơi DH_{h}) là nhiệt lượng của hệ trao đổi với môi trường ở điều kiện đẳng áp khi thay đổi trạng thái ($T = \text{const}$). Nhiệt biến đổi trạng thái có giá trị dương.

5.5. SỰ PHỤ THUỘC CỦA HIỆU ỨNG NHIỆT VÀO NHIỆT ĐỘ :

5.5.1. Nhiệt dung phân tử đẳng áp

Nhiệt dung phân tử đẳng áp (C_p) là nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của một mol chất nguyên chất lên 1K ở điều kiện áp suất không đổi ($P = \text{const}$) và trong khoảng nhiệt độ đó không xảy ra sự chuyển pha.

$$C_p = \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \quad (5-5)$$

$$Q_p = \Delta H = \int C_p dT \quad (5-6)$$

5.5.2. Nhiệt dung phân tử đẳng tích :

Nhiệt dung phân tử đẳng tích (C_v) là nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của một mol chất nguyên chất lên 1K ở điều kiện thể tích không đổi ($V = \text{const}$) và trong khoảng nhiệt độ đó không xảy ra sự chuyển pha.

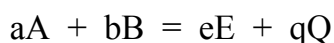
$$C_v = \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \quad (5-7)$$

Suy ra: $Q_v = \Delta U = \int C_v dT \quad (5-8)$

5.5.3. Định luật Kirchhoff :

Định luật Kirchhoff biểu thị sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt phản ứng vào nhiệt độ.

Xét phương trình phản ứng tổng quát:



xảy ra ở nhiệt độ ($T = \text{const}$), ta có:

$$\Delta H_T = [e\Delta H_{T,S}(E) + q\Delta H_{T,S}(Q)] - [a\Delta H_{T,S}(A) + b\Delta H_{T,S}(B)]$$

Suy ra :

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = \left[e \frac{\partial \Delta H(E)}{\partial T} + q \frac{\partial \Delta H(Q)}{\partial T} \right]_P - \left[a \frac{\partial \Delta H(A)}{\partial T} + b \frac{\partial \Delta H(B)}{\partial T} \right]_P$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = [eC_p(E) + qC_p(Q)] - [aC_p(A) + bC_p(B)] = \Delta C_p$$

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_1^2 \Delta C_p dT$$

Trong đó:

$$\Delta C_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \dots = \Delta \sum a_n T^n \quad (5-9)$$

$$\Delta a_n = a_n (\text{cuối}) - a_n (\text{đầu})$$

Suy ra:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_1^2 \Delta \sum a_n T^n dT \quad (5-10)$$

Dựa vào biểu thức toán học trên đây, Kirchhoff đã phát biểu định luật:

Có thể tính được hiệu ứng nhiệt ở bất kỳ một nhiệt độ T nếu biết hiệu ứng nhiệt của một phản ứng ở một nhiệt độ nào đó và biết phương trình

$$\Delta C_p = f(T).$$

5.6. NGUYÊN LÝ II NHIỆT ĐỘNG HỌC. ENTROPI

Trong tự nhiên đa số các quá trình lý học và hoá học xảy ra được đặc trưng bởi 2 hiện tượng:

1. Chuyển đổi năng lượng:

- Nhiệt tự truyền từ nóng sang lạnh
- Quả bi tự lăn từ cao xuống thấp

2. Thay đổi trật tự vị trí sắp xếp của các hạt đối với nhau:

- Hai chất khí tự trộn lẫn vào nhau (không có sự thay đổi năng lượng)
- Đa số các phản ứng hoá học tự xảy ra kèm theo sự giải phóng năng lượng

Tất cả các quá trình trên đây nếu muốn thực hiện ngược lại đều phải cung cấp một năng lượng cần thiết.

Do đại đa số các phản ứng hoá học tự xảy ra mà chúng ta biết đều kèm theo sự giải phóng năng lượng ($DH < 0$) nên giữa thế kỷ XIX, Bertlo và Tomxen đã đưa ra nguyên lý:

Bất kỳ một quá trình hoá học nào xảy ra cũng kèm theo sự giải phóng năng lượng.

Tuy nhiên, nguyên lý này đã không đúng trong nhiều trường hợp thực tế.

Ví dụ:

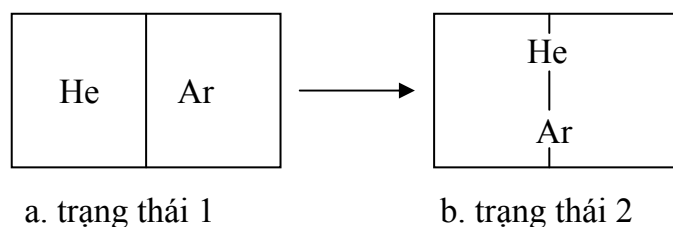
- Quá trình hoà tan 1mol NaCl vào H_2O xảy ra với sự thu năng lượng ($DH = 5kJ/mol$); hoặc phản ứng: $C(r) + H_2O(k) = CO(k) + H_2(k)$, có $DH > 0$.

- Sự trộn lẫn 2 chất khí vào nhau như đã nói ở trên có $DH = 0$.

Như vậy, nguyên lý I chỉ thể hiện được tính bảo toàn và chuyển hoá năng lượng, cho phép xác định được năng lượng DH của các phản ứng nhưng không cho phép xác định điều kiện tự diễn biến của quá trình và hướng xảy ra của nó. Để giải quyết vấn đề này người ta đã đưa ra nguyên lý II nhiệt động học.

5.6.1. Entropi :

1. Giả sử có 2 chất khí He và Ar (trơ, ở cùng một áp suất và cùng nhiệt độ) đã được tách ra khỏi nhau và để cạnh nhau - trạng thái 1 (hình 5.5a).



Hình 5.5. Sự tự trộn lẫn của chất khí

Mặc dầu 2 chất khí này không tương tác với nhau, ở cùng một áp suất và cùng một nhiệt độ như nhau, có ranh giới phân chia hoàn toàn như nhau nhưng chỉ sau một thời gian He và Ar sẽ tự trộn lẫn vào nhau - trạng thái 2 (hình 5.5.b).

Hiện tượng tự xảy ra trên đây cho thấy: các chất khí trước khi trộn lẫn (trạng thái 1) có mức độ hỗn loạn nhỏ hơn sau khi trộn lẫn (trạng thái 2).

Vậy quá trình tự diễn biến với sự không thay đổi năng lượng của hệ $DH = 0$ (giữ nguyên năng lượng dự trữ của hệ) xảy ra theo hướng làm tăng mức độ hỗn loạn của hệ.

Trong thực tế khó có thể hình dung được rằng 2 chất khí được tách ra, để cạnh nhau mà không trộn lẫn vào nhau (trạng thái 1). Nói cách khác là khả năng này rất ít (có xác suất rất suất nhỏ).

2. Nếu trộn 2 chất khí trơ có mức năng lượng dự trữ khác nhau thì năng lượng của hỗn hợp khí thu được sẽ bằng tổng năng lượng của các chất khí ban đầu. Cũng tương tự như vậy, nếu tổ hợp 2 hệ có mức năng lượng khác nhau lại với nhau thì năng lượng của hệ mới thu được sẽ bằng tổng năng lượng ban đầu của các hệ. Tuy nhiên trong trường hợp

này xác suất nhiệt động của hệ mới tạo thành (W) không phải bằng tổng mà là bằng tích xác suất ban đầu của các hệ. Ví dụ, nếu 2 hệ có xác suất nhiệt động tương ứng là W_1 và W_2 thì ta có:

$$W = W_1 \cdot W_2$$

Vì vậy cần phải tìm một hàm số xác suất sao cho khi lấy các giá trị xác suất nhân với nhau thì sẽ thu được giá trị của hàm bằng tổng các giá trị các hàm tương ứng với xác suất cộng lại với nhau. Sự phụ thuộc đó chỉ có thể biểu diễn bằng hàm logarit. Hàm số logarit này được gọi là Entropi, ký hiệu là S :

$$S = k \ln W \quad (5-11)$$

trong đó k là hằng số Bozman: $k = R/N_0$

Vậy entropi hàm logarit xác suất nhiệt động của hệ.

Về ý nghĩa, entropi là số đo mức độ hỗn loạn của hệ, tức là hệ có xu hướng tự diễn biến từ trạng thái có trật tự sang trạng thái ít có trật tự hơn.

5.6.2. Phát biểu nguyên lý 2 nhiệt động học :

Tuỳ thuộc vào các lĩnh vực ứng dụng khác nhau (vật lý, hoá học, nhiệt học, điện động học...) nguyên lý 2 được phát biểu dưới các dạng khác nhau. Dưới quan điểm của nhiệt động hoá học, hàm logarit trên đây biểu thị xác suất tồn tại của các hợp chất và dạng tồn tại của nó.

Giả sử trong hệ 2 chất khí (hình 5.5), trạng thái 1 có entropi S_1 :

$$S_1 = k \ln W_1$$

trạng thái 2 có entropi S_2 :

$$S_2 = k \ln W_2$$

thì sự biến đổi entropi khi hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 sẽ là:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = K \ln W_2 - K \ln W_1 = K \ln \frac{W_2}{W_1}$$

Như đã nói ở trên, đây là một hệ tự diễn biến từ trạng thái 1 có xác suất W_1 nhỏ hơn sang trạng thái 2 có xác suất W_2 lớn hơn: $W_2 > W_1$ nên suy ra $\Delta S > 0$.

Vậy trong hệ nhiệt động cô lập, chỉ có những quá trình (kể cả phản ứng hoá học nói riêng) xảy ra với sự tăng entropi mới tự diễn biến.

Entropi là một thông số dung độ, nó có giá trị bằng tổng entropi của tất cả các thành phần của hệ. Thông số cường độ tương ứng với entropi là nhiệt độ. Do vậy, nhiệt năng Q sẽ là:

$$Q = S \cdot T$$

Suy ra:

$$S = \frac{Q}{T} \quad (5-12)$$

Entropi của hệ được tính bằng đơn vị J/K .mol.

5.6.3. Một số phương pháp tính sự biến đổi của entropi :

5.6.3.1. Sự biến đổi của entropi của quá trình giãn nở thuận nghịch, đẳng nhiệt khí lý tưởng

Từ nguyên lý 1 ta có:

$$\Delta U = Q_{\text{tn}} + W_{\text{tn}}$$

Vì hệ đang xét là khí lý tưởng ($\Delta U = 0$)

Nên: $Q_{\text{tn}} + W_{\text{tn}} = 0 \rightarrow Q_{\text{tn}} = -W_{\text{tn}} = PdV$

Thay ,

ta có:
$$Q_{\text{tn}} = \int_1^2 RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Suy ra:
$$\Delta S = \frac{Q_{\text{tn}}}{T} = \frac{RT}{T} \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5-13)$$

Vì quá trình giãn nở ($V_2 > V_1$) nên $\Delta S > 0$.

Vậy quá trình giãn nở thuận nghịch, đẳng nhiệt khí lý tưởng từ trạng thái 1 (tương ứng với V_1) sang trạng thái 2 (tương ứng với V_2) là quá trình tự diễn biến.

Mặt khác, $V_2 > V_1 \rightarrow P_1 > P_2$ suy ra: khí chuyển động từ nơi có áp suất cao đến nơi có áp suất thấp.

5.6.3.2. Sự biến đổi của entropi của quá trình thay đổi trạng thái một chất nguyên chất

Nếu nhiệt biến đổi trạng thái của một mol chất nguyên chất ở điều kiện $T = \text{const}$ và $P = \text{const}$ là ΔH thì ta có entropi biến đổi trạng thái là:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (5-14)$$

5.6.3.3. Sự biến đổi của entropi của một chất nguyên chất theo nhiệt độ

Ở điều kiện đẳng áp ($P = \text{const}$) ta có:

$$\Delta S = \frac{Q_P}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T} \quad (5-15)$$

Nếu C_P thay đổi ít ($C_P \approx \text{const}$) thì:

$$\Delta S = C_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (5-16)$$

Tương tự, sự biến đổi của entropi của một chất nguyên chất ở $V = \text{const}$:

$$\Delta S = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (5-17)$$

Khi nhiệt độ $T_2 > T_1$ ta có $\Delta S > 0 \rightarrow$ Hệ tự diễn biến. Điều này có nghĩa là nhiệt luôn luôn truyền từ nơi có nhiệt độ cao về nơi có nhiệt độ thấp.

5.7. NGUYÊN LÝ III NHIỆT ĐỘNG HỌC. ENTROPI TUYỆT ĐỐI :

5.7.1. Phát biểu nguyên lý 3 nhiệt động học :

Entropi là số đo mức độ hỗn loạn của hệ. Như đã nói ở trên, mức độ hỗn loạn này phụ thuộc vào nhiệt độ. Khi nhiệt độ giảm xuống thì các chuyển động của các nguyên tử, phân tử giảm xuống, entropi giảm xuống.

Vậy giới hạn của entropi là bao nhiêu và ở nhiệt độ nào? Nội dung trả lời câu hỏi này chính là nguyên lý 3 nhiệt động học.

Theo quan điểm nhiệt động học phân tử, khi nhiệt độ giảm gần đến độ không tuyệt đối ($T_0 = 0 \text{ K}$), mọi vật tồn tại dưới dạng một cấu trúc tinh thể hoàn hảo (các dạng chuyển động đều ngừng lại), hệ có năng lượng thấp nhất. Với điều kiện này thì chỉ có một hệ ứng với năng lượng thấp nhất và xác suất nhiệt động của nó bằng 1. Suy ra:

$$S_0 = k \ln W = k \ln 1 = 0 \quad (5-18)$$

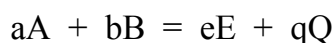
Vậy entropi của các chất nguyên chất dưới dạng tinh thể hoàn hảo ở nhiệt độ không tuyệt đối bằng không.

5.7.2. Entropi tuyệt đối :

Từ điều kiện (khi $T = 0 \text{ K} \rightarrow S_0 = 0$) người ta tính được entropi ở các nhiệt độ khác nhau. Entropi tính được trong trường hợp này được gọi là entropi tuyệt đối. Entropi tuyệt đối tính ở 298 K (25°C) và 1 atm (760 mmHg) được gọi là entropi chuẩn S_{298}^0 .

5.7.3. Cách tính entropi các phản ứng hoá học :

Cho phản ứng tổng quát xảy ra ở nhiệt độ T , ($P = \text{const}$):



Vì entropi là hàm trạng thái nên ta có:

$$\Delta S_T (\text{phản ứng}) = [eS_T (E) + qS_T (Q)] - [aS_T (A) + bS_T (B)]$$

$$\Delta S_T (\text{phản ứng}) = \sum S_T (\text{chất tạo thành}) - \sum S_T (\text{chất tham gia}).$$

5.8. THỂ ĐẲNG NHIỆT - ĐẲNG ÁP :

5.8.1. Khái niệm thể đẳng nhiệt - đẳng áp :

Trong các quá trình hoá học, cùng một lúc có hai khuynh hướng xảy ra:

1. Khuynh hướng các hạt kết hợp lại với nhau làm giảm entropi
2. Khuynh hướng các hạt tách ra khỏi nhau làm tăng entropi

Tổng của hai khuynh hướng trái ngược này của các quá trình hoá học xảy ra ở nhiệt độ và áp suất không đổi ($T = \text{const}$, $P = \text{const}$) được đặc trưng bằng bởi hàm thế nhiệt động gọi là thế nhiệt động đẳng nhiệt - đẳng áp (gọi tắt là thế đẳng áp; năng lượng Gibbs; entanpi tự do) ký hiệu là G :

$$G = H - TS$$

Do không xác định được giá trị tuyệt đối thế đẳng áp nên trong các phản ứng hoá học người ta chỉ có thể xác định sự biến đổi (ΔG) của nó:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5-19)$$

Dựa vào giá trị ΔG có thể tiên đoán được chiều tự diễn biến hoặc không tự diễn biến của quá trình:

- Quá trình tự diễn biến (phản ứng tự xảy ra) là quá trình giảm entanpi tự do:

$$\Delta G < 0$$

- Quá trình không tự diễn biến (không tự xảy ra) là quá trình tăng entanpi tự do:

$$\Delta G > 0$$

- Quá trình cân bằng xảy ra khi:

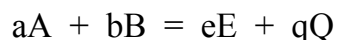
$$\Delta G = 0$$

Như vậy dấu của ΔG xác định chiều của phản ứng hoá học.

1. Nếu $\Delta H < 0$ (phản ứng toả nhiệt) và $\Delta S > 0$, suy ra $\Delta G < 0$, phản ứng tự diễn biến.
2. Nếu $\Delta H > 0$ (phản ứng thu nhiệt) và $\Delta S < 0$, suy ra $\Delta G > 0$, phản ứng không tự xảy ra.
3. Trong 2 trường hợp còn lại ($\Delta H < 0, \Delta S < 0$ và $\Delta H > 0, \Delta S > 0$) dấu của ΔG phụ thuộc vào quan hệ giữa ΔH và $T\Delta S$. Phản ứng chỉ xảy ra trong trường hợp $\Delta G < 0$.

5.8.2. Cách tính sự biến đổi thế đẳng nhiệt - đẳng áp của các phản ứng hoá học

Tương tự như entanpi và entropi, entanpi tự do là một hàm trạng thái nên sự biến đổi của nó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối mà không phụ thuộc vào cách thức xảy ra phản ứng. Vì vậy đối với phản ứng tổng quát:



sự biến đổi entropi tự do sẽ là:

$$\Delta G (\text{phản ứng}) = (e\Delta G_E + q\Delta G_Q) - (a\Delta G_A + b\Delta G_B)$$

Hay:

$$\Delta G (\text{phản ứng}) = \sum \Delta G(\text{chất tạo thành}) - \sum \Delta G(\text{chất tham gia})$$

Sự biến đổi entanpi tự do của phản ứng tạo thành một mol chất từ các đơn chất ban đầu ở điều kiện chuẩn ($T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$) được gọi là entanpi tự do chuẩn, có ký hiệu: ΔG^0_{298} .

Entropi tự do chuẩn tạo thành các đơn chất bằng 0

Chương 6

ĐỘNG HOÁ HỌC

Động hoá học là môn khoa học nghiên cứu về quy luật xảy ra (diễn biến) của các quá trình hoá học trong đó có vận tốc phản ứng hoá học và các yếu tố ảnh hưởng đến vận tốc đó. Việc nghiên cứu này nhằm mục đích điều khiển phản ứng xảy ra với vận tốc cao để đạt được hiệu suất phản ứng lớn nhất.

6.1. VẬN TỐC PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

Vận tốc phản ứng thường được đo bằng biến thiên nồng độ của một trong các chất tham gia hoặc tạo thành trong một đơn vị thời gian. Vận tốc phản ứng được biểu thị bằng đơn vị mol/l.s.

Vận tốc phản ứng cũng có thể biểu diễn bằng sự thay đổi của một trong các tính chất khác của hệ như màu sắc, độ dẫn điện, áp suất...

Nếu tại thời điểm t_1 và t_2 nồng độ của một trong các hợp chất của hệ phản ứng có giá trị tương ứng là C_1 và C_2 , ta có vận tốc v của phản ứng là:

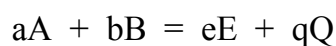
$$v = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (6-1)$$

Trong công thức trên, dấu (+) được sử dụng khi tính theo chất tạo thành sau phản ứng; dấu (-) khi tính theo chất tham gia phản ứng.

Trong các phản ứng hoá học, nồng độ của các chất luôn luôn thay đổi nên thường người ta hay sử dụng công thức tính vận tốc tức thời:

$$v = \pm \frac{dC}{dt} \quad (6-2)$$

Ví dụ, đối với phản ứng tổng quát:



ta có vận tốc tức thời của phản ứng là:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{b}{a} \frac{dC_B}{dt} = +\frac{e}{a} \frac{dC_E}{dt} = +\frac{q}{a} \frac{dC_Q}{dt} \quad (6-3)$$

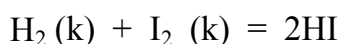
6.2. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN VẬN TỐC PHẢN ỨNG

6.2.1. ảnh hưởng của nồng độ đến vận tốc phản ứng. Định luật tác dụng khối lượng

Sự phụ thuộc của vận tốc phản ứng vào nồng độ được xác định bằng định luật tác dụng khối lượng Gulberg và Waage:

Vận tốc của một phản ứng xảy ra trong môi trường đồng thể ở một nhiệt độ xác định tỷ lệ thuận với tích nồng độ của các chất tham gia phản ứng.

Ví dụ : vận tốc của phản ứng:



được tính theo định luật tác dụng khối lượng là:

(6-4)

Đối với phản ứng tổng quát:



ta có:

$$v = kC_A^m C_B^n \quad (6-5)$$

trong đó : k – hằng số vận tốc

C_A và C_B - nồng độ tương ứng với các hợp chất A và B.

6.2.2. ảnh hưởng của nhiệt độ đến vận tốc phản ứng

Sự tăng nhiệt độ trong đa số các trường hợp đều làm tăng vận tốc phản ứng. Từ kết quả nghiên cứu một số lượng lớn phản ứng, Vant Hoff đã rút ra quy tắc kinh nghiệm sau:

Nếu nhiệt độ phản ứng tăng thêm 10°C thì vận tốc của đa số phản ứng sẽ tăng 2 – 4 lần.

Quy tắc kinh nghiệm Vant Hoff được biểu diễn bằng công thức sau:

$$v_2 = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \cdot v_1 \quad (6-6)$$

trong đó : v_1 và v_2 là vận tốc phản ứng tương ứng với nhiệt độ T_1 và T_2 .

γ - chỉ số nhiệt độ (hệ số Vant Hoff).

Vận tốc phản ứng tính theo công thức Vant Hoff có giá trị gần đúng. Để có giá trị chính xác hơn, người ta xác định vận tốc phản ứng theo phương trình Arrhenius:

$$k = C \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6-7)$$

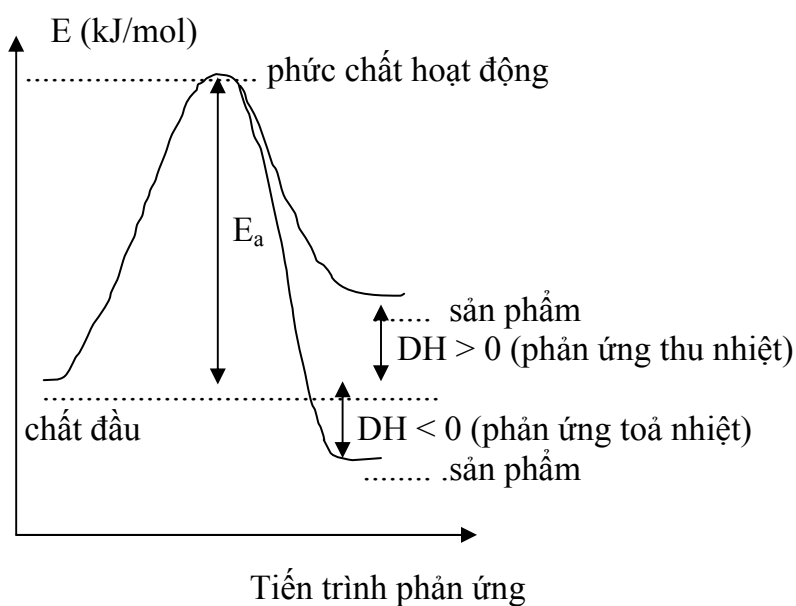
trong đó: k – hằng số vận tốc

C – hằng số trước lũy thừa

E_a – năng lượng hoạt hoá

6.2.3. Thuyết va chạm hoạt động :

Thực nghiệm cho thấy vận tốc phản ứng không phải phụ thuộc vào tần số va chạm (số va chạm trong một đơn vị thời gian) giữa các phân tử của các chất tham gia phản ứng mà chỉ phụ thuộc vào tần số va chạm giữa các phân tử hoạt động cao. Đó là những phân tử được tạo thành do sự tăng năng lượng nhiệt động của phân tử, sự tăng nội năng, sự phân ly thành các gốc tự do hoặc các ion. Năng lượng cần thiết cung cấp cho các phân tử có trong một mol (số Avogadro) để chuyển tất cả chúng thành các phân tử hoạt động được gọi là năng lượng hoạt hoá của phản ứng, có ký hiệu E_a . Nói cách khác nó là năng lượng cần tiêu tốn để chuyển phân tử của các chất tham gia phản ứng thành phức chất hoạt động (hình 6.1).



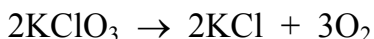
Hình 6.1. Biểu đồ năng lượng của phản ứng hoá học

6.2.4. ảnh hưởng của xúc tác đến vận tốc phản ứng

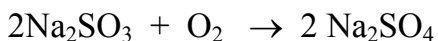
Một trong những phương pháp phổ biến dùng để làm thay đổi vận tốc phản ứng hoá học, đó là sử dụng xúc tác. Xúc tác là những chất hoá học làm thay đổi vận tốc phản ứng bởi sự tham gia của nó vào việc tạo thành phức chất hoạt động nhưng không có mặt trong thành phần của sản phẩm tạo thành. Vai trò của xúc tác trong các phản ứng hoá học là làm thay đổi năng lượng hoạt hoá của phản ứng. Xúc tác dương làm giảm năng lượng hoạt hoá dẫn đến làm tăng vận tốc phản ứng, trái lại xúc tác âm làm tăng năng lượng hoạt hoá - làm giảm vận tốc phản ứng.

Ví dụ:

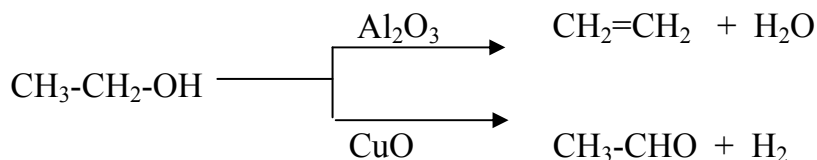
Điôxit mangan MnO_2 là chất xúc tác dương của phản ứng phân huỷ clorat kali:



Rượu etylic là chất xúc tác âm của phản ứng ôxi hoá sunfít natri:



Một trong những đặc tính quan trọng của xúc tác đó là nó có tính chọn lọc rất cao đặc biệt là xúc tác men. Ví dụ, từ rượu etylic với xúc tác khác nhau sẽ thu được sản phẩm khác nhau:



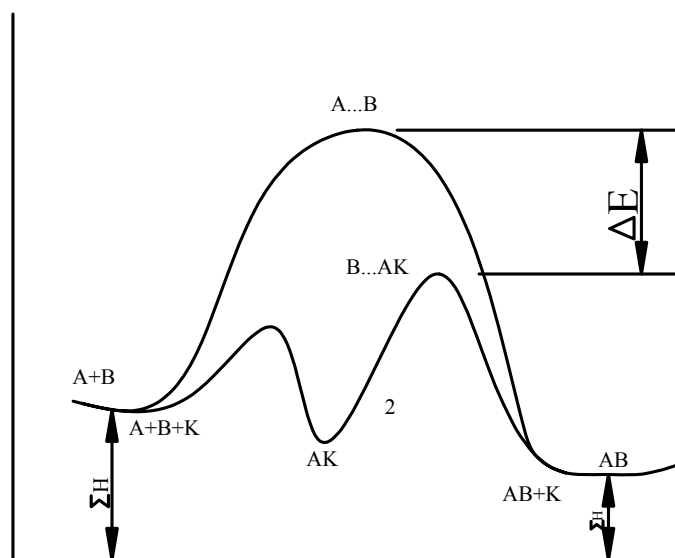
Tác dụng của xúc tác dương làm giảm năng lượng hoạt hoá xảy ra như sau. Giả sử hai hợp chất A và B có khả năng phản ứng với nhau qua bước tạo thành phức hoạt động A ... B, cho sản phẩm AB ($\text{DG} < 0$):



Nhưng do năng lượng hoạt hoá của phản ứng này rất lớn nên thực tế vận tốc phản ứng gần như bằng không. Để làm tăng vận tốc phản ứng người ta cho thêm chất xúc tác K. Chất này dễ dàng phản ứng với A tạo ra phức hoạt động A ... K (phản ứng xảy ra dễ dàng tức là phản ứng có năng lượng hoạt hoá thấp):



Hợp chất AK dễ dàng phản ứng với B để tạo ra sản phẩm AB (hình 6.2).



Hình 6.2. Biểu đồ năng lượng của phản ứng có xúc tác dương

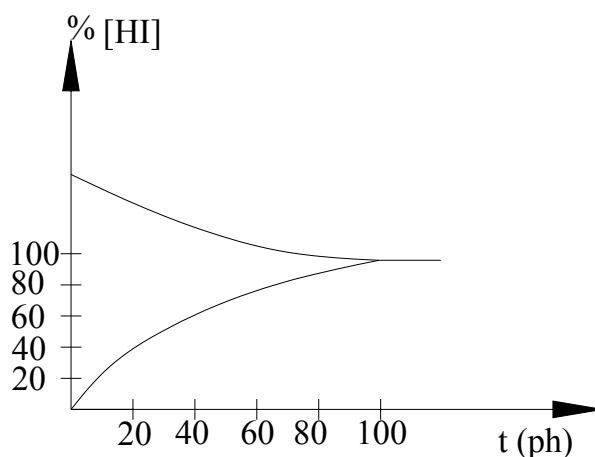
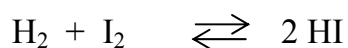
Kết quả trên hình 6.2 cho thấy sự có mặt của xúc tác K đã làm giảm năng lượng hoạt hoá của phản ứng.

Chương 7

CÂN BẰNG HOÁ HỌC VÀ CÂN BẰNG PHA

7.1. CÂN BẰNG HOÁ HỌC :

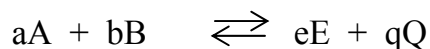
Đa số các phản ứng đều xảy ra theo 2 chiều và khi vận tốc phản ứng thuận bằng vận tốc phản ứng nghịch, phản ứng đạt trạng thái cân bằng. Tại đây cả phản ứng thuận lẫn phản ứng nghịch vẫn tiếp tục xảy ra nên cân bằng loại này được gọi là cân bằng động. Ví dụ, cân bằng trong các phản ứng tạo thành HI từ H_2 và I_2 (hình 7.1):



Hình 7.1. Sự tạo thành (1) và phân huỷ (2) của HI theo thời gian

7.2. HẰNG SỐ CÂN BẰNG

Xét phản ứng thuận nghịch:



Theo định luật tác dụng khối lượng ta có:

vận tốc phản ứng thuận: $v_1 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b$

vận tốc phản ứng nghịch: $v_2 = k_2 \cdot [E]^e \cdot [Q]^q$

Khi phản ứng đạt cân bằng: $v_1 = v_2$ ($\Delta G = 0$), ta có:

Suy ra:

$$k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_2 \cdot [E]^e \cdot [Q]^q$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[E]^e \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Tỷ lệ $\frac{k_1}{k_2}$ là một hằng số được gọi là hằng số cân bằng, ký hiệu là K_C

$$K_C = \frac{[E]^e \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (7-1)$$

K_C là hằng số cân bằng tính theo nồng độ M (mol/l). Trong thực tế người ta còn sử dụng các loại hằng số cân bằng khác như: cân bằng tính theo áp suất K_P , cân bằng tính theo nồng độ mol phần K_N , cân bằng tính theo số mol của các chất tham gia và tạo thành trong phản ứng K_n . Giữa các hằng số cân bằng này có các mối quan hệ sau:

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n} \quad (7-2)$$

với

$$K_P = \frac{P_E^e \cdot P_Q^q}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

trong đó $\Delta n = (n_E + n_Q) - (n_A + n_B)$

$$K_P = K_N P^{\Delta n} \quad (7-3)$$

với

$$K_N = \frac{N_E^e \cdot N_Q^q}{N_A^a \cdot N_B^b}$$

trong đó nồng độ mol phần: $N_i = \frac{n_i}{n_A + n_B + n_E + n_Q}$

$$K_P = K_n \left(\frac{P}{\sum n_i} \right)^{\Delta n} \quad (7-4)$$

với

$$K_n = \frac{n_E^e \cdot n_Q^q}{n_A^a \cdot n_B^b}$$

trong đó: n_i – số mol của các chất

P - áp suất chung của phản ứng

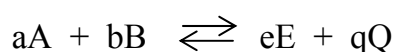
Nếu phản ứng có $\Delta n = 0$ thì các hằng số cân bằng sẽ bằng nhau:

$$K_P = K_C = K_N = K_n.$$

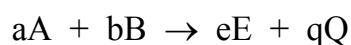
7.3. SỰ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG. NGUYÊN LÝ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG LE CHATELIER

7.3.1. Sự chuyển dịch cân bằng

Như đã nói ở trên, cân bằng hoá học là sự cân bằng động. Ví dụ phản ứng tổng quát:



đang ở trạng thái cân bằng 1 ($\Delta G_1 = 0$). Nếu ta thay đổi chỉ một trong các thông số trạng thái (P, C hoặc T...) thì cân bằng đó sẽ bị phá vỡ ($\Delta G \neq 0$): phản ứng sẽ xảy ra theo một chiều (giả sử chiều thuận):



cho đến khi thiết lập được một cân bằng mới 2 ($\Delta G_2 = 0$) tương ứng với điều kiện mới.

Vậy sự chuyển từ một trạng thái cân bằng này sang một trạng thái cân bằng khác dưới tác động của các yếu tố điều kiện phản ứng được gọi là sự chuyển dịch cân bằng.

7.3.2. ảnh hưởng của các yếu tố điều kiện phản ứng đến chuyển dịch cân bằng

Ba yếu tố có ảnh hưởng lớn nhất đến sự chuyển dịch cân bằng là nồng độ, nhiệt độ và áp suất.

7.3.2.1. ảnh hưởng của nồng độ

Từ biểu thức tính hằng số cân bằng theo nồng độ: $K_c = \frac{[E]^e \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b}$

Ta thấy với $K_C = \text{const}$, nếu tăng $[A]$ hoặc $[B]$ thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều từ trái qua phải để làm tăng $[E]$ và $[Q]$ (làm giảm $[A]$ hoặc $[B]$). Nếu giảm $[A]$ hoặc $[B]$ thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều từ phải qua trái để làm giảm $[E]$ và $[Q]$ (làm tăng $[A]$ hoặc $[B]$).

Như vậy, tăng nồng độ của một trong các chất của trạng thái cân bằng, cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều làm giảm chất đó. Giảm nồng độ của một trong các chất của trạng thái cân bằng, cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều làm tăng chất đó.

7.3.2.2. ảnh hưởng của nhiệt độ

Quan hệ giữa entanpi tự do và hằng số cân bằng được biểu thị qua công thức:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad \text{hay} \quad \Delta H - T \Delta S = -RT \ln K$$

Suy ra:
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (7-5)$$

Từ biểu thức trên ta nhận thấy:

Với $\Delta H > 0$, nếu T tăng thì K sẽ giảm. Để hằng số cân bằng không đổi thì cân bằng phải chuyển dịch theo chiều làm tăng K (chiều từ trái qua phải để làm giảm T).

Với $\Delta H < 0$, nếu T tăng thì K sẽ tăng. Để hằng số cân bằng không đổi thì cân bằng phải chuyển dịch theo chiều làm giảm K (chiều từ phải qua trái để làm giảm T).

Như vậy, nếu phản ứng đang ở trạng thái cân bằng mà ta thay đổi nhiệt độ của phản ứng thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều chống lại sự thay đổi nhiệt độ đó.

7.3.2.3. Ảnh hưởng của áp suất

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

ta có: $\ln K_p = \ln K_N + \Delta n \ln P \rightarrow \ln K_N = \ln K_p - \Delta n \ln P$

Với T = const, ta có:
$$\frac{d \ln K_N}{dP} = -\frac{\Delta n}{P} \quad (7-6)$$

Từ biểu thức trên ta nhận thấy:

Nếu $\Delta n > 0$, khi P tăng thì K_N tăng. Để hằng số cân bằng không đổi thì cân bằng phải chuyển dịch theo chiều làm giảm K_N (chiều từ phải qua trái để làm giảm P).

Nếu $\Delta n < 0$, khi P tăng thì K_N giảm. Để hằng số cân bằng không đổi thì cân bằng phải chuyển dịch theo chiều làm tăng K_N (chiều trái qua phải để làm giảm P).

Như vậy, nếu phản ứng đang ở trạng thái cân bằng mà ta thay đổi áp suất chung của phản ứng thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều chống lại sự thay đổi áp suất đó.

7.3.3. Nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier

Nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố đến sự chuyển dịch cân bằng phản ứng, năm 1884 Le Chatelier đã đưa ra nguyên lý chuyển dịch cân bằng:

Một hệ đang ở trạng thái cân bằng, nếu ta thay đổi một trong các thông số trạng thái của hệ thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều chống lại sự thay đổi đó.

7.4. CÂN BẰNG PHA

7.4.1. Một số khái niệm cơ bản

** Pha:*

Tập hợp tất cả các phần đồng thể của hệ có thành phần, tính chất vật lý, hoá học giống nhau và có bề mặt phân chia với các phần khác của hệ gọi là pha.

Ví dụ, hệ nước và nước đá là hệ có 2 pha trong đó một pha là nước lỏng và một pha là nước đá. Hệ này được gọi là hệ dị thể vì có 2 pha; nước lỏng hoặc nước đá là hệ đồng thể vì chỉ có một pha.

** Cân bằng pha:*

Cân bằng trong các hệ dị thể mà ở đó không xảy ra phản ứng hoá học giữa các cấu tử với nhau nhưng xảy ra các quá trình biến đổi pha của các cấu tử được gọi là cân bằng pha.

** Cấu tử:*

Phần hợp thành là những hợp chất hoá học đồng nhất của hệ có thể tách ra và tồn tại độc lập bên ngoài hệ gọi là cấu tử, có ký hiệu R.

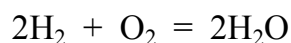
Ví dụ, dung dịch muối ăn có 2 cấu tử là H_2O và $NaCl$ (các ion Na^+ , Cl^- ... không phải cấu tử).

** Số cấu tử độc lập:*

Số nhỏ nhất các cấu tử đủ để mô tả thành phần của tất cả các pha có trong hệ gọi là số cấu tử độc lập, có ký hiệu K. $K = R - q$

Số cấu tử độc lập K có khi bằng R nhưng cũng có khi khác R. Khi xét một hệ mà trong đó không xảy ra sự chuyển đổi hoá học (các cấu tử không tác dụng với nhau) ta

có: $R = K$. Trong ví dụ dung dịch muối ăn trên đây $R = K = 2$. Mặt khác, nếu xét hệ mà trong đó xảy các tương tác hoá học thì ta có $R \neq K$. Ví dụ, đối với hệ phản ứng:



ta có: $R = 3$, K có thể là 1 hoặc 2.

$$K = R - 1 = 3 - 1 = 2$$

vì bất kỳ một cấu tử nào của hệ cũng có thể xác định được bằng 2 cấu tử kia.

7.4.2. Quy tắc pha Gibbs

Như ta đã biết, sự cân bằng của hệ phụ thuộc vào các điều kiện (nhiệt độ, áp suất, nồng độ). Số điều kiện có thể thay đổi một cách độc lập mà không làm thay đổi số pha và loại pha của hệ được gọi là số bậc tự do, có ký hiệu C .

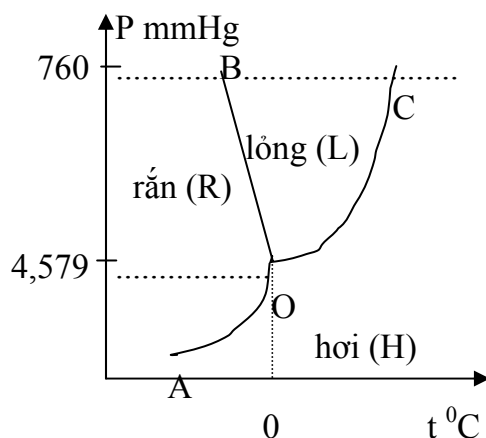
Nghiên cứu cân bằng pha của hệ dị thể, Gibbs đã đưa ra quy tắc sau:

Trong hệ cân bằng, số lượng pha f , số bậc tự do C và số cấu tử độc lập K liên hệ với nhau qua biểu thức:

$$C = K - \phi + 2 \quad (7-7)$$

7.4.3. Cân bằng pha trong hệ một cấu tử

Trong nghiên cứu cân bằng pha người ta thường hay chọn phương pháp đồ thị bằng cách xây dựng giản đồ trạng thái trên cơ sở của các giá trị thực nghiệm. Giản đồ trạng thái có thể xây dựng cho một hợp chất bất kỳ và nó cho phép xác định điều kiện bền của pha hoặc cân bằng pha. Hình 7.2 dưới đây là giản đồ trạng thái của nước.



Hình 7.2. Giản đồ trạng thái của nước

Trên hình 7.2 cho thấy mỗi một miền được giới hạn bởi các đường cân bằng pha, tương ứng với một pha xác định (đá, lỏng, hơi). Số bậc tự do theo quy tắc pha Gibbs trên mỗi miền là:

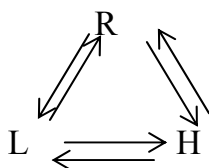
$$C = K - \phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

Hệ có $C = 2$ được gọi là hệ nhị biến, có nghĩa là sự cân bằng của hệ trong trường hợp này phụ thuộc vào 2 điều kiện. Nếu $C = 0$ – hệ vô biến; $C = 1$ – hệ nhất biến ...

Đường OA biểu thị sự cân bằng giữa 2 pha R – H; OB – giữa R $\Leftrightarrow$ L; OC – giữa L – H. Mỗi một đường tương ứng với 2 pha và do đó số bậc tự do theo quy tắc pha Gibbs trên mỗi đường là:

$$C = K - \phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

Điểm O là điểm cắt của 3 đường (điểm ba). Điểm này tương ứng với cân bằng giữa 3 pha:



Số bậc tự do tính theo quy tắc pha Gibbs tại điểm này là:

$$C = K - \phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$$

Chương 8

DUNG DỊCH

8.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CHUNG

8.1.1. Hệ phân tán

Một hệ gồm hai (hay nhiều tiểu phần) trong đó một tiểu phần ở dạng các hạt bị tán nhỏ được phân bố vào trong tiểu phần kia thì hệ đó được gọi là hệ phân tán

Chất phân bố được gọi là pha phân tán, còn chất trong đó có pha phân tán phân bố gọi là môi trường phân tán. Môi trường phân tán có thể là chất khí, chất lỏng hoặc chất rắn.

Ví dụ : Hệ phân tán bụi, không khí (pha phân tán - các hạt bụi, môi trường phân tán- không khí)

Tính chất của một hệ phân tán , đặc biệt tính bền của nó phụ thuộc vào kích thước của pha phân tán. Pha phân tán có kích thước hạt càng lớn thì hệ phân tán đó càng ít bền và ngược lại hệ có pha phân tán có kích thước hạt càng nhỏ thì càng bền. Dựa vào kích thước hạt của pha phân tán người ta phân chia thành các hệ phân tán sau:

*** Hệ thô:**

Trong hệ này hạt pha phân tán có kích thước hạt từ 10^{-7} đến 10^{-4} m. Hệ này gồm có huyền phù và nhũ tương, hệ này không bền.

- Huyền phù là hệ được tạo thành bởi pha phân tán thô (chất rắn) và môi trường phân tán (chất lỏng) . Ví dụ: Nước đục

- Nhũ tương là hệ được tạo thành từ hai chất lỏng trong đó chất này được phân bố vào trong chất kia . Ví dụ: Sữa động vật.

*** Hệ keo:**

Là hệ phân tán có các hạt pha phân tán có kích thước từ 10^{-7} đến 10^{-9} m. Những hạt này không bị lắng xuống theo thời gian, đi qua được giấy lọc và không quan sát được bằng kính hiển vi thông thường...

*** Hệ phân tán phân tử :**

Là hệ phân tán có các hạt pha phân tán có kích thước bậc phân tử . ở đây chất hoà tan được phân chia thành các phân tử riêng biệt Ví dụ : các dung dịch thật của đường, rượu, axeton...

*** Hệ phân tán ion:**

Trong hệ này các hạt pha phân tán tồn tại dưới dạng những ion riêng biệt . Trường hợp này được đặc trưng cho dung dịch của các chất điện li như NaCl, KNO₃, KCl... Kích thước của hạt phân tán và của môi trường phân tán là bằng nhau.

8.1.2. Định nghĩa dung dịch

Trong hoá học hai hệ phân tán có ý nghĩa nhất là phân tử và ion được gọi là dung dịch:

Dung dịch là một hệ đồng thể có thành phần biến đổi trong một phạm vi tương đối rộng gồm không ít hơn hai chất ở trạng thái phân tử hay dạng ion

*** Dung môi:**

Một hệ đồng thể có nghĩa là các tiểu phần của hệ được phân tán vào nhau dưới dạng phân tử , nguyên tử và ion..Tiểu phần có trạng thái không thay đổi khi tạo thành dung dịch được gọi là dung môi. Trong trường hợp dung dịch được tạo thành bằng phương pháp trộn chất khí với chất khí , chất lỏng với chất lỏng , chất rắn với chất rắn thì dung môi là tiểu phần nào có khối lượng trội hơn , chất còn lại là chất tan. Căn cứ vào trạng thái tồn tại, dung dịch được chia thành dung dịch khí, dung dịch lỏng, dung dịch rắn

*** Dung dịch khí:**

ở điều kiện áp suất thường dung dịch khí được xem như là một hỗn hợp khí . Ví dụ không khí là một hỗn hợp gồm các chất khí hoà tan vào nhau (Nitơ 78%, Oxi 21%, khí trơ 1%, đioxit cacbon, hơi nước...)

*** Dung dịch rắn:**

Dung dịch rắn được tạo thành khi làm lạnh một hợp kim lỏng của các kim loại (có cùng một loại mạng lưới tinh thể và có kích thước nguyên tử xấp xỉ nhau...) hoà tan trong

nhau theo bất kỳ mọi tỷ lệ (giống như rượu hoà tan trong nước) đó là những hợp kim như: Ag-Cu; Cu-Ni; Mn-Fe; Ag-Au; Pt-Au...

*** Dung dịch lỏng:**

Dung dịch lỏng được tạo thành khi chất tan là khí , lỏng hoặc rắn còn dung môi là chất lỏng. Trong hoá học loại dung dịch này có ý nghĩa rất lớn và được quan tâm nghiên cứu nhiều nhất.

8.1.3. Các phương pháp biểu diễn nồng độ của dung dịch

Một trong những đặc tính quan trọng của dung dịch là thành phần của nó. Thành phần định tính cho biết về bản chất các cấu tử của dung dịch còn thành phần định lượng cho biết mỗi cấu tử được chứa trong dung dịch với những nồng độ là bao nhiêu .

Nồng độ của dung dịch là lượng chất tan có trong một đơn vị khối lượng hoặc một đơn vị thể tích dung dịch hay trong một đơn vị khối lượng dung môi.

Có những cách biểu diễn nồng độ khác nhau và dưới đây là một số phương pháp biểu diễn thường được dùng nhiều trong thực tế:

*** Nồng độ phần trăm:**

Nồng độ phần trăm C_i là khối lượng gam chất tan có trong 100 gam dung dịch.

$$C_i = \frac{m_i}{m} \times 100 \quad (\%) \quad (8-1)$$

Trong đó: m_i - Khối lượng chất tan (gam)

m - Khối lượng dung dịch bao gồm cả chất tan (gam)

*** Nồng độ molan:**

Nồng độ molan ε là số mol chất tan i trong 1000 gam dung môi :

$$\varepsilon = \frac{n_i}{m} \times 1000 \quad (\text{molan}) \quad (8-2)$$

Trong đó : - n_i là số mol chất tan trong m gam dung môi.

*** Nồng độ mol:**

Nồng độ mol M là số mol chất tan có trong 1 lít dung dịch.

Ví dụ: dung dịch HCl 1M có nghĩa là trong 1 lít dung dịch có 1 mol HCl

*** Nồng độ đương lượng:**

Nồng độ đương lượng N là số đương lượng gam của chất tan trong 1 lít dung dịch.

Ví dụ: dung dịch KOH 1N có nghĩa là trong lít dung dịch có 1 đương lượng gam KOH.

Trong phương pháp định phân người ta thường sử dụng rộng rãi biểu thức về định luật đương lượng sau đây:

Nếu cho V_A ml dung dịch A nồng độ N_A tác dụng vừa đủ với V_B ml dung dịch B với nồng độ N_B thì ta có:

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B \quad (8-3)$$

*** Nồng độ phần mol của chất tan i:**

Nồng độ phần mol N_i hay còn gọi là nồng độ mol phần là tỉ số giữa số mol n_i của nó với tổng số mol $\sum n_i$ của tất cả các chất tạo nên dung dịch.

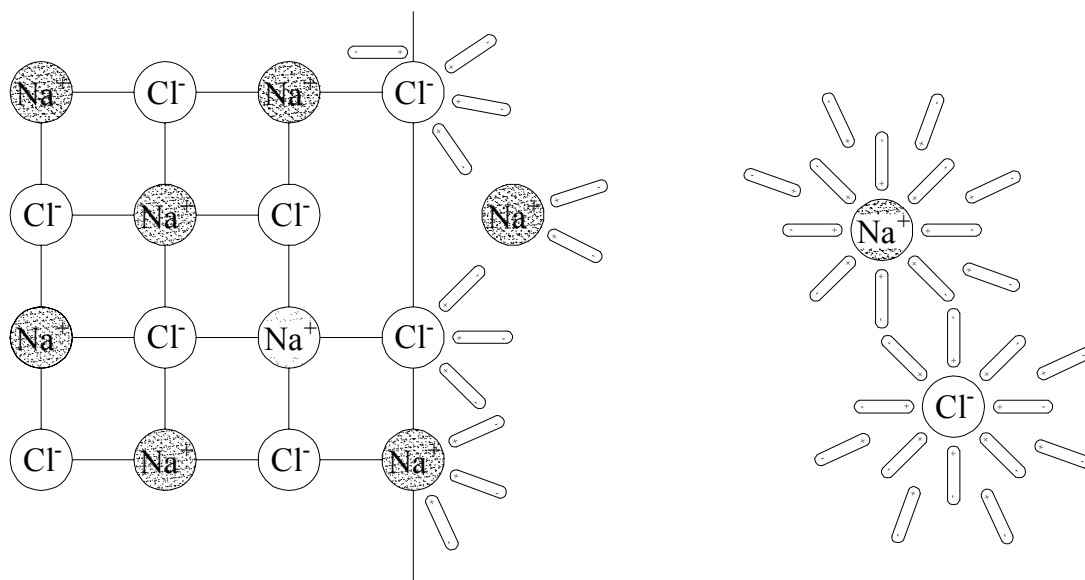
$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (8-4)$$

Từ biểu thức (8-4) suy ra: $\sum N_i = 1$

8.1.4. Tương tác giữa dung môi và chất tan, độ hoà tan

8.1.4.1. Tương tác giữa dung môi và chất tan

Hoà tan là sự phân tán chất tan dưới dạng ion, nguyên tử phân tử vào trong khắp thể tích của dung môi bằng 2 quá trình : phá vỡ trạng thái tập hợp của chất tan và tương tác của dung môi với các hạt hoà tan để tạo thành các sonvat (nếu dung môi là nước thì gọi là các hydrat) (Hình 8.1)



Hình 8.1. Sơ đồ hoà tan tinh thể NaCl vào nước.

Sự hoà tan tự xảy ra và không thuận nghịch cho đến khi hệ đạt trạng thái cân bằng (dung dịch bão hoà). Do vậy trong quá trình hoà tan ta có:

$$\Delta G = \Delta H_{ht} - T\Delta S < 0 \quad (8-5)$$

Trong đó

$$\Delta H_{ht} = \Delta H_s + \Delta H_{CT} \quad (8-6)$$

$$\Delta S = \Delta S_{pt} + \Delta S_s \quad (8-7)$$

Entropi phân tán có giá trị dương ($\Delta H_{pt} > 0$);

Entropi sonvat có giá trị âm ($\Delta H_s < 0$) và $|(\Delta H_{pt})| > |\Delta H_s|$ nên theo (8-7) ta có $\Delta S > 0$. Nhưng giá trị ΔS không lớn lắm nên gần như không gây ảnh hưởng đến entropi hoà tan ΔH_{ht} .

Entropi sonvat hoá có giá trị âm ($\Delta H_s < 0$) còn entropi phá vỡ cấu trúc tinh thể có giá trị dương ($\Delta H_{CT} > 0$) nên theo (8-6) ΔH_{ht} có thể âm hoặc dương

Nhiệt lượng thoát ra hay thu vào khi hoà tan một mol của một chất gọi là nhiệt hoà tan

Sự hoà tan của chất rắn vào chất lỏng, chất lỏng vào chất rắn chất khí vào chất lỏng thường xảy ra với sự toả nhiệt ($\Delta H_{ht} < 0$)

Tuy nhiên trong một số trường hợp sự hoà tan của chất rắn vào chất lỏng xảy ra với sự thu nhiệt ($\Delta H_{ht} > 0$). Ví dụ sự hoà tan của các muối NaCl, NH_4OH vào nước. Điều này được giải thích bởi giá trị của $T\Delta S > \Delta H_{ht}$

8.1.4.2. Độ hoà tan

Nếu ta cho một chất A hoà tan vào trong một chất B ở một điều kiện xác định thì quá trình đó tự xảy ra không thuận nghịch cho đến khi hệ đạt trạng thái cân bằng ($\Delta G = 0$). Dung dịch thu được này gọi là dung dịch bão hoà. Nồng độ của dung dịch bão hoà có giá trị không đổi và được gọi là độ hoà tan. Thường độ hoà tan được ký hiệu s là số gam chất tan trong 100 gam dung môi

Cho tới nay chưa có một định luật tổng quát về độ hoà tan nhưng nhìn chung độ hoà tan của các chất khác nhau thì khác nhau và phụ thuộc vào nhiệt độ. Mặt khác ở một mức độ nhất định có thể áp dụng qui tắc kinh nghiệm : các chất có cấu tạo phân tử giống nhau thì dễ hoà tan trong nhau (các chất không phân cực hoặc ít phân cực thì dễ hoà tan trong dung môi không phân cực ; các chất phân cực thì dễ hoà tan trong dung môi phân cực).

*** Độ hoà tan chất khí vào chất lỏng:**

Độ hoà tan của các chất khí trong các chất lỏng thường rất khác nhau và khi nhiệt độ tăng lên thì độ hoà tan của các chất khí trong các dung môi phân cực giảm còn trong các dung môi không phân cực lại tăng lên. Mặt khác độ hoà tan của các chất khí trong các chất lỏng tỷ lệ thuận với áp suất của nó trên bề mặt chất lỏng theo định luật Henry:

$$m = kp \quad (8-8)$$

Trong đó:

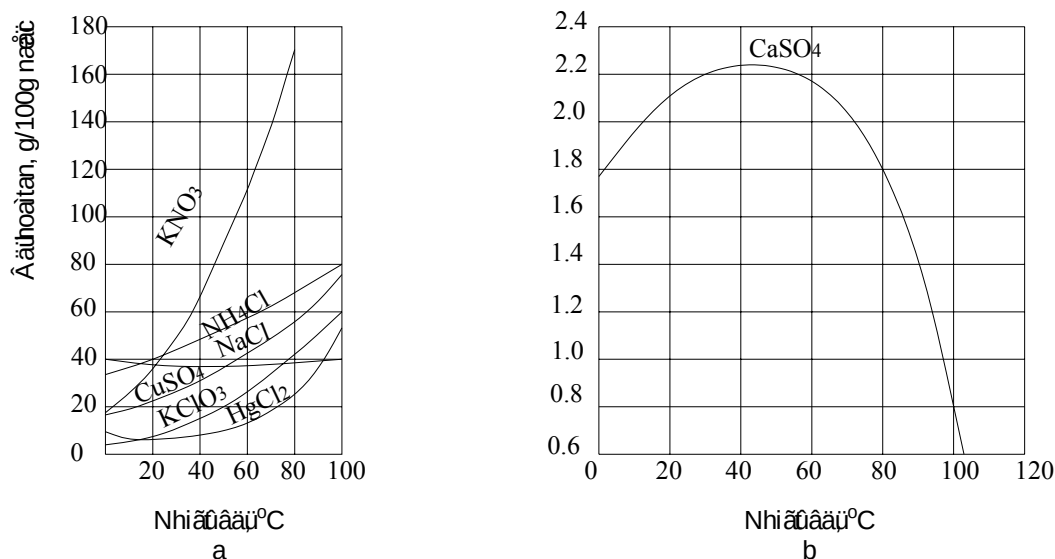
- m- Khối lượng khí hoà tan trong một thể tích xác định của chất lỏng
- k- Hệ số tỷ lệ phụ thuộc vào bản chất của chất khí và dung môi

*** Độ hoà tan chất lỏng vào chất lỏng:**

Độ hoà tan của chất lỏng vào chất lỏng có thể là vô hạn (hoà tan của rượu etylic vào nước), nhưng thường thì có giới hạn (hoà tan ete vào nước).

Mặt khác khi nhiệt độ tăng thì độ hoà tan của chất lỏng vào trong chất lỏng có thể tăng (hoà tan nước vào ete) hoặc có thể giảm (ete vào nước).

*** Độ hoà tan chất rắn vào chất lỏng:**



Hình 8.2 : Sự phụ thuộc độ hoà tan của một số chất vào nhiệt độ

Độ hoà tan của hầu hết chất rắn vào chất lỏng tăng lên khi nhiệt độ tăng (Hình 8.2 a). Tuy nhiên trong một số trường hợp khi nhiệt độ tăng độ hoà tan của chất rắn giảm (Hình 8.2 b)

Khi nhiệt độ giảm thì độ hoà tan của chất rắn giảm. Giả sử ở nhiệt độ t_1 độ hoà tan của chất rắn là s_1 và ở nhiệt độ t_2 là s_2 . Vậy khi nhiệt độ giảm từ t_2 đến t_1 thì có một lượng chất rắn $a = s_2 - s_1$ kết tinh lại. Tuy nhiên trong một số trường hợp nếu ta làm nguội thật cẩn thận dung dịch bão hoà của một số chất thì khi đến nhiệt độ giảm đến t_1 ta không thu được một lượng chất rắn a kết tinh lại. Dung dịch như vậy gọi là dung dịch quá bão hoà - dung dịch có nồng độ lớn độ hoà tan ở nhiệt độ đó.

Dung quá bão hoà không bền do đó chỉ cần khuấy nhẹ hoặc cho vào dung dịch này một một vài tinh thể mầm kết tinh thì lượng chất rắn a sẽ kết tinh lại và dung dịch sẽ trở thành bão hoà.

8.2. TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH CHẤT KHÔNG ĐIỆN LI

8.2.1. Áp suất hơi của dung dịch lỏng chất không điện li và không bay hơi

Hơi cân bằng với dung dịch lỏng gọi là hơi bão hoà của dung dịch.

Nếu nó chứa mọi cấu tử của dung dịch thì áp suất hơi sẽ bằng tổng áp suất hơi riêng phần của các cấu tử. Đối với dung dịch không bay hơi hệ 2 cấu tử dưới đây, áp suất hơi bão hoà là áp suất của dung môi nguyên chất.

8.2.2. Định luật Raoult về độ giảm áp suất hơi của dung môi trên dung dịch

Năm 1886 bằng thực nghiệm Raoult đã tìm thấy áp suất hơi của dung môi trên dung dịch lỏng bé hơn áp suất của dung môi lỏng nguyên chất ở cùng nhiệt độ và áp suất ngoài.

Đối với dung dịch lỏng áp suất hơi P_1 của dung môi tỷ lệ với phần mol N_1 của nó:

$$P_1 = k_1 \cdot N_1 \quad (8-9)$$

Khi $N_1 = 1$ (dung môi lỏng nguyên chất) $P_1 = P_1^0 = k_1$ có nghĩa là k_1 chính là áp suất hơi P_1^0 của dung môi lỏng (cấu tử 1) nguyên chất ở cùng nhiệt độ đó:

$$P_1 = P_1^0 \cdot N_1 \quad (8-10)$$

Gọi N_2 là phần mol của chất tan (cấu tử 2 trong dung dịch), đối với hệ 2 cấu tử ta có :

$$N_1 + N_2 = 1$$

suy ra: $N_1 = 1 - N_2$

Thay N_1 vào (8-10), ta có:

$$P_1 = P_1^0 \cdot (1 - N_2)$$

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = N_2 \quad \text{hay} \quad \frac{\Delta P}{P_1^0} = N_2 \quad (8-11)$$

Hiệu $P = P_1^0 - P_1$ gọi là độ giảm tuyệt đối áp suất hơi của dung môi

Còn $\Delta P / P_1^0$ gọi là độ giảm tương đối áp suất hơi của dung môi và ở dạng (8-11) định luật Raoult có thể phát biểu :

Độ giảm tương đối áp suất hơi của dung môi trên dung dịch loãng không điện li bằng phần mol của chất tan trong dung dịch

Đối với dung dịch rất loãng , $n_2 \ll n_1$, (8-11) có thể viết :

$$\frac{\Delta P}{P_1^0} = N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{m}{n_1 M} \quad (8-12)$$

Trong đó:

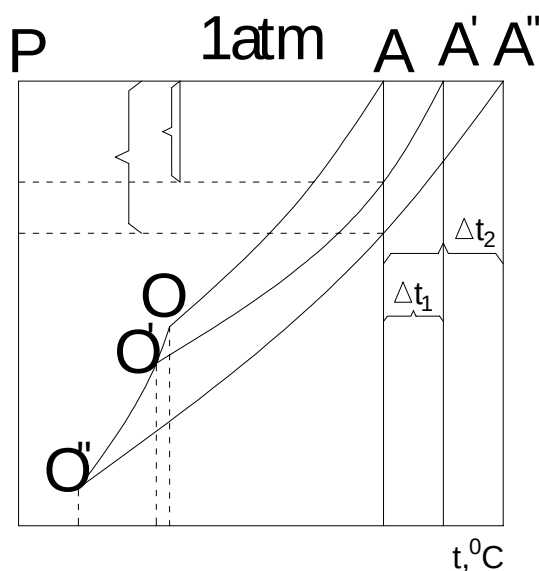
m - khối lượng chất tan có trong n_1 mol dung môi

M : Khối lượng mol của chất tan

ở dạng (8-12) định luật Raoult có thể phát biểu :

Độ giảm tương đối áp suất hơi của dung môi trên dung dịch loãng không điện li tỷ lệ với số mol của chất hoà tan có trong một lượng dung môi xác định

8.2.3. Độ giảm nhiệt độ đông đặc và độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch loãng chất tan không bay hơi:



Hình 8.3 : Biểu đồ độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch

Bất cứ pha lỏng nào nguyên chất hay dung dịch cũng bắt đầu sôi ở nhiệt độ mà tại đó áp suất hơi bão hoà của nó bằng áp suất ngoài và đông đặc ở nhiệt độ mà tại đó áp suất hơi của nó bằng áp suất của tinh thể chất rắn của pha lỏng

Khi ta cho vào dung môi 1 chất tan không bay hơi thì áp suất hơi của dung môi trên dung dịch sẽ giảm xuống dẫn đến làm tăng nhiệt độ sôi và làm giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch (so với dung môi nguyên chất)

Trên hình (8.3) biểu diễn sự phụ thuộc áp suất hơi của dung môi nguyên chất ($H_2O - OA$) và dung dịch ($O' A', O'' A''$) vào nhiệt độ. Từ giản đồ ta thấy dung dịch đông đặc ở nhiệt độ thấp hơn và sôi ở nhiệt độ cao hơn so với dung môi nguyên chất . Giá trị định lượng lượng của sự phụ thuộc đó đã được Raoult thiết lập:

$$\Delta T_d = k_d \cdot e \quad (8-13)$$

$$\Delta T_s = k_s \cdot e \quad (8-14)$$

trong đó:

$$\Delta T_d (\text{độ giảm nhiệt độ đông đặc}) = T_d(\text{dung môi}) - T_d(\text{dung dịch})$$

$$\Delta T_s (\text{độ tăng nhiệt độ sôi}) = T_s(\text{dung dịch}) - T_s(\text{dung môi})$$

k_d, k_s - hằng số nghiệm đông và hằng số nghiệm sôi;

e - nồng độ molan (số mol chất tan trong 1000 gam dung môi).

Nếu gọi m là khối lượng gam chất tan có trong D gam dung môi , M khối lượng mol chất tan thì (8.13) và (8.14) có dạng:

$$\Delta T_d = k_d \frac{m \cdot 1000}{MD} \quad (8-15)$$

$$\Delta T_s = k_s \frac{m \cdot 1000}{MD} \quad (8-16)$$

Phương pháp xác định M dựa vào (8-15) hoặc (8-16) được gọi là phép nghiệm lạnh hoặc phép nghiệm sôi

Đây là những phương pháp thực nghiệm được sử dụng rộng rãi trong thực tế.

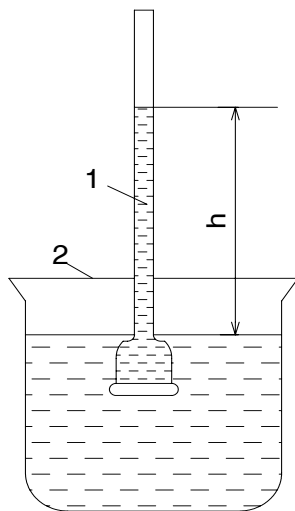
8.2.4. Áp suất thẩm thấu:

* Thí nghiệm 1:

Giả sử cho hợp chất $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tiếp xúc với nước. Các phân tử của chất tan sẽ khuếch tán vào dung môi còn các phân tử dung môi sẽ khuếch tán theo chiều ngược lại: hướng khuếch tán của phân tử các hợp chất xảy ra theo chiều từ nơi có nồng độ cao đến nơi có nồng độ thấp. Kết quả của sự khuếch tán hai chiều dẫn đến làm cân bằng nồng độ trong tất cả thể tích dung dịch.

*** Thí nghiệm 2:**

Nếu ta nhúng bình nghiệm 1 đựng dung dịch đường có đáy là một màng bán thấm (màng chỉ cho dung môi đi qua còn chất tan không đi qua được) vào cốc nước 2 (hình 8.4).



Hình 8.4 : Thiết bị đơn giản đo áp suất thẩm thấu

Các phân tử nước từ nơi có nồng độ cao (từ cốc nước 2) sẽ khuếch tán qua màng bán thấm đến nơi có nó có nồng độ thấp (bình nghiệm 1). Hiện tượng khuếch tán một chiều các phân tử dung môi đi qua màng bán thấm gọi là sự thẩm thấu. Lực tác dụng lên một đơn vị bề mặt ngăn cản các phân tử dung môi đi qua màng bán thấm gọi là áp suất thẩm thấu. Trong thí nghiệm trên áp suất thẩm thấu chính bằng áp suất thủy tĩnh của cột dung dịch có chiều cao là h

Năm 1886 bằng thực nghiệm Vant Hoff đã thiết lập được phương trình tính áp suất thẩm thấu của dung dịch loãng :

$$P_t = CRT \quad (8-17)$$

Trong đó C là nồng độ mol

Nếu n_2 là số mol chất tan có trong thể tích V của dung dịch, m là số gam chất tan có trong thể tích đó và M là khối lượng phân tử chất tan ta có :

$$P_t = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{MV} \quad (8-18)$$

Vậy định luật Vant Hoff có thể phát biểu:

Áp suất thẩm thấu của dung dịch loãng có giá trị bằng áp suất mà số mol chất tan có được nếu như ở trạng thái khí lí tưởng nó chiếm một thể tích bằng thể tích V của dung dịch và ở cùng một nhiệt độ T như dung dịch.

8.3. TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

8.3.1. Thuyết điện ly

8.3.1.1. Tính chất bất thường của dung dịch điện li

Tất cả các hợp chất được chia thành 2 loại: chất điện li và chất không điện li.

Chất điện li (axít, bazơ, muối) là những hợp chất mà ở trạng thái dung dịch lỏng hoặc nóng chảy có khả năng dẫn điện. Chất không điện li (rượu, ete, hydrocacbon...) là những chất không dẫn điện. Trong phần tiếp theo chỉ nghiên cứu dung dịch nước của axít, bazơ và muối.

Nghiên cứu tính chất của dung dịch điện li người ta nhận thấy rằng các giá trị: độ giảm áp suất hơi bão hoà Dp' , độ giảm nhiệt độ đông đặc Dt'_d , độ tăng nhiệt độ sôi Dt'_s và áp suất thẩm thấu P_t' thu được bằng thực nghiệm đều lớn hơn Dp , Dt_d , Dt_s , P tương ứng tính theo lý thuyết của dung dịch chất không điện li.

8.3.1.2. Thuyết điện li của Arrhenius

Tính chất bất thường trên đây của dung dịch chất điện li được Arrhenius giải thích bằng thuyết điện li. Theo ông khi hoà tan trong nước các phân tử chất điện li phân li thành các phân tử mang điện tích dương (ion dương) và các phân tử mang điện tích âm (ion âm). Hiện tượng các phân tử phân li thành các ion gọi là sự điện li hay sự ion hoá. Dưới tác dụng của dòng điện, các ion dương chuyển đến catot và các ion âm chuyển đến anot - dung dịch dẫn điện.

Đề định lượng về tính chất bất thường của dung dịch chất điện li Van't Hoff đã đưa vào các công thức (8-11, 8-13, 8-14, 8-17) thừa số hiệu chỉnh i gọi là hệ số Van't Hoff. Như vậy đối với dung dịch chất điện li ta có:

$$\frac{\Delta p'}{p_1^0} = i \frac{\Delta p}{p_1^0} = i N_2$$

$$\Delta t'_d = i k_d \cdot C$$

$$\Delta t'_s = i k_s \cdot C$$

$$P' = i c_2 RT$$

Suy ra:

$$i = \frac{\Delta p'}{\Delta p} = \frac{\Delta t'_d}{\Delta t_d} = \frac{\Delta t'_s}{\Delta t_s} = \frac{P'}{P} \quad (8-19)$$

Như vậy, đối với dung dịch chất điện li ta có $i > 1$, dung dịch chất không điện li $i = 1$.

Ý nghĩa vật lý của hệ số Van't Hoff.

$$i = \frac{\text{Số phân tử có trong dung dịch}}{\text{Số phân tử hoà tan}} \quad (8-20)$$

Thuyết điện li của Arrhenius tuy giải thích được tính bất thường và tính dẫn điện của các dung dịch axit, bazơ, muối bằng sự ion hoá của chất tan nhưng chưa nêu lên được vai trò của dung môi.

Thiếu sót của Arrhenius đã được bổ sung bằng thuyết điện li hiện đại của Cablucôp.

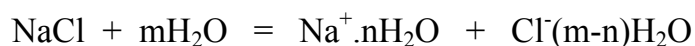
8.3.1.3. Thuyết điện li Cablucôp

Điện li là quá trình phân li phân tử chất điện li thành các ion dưới tác dụng của dung môi phân cực.

Sự ion hoá chất điện li bởi tác dụng của dung môi phân cực chia thành 2 loại:

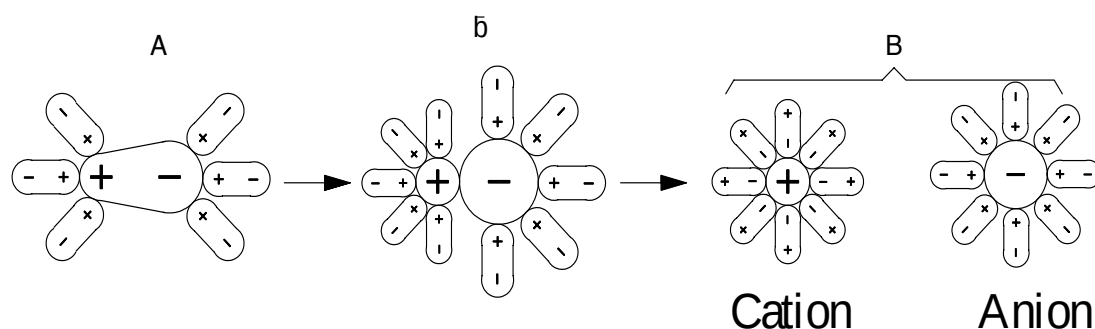
1. Sự điện li của hợp chất ion

Ví dụ: Sự hoà tan của NaCl trong H₂O tạo thành các hydrat được trình bày trên hình 8.1. ở đây phương trình điện li của NaCl có thể viết:



2. Sự điện li của hợp chất phân cực

Ví dụ: Sự hoà tan của HCl vào H₂O (hình 8.5) ở đây dưới tác dụng của H₂O phân tử HCl trở thành phân cực hơn và dần dần chuyển thành ion.



Hình 8.5 : Sơ đồ quá trình hydrat hoá và phân ly của phân tử phân cực dạng HCl



Sự điện li là một quá trình thuận nghịch ($\rightleftharpoons$) trong đó mối quan hệ về nồng độ giữa các phân tử không phân li và các ion được định lượng bằng độ điện li α .

8.3.1.4. Độ điện li. Hằng số điện li

* Độ điện li:

Độ điện li α là tỉ số giữa số phân tử phân li trên số phân tử hoà tan.

Nếu tính theo nồng độ mol thì:

$$\alpha = \frac{x}{n} \quad \text{hoặc} \quad \alpha = \frac{x}{n} \cdot 100\% \quad (8-21)$$

Trong đó:

x - số mol phân tử chất tan phân li;

n - số mol phân tử chất tan có trong dung dịch.

Từ (8-20) ta nhận thấy $0 \leq \alpha \leq 1$ hoặc $0 \leq \alpha \leq 100\%$.

Như vậy đối với chất không điện li $\alpha = 0$. Đối với các chất điện li thường chia thành 3 loại:

- Chất điện li mạnh $\alpha > 30\%$
- Chất điện li trung bình α trong khoảng 2-30%

- Chất điện li yếu $\alpha < 2\%$.

*** Hằng số điện li:**

Đối với chất điện li yếu có thể vận dụng định luật tác dụng khối lượng để tính hằng số cân bằng K.

Ví dụ, hằng số cân bằng của axit axêtic:



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Hằng số cân bằng ion trong dung dịch chất điện li gọi là hằng số điện li. Đối với chất điện li yếu K không phụ thuộc vào nồng độ dung dịch mà chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

***Quan hệ giữa độ điện li và hằng số cân bằng:**

Giả sử trong ví dụ trên dung dịch axit axêtic có nồng độ C mol/lit và độ điện li a, tại thời điểm cân bằng ta có:

Kation hydro $[\text{H}^+] = C.a$

Anion axit $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C.a$

Số phân tử không phân li $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C(1-a)$

Suy ra:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C\alpha.C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}.C$$

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}.C \quad (8-22)$$

Phương trình (8-22) là biểu thức toán học đơn giản nhất của định luật pha loãng Ostwald. Theo (8-22) ta thấy nếu a tăng thì K tăng, do đó muốn K = const thì C phải giảm. Tức phải làm loãng dung dịch. Đối với chất điện li yếu a có giá trị nhỏ 1-a tính gần đúng bằng 1 suy ra (8-22) có dạng:

$$K = \alpha^2.C \quad (8-23)$$

8.3.1.5. Phương pháp xác định độ điện li

Độ điện thường được xác định từ độ dẫn điện. Đối với dung dịch loãng chất điện li yếu:

$$a = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$

Trong đó:

λ - độ dẫn điện đương lượng: độ dẫn điện của một đương lượng gam chất tan có trong một thể tích $V \text{ cm}^3$ ở vùng giữa 2 điện cực đặt cách nhau 1 cm.

λ_{∞} - độ dẫn điện đương lượng giới hạn khi dung dịch được làm loãng đến vô cùng ($C \rightarrow 0$; $V \rightarrow \infty$)

Độ điện li cũng có thể xác định qua mối quan hệ phụ thuộc lẫn nhau giữa a và i .

Giả sử số mol chất điện li trong một thể tích là N , số ion do một phân tử phân li là n thì ta có số ion trong dung dịch là $n\alpha N$, số mol chất điện li không phân li ($N - \alpha N$), số phân tử có trong dung dịch ($N - \alpha N + n\alpha N$). Theo (8-20) ta có

$$i = \frac{N - \alpha N + n\alpha N}{N}$$

Suy ra:
$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} \quad (8-24)$$

Trong đó i xác định bằng thực nghiệm theo (8-19) rồi thay vào (8-24) sẽ tìm được a .

8.4. THUYẾT AXÍT - BAZƠ

Hầu hết các chất điện li đều biểu hiện hoặc tính axít hoặc tính bazơ. Tuy nhiên cho đến nay chưa có một định nghĩa tổng quát mang tính chất đặc trưng cho mỗi quan hệ tương tác axít - bazơ trong mọi loại dung môi. Do vậy các thuyết axít - bazơ sau đây chỉ đề cập đến trường hợp dung môi là nước.

8.4.1. Thuyết axít - bazơ Arrhenius

Axít là hợp chất có chứa nguyên tử hydro, khi phân li trong nước cho ion H^+

Bazơ là hợp chất có chứa nhóm OH, khi phân li trong nước cho ion HO^-

Quan điểm trên của Arrhenius đã giải thích tốt được nhiều vấn đề thực nghiệm. Đó là dung dịch các axit (hoặc bazơ) đều có chung một số tính chất vì đều có chứa H^+ (hoặc HO^-); quan hệ tương tác axit - bazơ thực chất là phản ứng trung hoà:

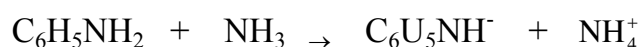


Độ dẫn điện và tính xúc tác của các dung dịch biến đổi tỉ lệ với ion H^+ .

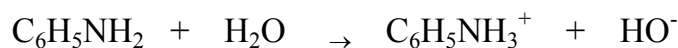
Tuy nhiên thuyết axit - bazơ của Arrhenius có một số mặt hạn chế. Đó là phân tử NH_3 không chứa HO^- , phân tử CO_2 không chứa H^+ nhưng khi hoà tan trong nước NH_3 thể hiện tính bazơ, CO_2 thể hiện tính axit. axit và bazơ có thể phản ứng với nhau mà không cần phân li thành ion. Ví dụ, HCl khan phản ứng với NaOH khan.

Một số hợp chất điện li có chứa hydro khi phân li trong dung dịch này thể hiện tính axit nhưng trong dung dịch kia thể hiện tính bazơ.

Ví dụ: Anilin trong amôniac thể hiện tính axit:



Trong nước thể hiện tính bazơ:



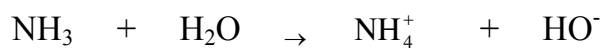
Những hạn chế trên đây của thuyết axit - bazơ của Arrhenius là do ông đã không chú ý đến vai trò của dung môi.

8.4.2. Thuyết axit - bazơ của Bronsted

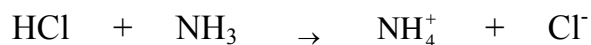
Theo Bronsted, axit là chất có khả năng cho proton còn bazơ là chất có khả năng kết hợp proton.

Quá trình ion hoá là sự tương tác của chất tan với dung môi trong đó dung môi có thể đóng vai trò hoặc axit hoặc bazơ.

Ví dụ:



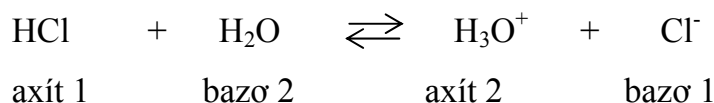
bazơ axit



axit bazơ

Như vậy nếu ái lực đến proton của dung môi lớn hơn chất tan thì dung môi thể hiện tính axit còn nếu nhỏ hơn thì thể hiện tính bazơ.

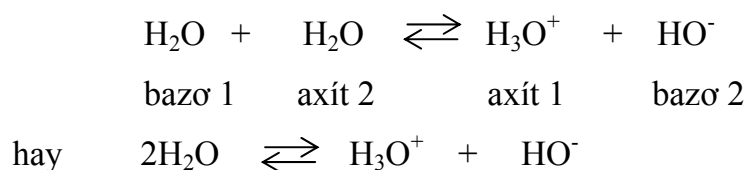
Tương tự như phản ứng ôxi hoá - khử phản ứng của chất hoà tan với dung môi được xem như là tổng của hai quá trình axit - bazơ liên hợp (cặp axit - bazơ liên hợp). Ví dụ:



$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{Cl}^-$ và $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ là các cặp axit - bazơ liên hợp. Để so sánh độ mạnh, yếu của các cặp axit - bazơ người ta thường lấy cặp $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ làm chuẩn gọi là thang axit - bazơ đối với nước.

8.4.3. Tích số ion của nước - chỉ số hydro (độ pH)

Cặp $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$ của nước tự ion hoá



Người ta viết: $= [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HO}^-]$ và gọi là tích số ion của nước.

Các nồng độ ion: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = C$ được xác định bằng cách đo độ dẫn điện của nước và độ dẫn điện mol, của các ion ở 25°C:

$$C = \frac{\lambda_{\text{H}_2\text{O}}}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HO}^-}} = \frac{5,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}}{(350 + 198) 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}} = 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 10^{-7} \text{M}$$

Suy ra: $K_{\text{H}_2\text{O}} = C^2 = [10^{-7}]^2 = 10^{-14} (\text{M})$

Người ta định nghĩa pH là logarit thập phân hoạt độ proton hydrat hoá.

Nếu $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll 1\text{M}$ ta có:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (8-25)$$

Đối với nước nguyên chất $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = 10^{-7}$

Suy ra: $\text{pH} = 7$ môi trường trung tính

$\text{pH} < 7$ môi trường là axit

$\text{pH} > 7$ môi trường là bazơ

Một cách tương tự, người ta định nghĩa:

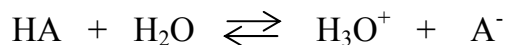
$$\text{pOH} = -\lg [\text{HO}^-] \quad (8-26)$$

Vì $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] =$

$$\text{Suy ra: } \text{pH} + \text{pOH} = \text{p} = 14 \quad (8-27)$$

8.4.4. Độ mạnh của axit và bazơ

Xét dung dịch nước của axit HA



Axit mạnh nếu nó phân li hoàn toàn, tức là trong dung dịch không còn tồn tại các phân tử HA (ví dụ axit HCl, HNO_3 ...)

Trong trường hợp nếu HA phân li không hoàn toàn ta có:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (8-28)$$

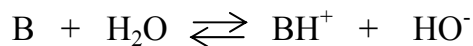
K_a là hằng số cân bằng và thường gọi là hằng số axit.

Người ta cũng định nghĩa:

$$\text{p}K_a = -\lg K_a \quad (8-29)$$

Axit sẽ càng mạnh khi $\text{p}K_a$ càng bé.

Xét dung dịch nước của một bazơ



Bazơ mạnh nếu B phân li hoàn toàn, ví dụ NaOH, trong trường hợp ngược lại ta có:

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{HO}^-]}{[\text{B}]} \quad (8-30)$$

Trong đó K_b là hằng số bazơ.

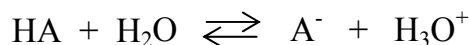
Người ta cũng định nghĩa:

$$\text{p}K_b = -\lg K_b \quad (8-31)$$

Bazơ càng mạnh khi $\text{p}K_b$ càng bé.

Xét mối quan hệ giữa pK_a và pK_b của một cặp axit - bazơ ta có:

Đối với axit HA:



$$K_a =$$

Đối với bazơ liên hợp A^- của nó: $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + HO^-$

$$K_b =$$

Tích: $K_a \cdot K_b = . = [H_3O^+][HO^-] =$

Suy ra: $pK_a + pK_b = 14$ (8-32)

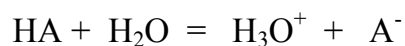
Nếu axit HA tương đối mạnh (pK_a bé) thì bazơ liên hợp của nó A^- yếu và ngược lại.

8.4.5. Tính pH của các dung dịch nước

8.4.5.1. Tính pH của axit

*** Axit mạnh:**

Phản ứng phân li axit mạnh (phân li hoàn toàn):



Phản ứng phân li nước: $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$

Nếu bỏ qua các ion H_3O^+ do nước phân li ta có:

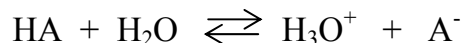
$$[H_3O^+] = [A^-] = C_a$$

C_a là nồng độ mol của axit

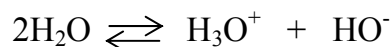
Suy ra: $pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg C_a$ (8-33)

*** Axit yếu:**

Phản ứng phân li axit yếu:



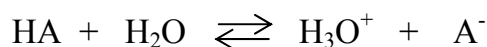
Phản ứng phân li nước:



Hằng số phân li:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Phản ứng phân li ở đây chủ yếu là:



Do đó $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$

Nếu C_a là nồng độ axit thì:

$$C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

suy ra: $[\text{HA}] = C_a - [\text{H}_3\text{O}^+]$

Do đó:

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

$$\text{Suy ra: } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2} \quad (8-34)$$

Nếu axit rất yếu và nồng độ axit không quá nhỏ $[\text{A}^-] \ll [\text{HA}]$

Có thể viết $[\text{HA}] \gg C_a$, ta có:

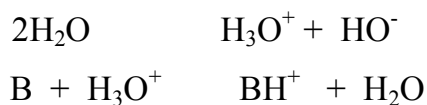
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_a}$$

$$\text{Suy ra: } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a} \quad (8-35)$$

8.4.5.2. Tính pH của bazơ

*** Bazơ mạnh:**

Phản ứng phân li của dung dịch bazơ mạnh (phân li hoàn toàn):



Nếu bỏ qua $[\text{H}_3\text{O}^+]$ do nước phân li thì theo nguyên lý trung hoà điện ta có:

$$[\text{HO}^-] = [\text{BH}^+] = C_b$$

C_b là nồng độ mol của bazơ.

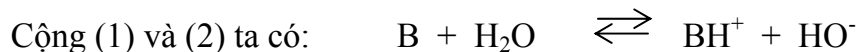
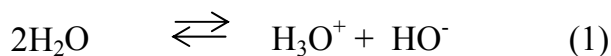
Từ: $[\text{H}_3\text{O}^+] =$

Suy ra:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = 14 + \lg C_b \quad (8-36)$$

*** Bazơ yếu:**

Phản ứng phân li của dung dịch bazơ yếu



Do đó hằng số phân li:

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{HO}^-]}{[\text{B}]}$$

Nếu bỏ qua nồng độ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ do nước phân li, ta có $[\text{BH}^+] = [\text{HO}^-]$

Và từ $C_b = [\text{B}] + [\text{BH}^+]$, ta có $[\text{B}] = C_b - [\text{BH}^+]$

$$K_b = \frac{[\text{HO}^-]^2}{[C_b - [\text{HO}^-]]}$$

Suy ra:

$$[\text{HO}^-] = \frac{-K_b \pm \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_b}}{2} \quad (8-37)$$

Nếu bazơ rất yếu và nồng độ bazơ không quá nhỏ $[\text{BH}^+] \ll [\text{B}]$ thì có thể viết $[\text{B}] \gg C_b$ và:

$$K_b = \frac{[\text{HO}^-]^2}{C_b} \quad \text{Suy ra: } [\text{HO}^-] = \sqrt{K_b C_b} \quad (8-38)$$

Từ (8-37) và (8-38) tính được pOH và pH theo công thức:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \quad (8-39)$$

8.4.5.3. Tính pH của các dung dịch muối

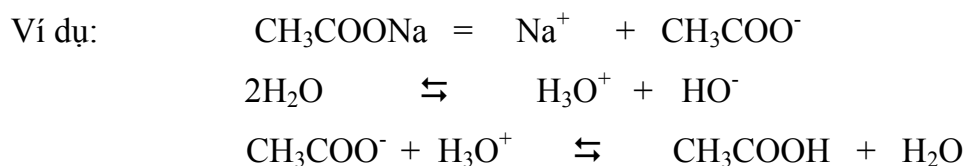
Muối là hợp chất được tạo thành từ cation kim loại hoặc ion amoni NH_4^+ và anion gốc axit.

Nghiên cứu tính chất của muối người ta nhận thấy rằng một trong những tính chất hoá học chung của chúng là sự thủy phân - tức là phản ứng giữa các ion muối với nước. Trong phản ứng này có thể một loại ion của muối (cation hoặc anion) có khả năng kết hợp mạnh hơn với ion H_3O^+ hoặc HO^- của nước làm cho cân bằng



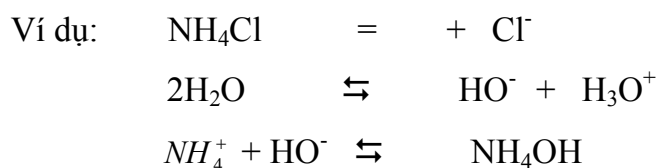
chuyển dịch về bên phải. Kết quả là sản phẩm của sự thủy phân có thể có tính axit hoặc bazơ dẫn đến sự thay đổi pH của dung dịch. Trong thực tế thường gặp ba trường hợp muối bị thủy phân sau:

1. Nếu muối được tạo thành bởi bazơ mạnh và axit yếu như Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CH_3COONa , KCN ... thì khi thủy phân dung dịch muối sẽ có $\text{pH} > 7$.



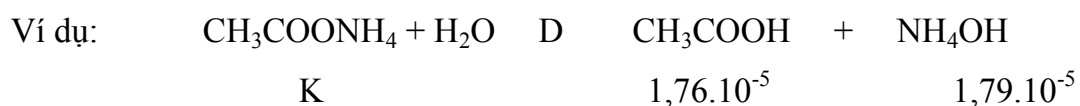
Sự kết hợp CH_3COO^- với H_3O^+ tạo thành chất điện li yếu CH_3COOH làm chuyển dịch cân bằng điện li của nước, tức là làm tăng HO^- . Do vậy dung dịch có tính bazơ ($\text{pH} > 7$). Trong trường hợp này, để tránh thủy phân cần phải cho thêm kiềm. pH của dung dịch muối loại này được tính như cách tính pH của dung dịch bazơ yếu (8-37; 8-38)

3. Nếu muối được tạo thành bởi bazơ yếu và axit mạnh như NH_4Cl , NH_4NO_3 , AlCl_3 , CuSO_4 ... thì khi thủy phân dung dịch muối sẽ có $\text{pH} < 7$.



Sự kết hợp NH_4^+ với HO^- tạo thành chất điện li yếu NH_4OH làm chuyển dịch cân bằng của nước về bên phải làm tăng ion H_3O^+ , do vậy dung dịch có tính axit ($\text{pH} < 7$). Trong trường hợp này, để tránh thủy phân thì cần phải cho thêm axit. pH của dung dịch muối loại này được tính theo công thức tính pH của axit yếu (8-34; 8-35).

3. Nếu muối được tạo thành bởi một bazơ yếu và một axit yếu như NH_4CN , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Al_2S_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}$... thì khi thủy phân dung dịch muối sẽ có $\text{pH} \approx 7$ tùy thuộc vào mối tương quan giữa độ mạnh yếu của các axit - bazơ được tạo thành trong dung dịch.



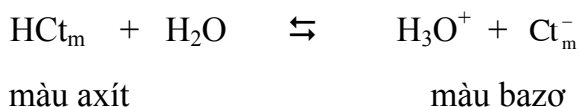
Hằng số điện li của CH_3COOH và NH_4OH gần như nhau nên dung dịch $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ có $\text{pH} = 7$.

8.5. CHẤT CHỈ THỊ MÀU

Để xác định chính xác độ pH của dung dịch điện li người ta sử dụng phương pháp pH met. Tuy nhiên khi không cần một độ chính xác cao lắm và cần phải xác định nhanh độ pH người ta dùng chất chỉ thị màu (Ctm)

Chất chỉ thị màu là chất mà màu của nó biến đổi theo độ pH. Chất chỉ thị màu có thể là một axit hoặc bazơ hữu cơ yếu, nhưng thường dùng axit yếu.

Ví dụ, phản ứng phân ly của phẩm màu axit:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ct}_m^-]}{[\text{HCt}_m]}$$

Suy ra:
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HCt}_m]}{[\text{Ct}_m^-]}$$

hay
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \quad (8-40)$$

Nếu $[\text{HCt}_m] = [\text{Ct}_m^-]$ (cân bằng nồng độ của 2 dạng màu)

Suy ra: $\text{pH} = \text{p}K_a$ đó là màu nhạy cảm

Nếu dạng màu axit chiếm ưu thế $[\text{HCt}_m] \gg [\text{Ct}_m^-]$ thì thực nghiệm cho thấy điều đó xảy ra khi $[\text{HCt}_m] \geq 10 [\text{Ct}_m^-]$, hay

$$\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$$

Nếu dạng màu bazơ chiếm ưu thế $[\text{Ct}_m^-] \geq 10 [\text{HCt}_m]$ hay

$$\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$$

Miền pH nằm giữa

$$\text{p}K_a - 1 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_a + 1 \quad (8-41)$$

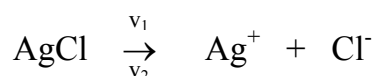
gọi là miền đổi màu (khoảng chuyển màu). Đối với mỗi chất chỉ thị màu ($\text{p}K_a$ có một giá trị hoàn toàn xác định) có một khoảng chuyển màu hoàn toàn xác định (miền gạch chéo trong bảng 8.1)

Bảng 8.1: Khoảng chuyển màu của một số chất chỉ thị màu

pH	0	3,1	4,4	7	8	9	10		14
Metyl da cam	← hồng →		da cam	← vàng →					
Quì	← đỏ →				tím	← xanh →			
Phenolphthalein	← không màu →					hồng	← đỏ →		

8.6. TÍCH SỐ HOÀ TAN

Xét hệ cân bằng giữa chất rắn ít tan AgCl với các ion trong dung dịch bão hoà của nó:



Trong đó: $v_1 = K_1.S$

$$v_2 = K_2.S (a_{\text{Ag}}, a_{\text{Cl}})$$

K_1, K_2 - hằng số

S - diện tích bề mặt chất rắn

Tại thời điểm cân bằng $v_1 = v_2$

$$K_1 S = K_2 S a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}}$$

Suy ra :

$$\frac{K_1}{K_2} = a_{\text{Ag}} + a_{\text{Cl}}$$

Giá trị không đổi K_1/K_2 được gọi là tích số hoà tan (ki hiệu là T)

Vì chất điện li tan rất ít nên có thể coi hoạt độ của ion bằng nồng độ của nó.

$$T_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Vậy trong dung dịch bão hoà của chất điện li ít tan, tích số nồng độ các ion là một hằng số. Nó chính là tích số hoà tan T. Trong trường hợp chất điện li cho nhiều ion:



ta có:

$$T_{\text{A}_n\text{B}_m} = [\text{A}^{m+}]^n . [\text{B}^{n-}]^m \quad (8-41)$$

Tích số hoà tan T là hằng số không có nghĩa nồng độ của các ion trong dung dịch bão hoà cũng là hằng số. Ví dụ nếu trong trường hợp trên ta thêm HCl vào dung dịch thì nồng độ ion Cl^- sẽ tăng lên. Tại thời điểm này ta có:

$$[Ag^+][Cl^-] > T_{AgCl}$$

Để giá trị $[Ag^+][Cl^-] = T_{AgCl}$ thì phải giảm nồng độ ion Cl^- , nghĩa là cân bằng chuyển dịch theo chiều v_2 : $(Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl)$, chiều tạo kết tủa $AgCl$.

Vậy một chất điện li ít tan chỉ có thể kết tủa khi tích số nồng độ ion của nó lớn hơn tích số hoà tan.

Ngược lại nếu giảm nồng độ của ion bên phải, ví dụ Ag^+ thì lúc đó:

$$[Ag^+][Cl^-] < T_{AgCl}$$

Và cân bằng sẽ chuyển dịch theo hướng v_1 : $(AgCl \rightarrow Ag^+ + Cl^-)$, hướng hoà tan kết tủa.

8.7. DUNG DỊCH KEO

Dung dịch keo là hệ thống phân tán trong đó các hạt pha phân tán có kích thước từ 10^{-7} đến $10^{-9}m$. Các hạt pha phân tán của hệ này chỉ có thể nhìn thấy dưới kính siêu hiển vi được gọi là hệ siêu vi dị thể.

8.7.1. Điều chế dung dịch keo

Có hai phương pháp điều chế dung dịch keo: phương pháp phân tán và phương pháp ngưng tụ.

** Phương pháp phân tán:*

Phương pháp này dựa vào sự nghiền các hạt lớn thành hạt nhỏ bằng cối xay keo hoặc cho phóng tia lửa điện giữa 2 điện cực bằng kim loại của pha phân tán như vàng, bạc, platin dưới nước. Trong trường hợp dùng tia lửa điện, ở vùng hồ quang kim loại bị bay hơi và ngưng tụ thành các vi và siêu vi tinh thể, chúng hấp thụ các ion HO^- và tạo thành dung dịch keo.

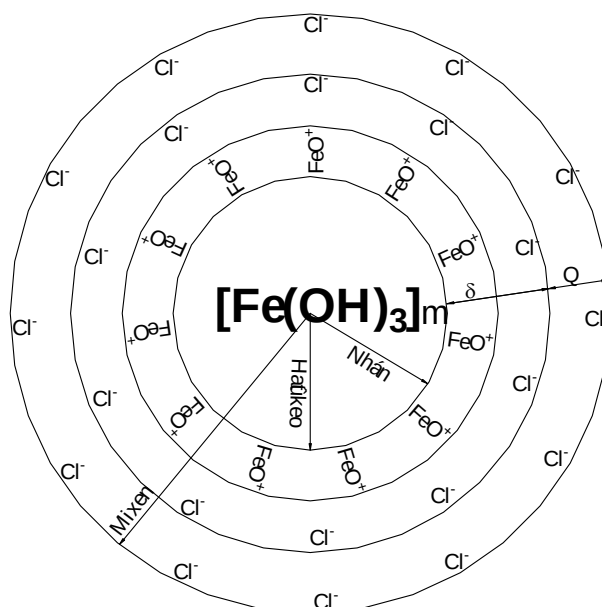
** Phương pháp ngưng tụ:*

Đây là phương pháp kết hợp các phân tử, nguyên tử, ion riêng biệt thành các tập hợp lớn hơn.

Ví dụ, nếu thêm từng giọt $FeCl_3$ vào nước sôi thì sẽ thu được dung dịch keo $Fe(OH)_3$:

$$FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3HCl$$

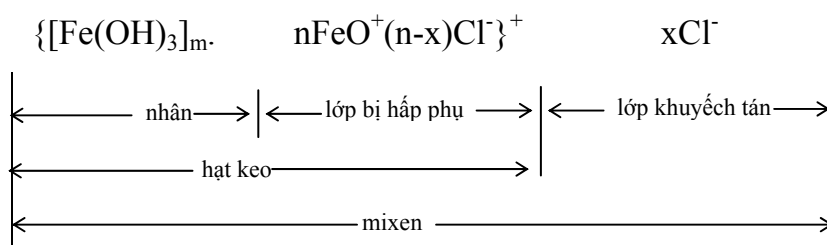
8.7.2. Cấu tạo mixen của dung dịch keo



Hình 8.6. Sơ đồ cấu tạo mixen của hạt keo hydroxyt sắt III

Những hạt trung hoà về điện tích và tồn tại độc lập trong dung dịch keo gọi là mixen.

Công thức của mixen cũng có thể biểu diễn



Ta hãy xem xét những đặc điểm cấu tạo chung của mixen qua ví dụ điều chế dung dịch keo bạc iotua từ bạc nitrat và kali iotua.



Cấu tạo của mixen được biểu diễn trên hình(8.6)

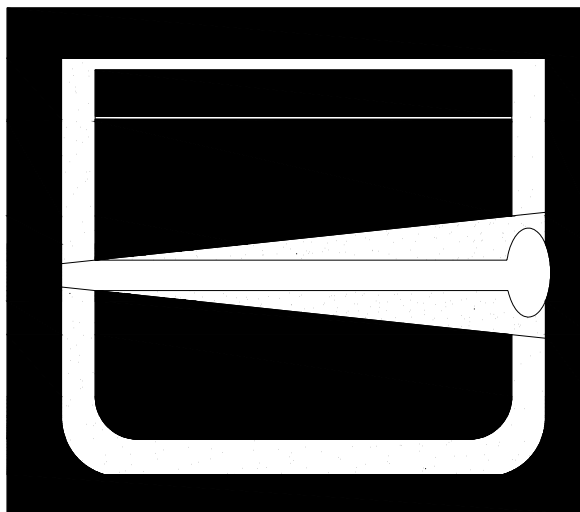
8.7.3. Tính chất của dung dịch keo

- Các hạt keo có kích thước tương đối lớn so với kích thước của phân tử và ion nên khi đi qua màng bong bóng động vật thì chúng bị giữ lại. Tính chất này thường được sử dụng để làm sạch keo.

Khi chiếu một chùm tia sáng qua dung dịch keo thì sẽ quan sát thấy một vùng ánh sáng trong dung dịch. Hiện tượng này được gọi là hiệu ứng Tindan (hình 8.7 H). Hiệu ứng này được gây ra do sự tán xạ của các hạt keo trong dung dịch. Nhờ tính chất này mà có thể quan sát được các hạt keo dưới kính siêu hiển vi.

Những tính chất của dung dịch keo như áp suất thẩm thấu, độ giảm áp suất hơi bão hoà, độ tăng nhiệt độ sôi, độ giảm nhiệt độ đông đặc đều thể hiện yếu hơn so với dung dịch thật. Điều này được giải thích bởi nếu cùng một nồng độ mol bằng nhau thì số phân tử có trong một đơn vị thể tích của dung dịch thật sẽ lớn hơn dung dịch keo.

Tất cả các hệ keo được chia thành hai nhóm lớn: Keo ưa lỏng và keo kị lỏng.



Hình 8.7 : Hiệu ứng Tindan

Keo ưa lỏng (liophil) là keo hấp phụ các phân tử môi trường tạo thành một lớp vỏ bọc sonrat. Nếu môi trường khuếch tán là nước thì gọi là keo ưa nước (hydrophil): abumin, hồ tinh bột, protein... Độ bền của loại keo này được quyết định bởi khả năng ngăn cản không cho các hạt keo kết dính lại với nhau của lớp vỏ hydrat.

Keo kỵ lỏng (liophob) là keo hầu như không hấp phụ các phân tử của môi trường phân tán (nếu môi trường nước thì gọi là keo kỵ nước - hydrophob). Độ bền của keo bị nước được quyết định bởi sự tích điện cùng dấu của các hạt keo. Các keo của các hợp chất kim loại như Au, Ag, Cu, Pt... là những keo kỵ nước. Trong ví dụ trên keo AgI và $\text{Fe}(\text{OH})_3$ là keo kỵ nước.

- Để làm giảm độ bền của các dung dịch keo thì người ta tìm cách phá vỡ lớp vỏ hydrat của keo ưa nước hoặc làm trung hoà điện tích của keo kỵ nước và lúc đó xảy ra sự kết tủa keo - sự đông tụ keo.

Sự đông tụ keo có thể thực hiện bằng cách cho thêm vào dung dịch keo một chất điện li, trộn dung dịch keo với một dung dịch keo khác tích điện trái dấu hoặc đun nóng các dung dịch keo.

Sự đông tụ keo có thể xảy ra thuận nghịch hoặc bất thuận nghịch. Nếu các hạt keo kết tủa khi tiếp xúc với nước lại chuyển thành dung dịch keo thì đó là sự đông tụ thuận nghịch, còn nếu không chuyển thành dung dịch keo thì gọi là sự đông tụ bất thuận nghịch.

Trong một số trường hợp có thể chuyển một kết tủa keo bất thuận nghịch thành thuận nghịch bằng cách cho thêm một lượng nhỏ chất điện li vào nước. Hiện tượng này được gọi là sự pepti hoá.

Chương 9

PHẢN ỨNG OXI HOÁ KHỬ VÀ ĐIỆN HOÁ

9.1. PHẢN ỨNG OXI HOÁ KHỬ. CẶP OXI HOÁ - KHỬ

Phản ứng oxi hoá - khử là loại phản ứng xảy ra cùng với sự thay đổi số oxi hoá của các nguyên tử có mặt trong thành phần của hợp chất tham gia phản ứng.

Trong phản ứng oxi hoá khử đồng thời xảy ra hai quá trình sự oxi hoá và sự khử.

Sự oxi hoá một chất là làm cho chất đó mất electron. Chất mất electron gọi là chất khử. Các chất khử quan trọng như kim loại (đặc biệt là kim loại kiềm và kiềm thổ), các chất khí như H_2 , CO và các ion như I^- , S^{2-} , H^- ...

Sự khử một chất là làm cho chất đó nhận electron. Chất nhận electron là chất oxi hoá. Các chất oxi hoá quan trọng thường gặp như: các hợp chất đơn giản (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2 , S...), các axit (H_2SO_4), HNO_3 , $HClO$, $HClO_3$, $HClO_4$...), các muối ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$...), các anhydrit, oxit và peôxit (CrO_3 , Mn_2O_7 , PbO_2 , MnO_2 , H_2O_2 , Na_2O_2 ...) và các ion kim loại chuyển tiếp Fe^{3+} , Au^{3+} , Cu^{2+} ...

9.2. THẾ OXI HOÁ KHỬ TRONG DUNG DỊCH. THẾ TIÊU CHUẨN

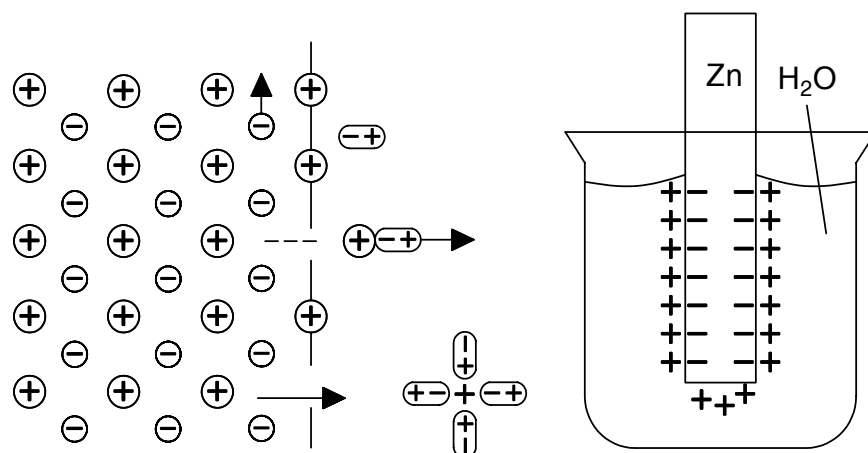
Thực tế cho thấy rằng khả năng oxi hoá của các chất oxi hoá và khả năng khử của các chất khử là rất khác nhau. Một hợp chất hoá học có thể dễ dàng bị oxi hoá bởi chất oxi hoá này nhưng hoàn toàn không bị oxi bởi chất khác. Điều này được giải thích bởi sự khác nhau về khả năng cho hoặc nhận electron của chất khử hoặc chất oxi hoá. Để định lượng khả năng cho hoặc nhận electron của chất khử hoặc oxi hoá người ta dùng thế tiêu chuẩn oxi hoá khử.

9.2.1. Thế điện cực

Nếu ta nhúng một thanh kim loại (ví dụ Zn) vào nước sạch thì các ion trên bề mặt kim loại sẽ bị hydrat hoá và đi vào nước. Kim loại bị hoà tan:



Kết quả là electron chứa trong kim loại dư (kim loại tích điện âm), nước chứa cation kim loại (tích điện dương) và do đó làm xuất hiện một lực hút tĩnh điện trên ranh giới giữa kim loại và chất lỏng (hình 9.1). Người ta nói ở đây xuất hiện một lớp điện tích kép và hiệu điện thế trên bề mặt này được gọi là thế điện cực.

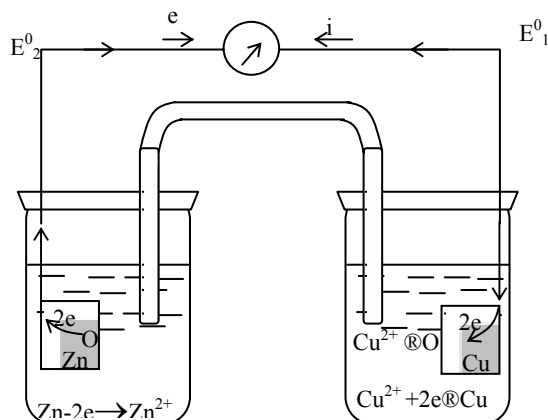


Hình 9.1 : Sơ đồ hoà tan ion kim loại bằng sự hydrat hoá (a)
và sự xuất hiện thế điện tích kép (b)

9.2.2. Nguyên tố ganvani

Sự chuyển hoá năng lượng hoá học thành điện năng được thực hiện trong nguyên tố ganvani bằng phản ứng ôxi hoá khử điện cực. ở đây để thu được dòng điện thì cần phải tiến hành quá trình oxi hóa và quá trình khử trên hai điện cực riêng biệt nhằm tạo ra một sự chênh lệch điện thế giữa hai điện cực.

Ví dụ: Nguyên tố ganvani đồng - kẽm (pin Đanien - Iacobi có sơ đồ cấu tạo như sau: (hình 9.2)



Hình 9.2. Sơ đồ cấu tạo pin Đanien - Iacobin

Hai điện cực kẽm và đồng được nhúng vào 2 dung dịch muối ZnSO_4 và CuSO_4 tương ứng. Nối hai dung dịch bằng một ống chứa chất điện li bão hoà (KCl , NaCl ...). Khi nối hai điện cực bằng một dây dẫn kim loại thì do thế điện cực giữa hai cực khác nhau nên dòng electron sẽ chuyển dịch từ anot (cực kẽm cho electron) sang catot (cực đồng nhận electron).

Vậy điều kiện cần thiết để cho một nguyên tố ganvani hoạt động là hiệu điện thế giữa hai điện cực. Hiệu điện thế này được gọi là suất điện động (SĐĐ).

Một nguyên tố ganvani được kí hiệu:

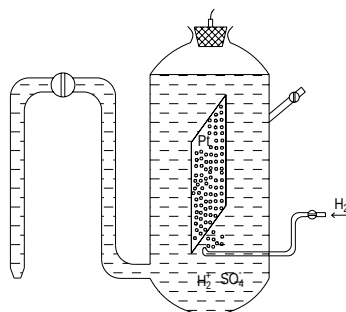


Trong đó vạch đơn biểu thị ranh giới phân cách giữa điện cực với dung dịch, vạch kép $\frac{3}{4}$ ranh giới giữa các dung dịch, (-) và (+) là dấu của các điện cực.

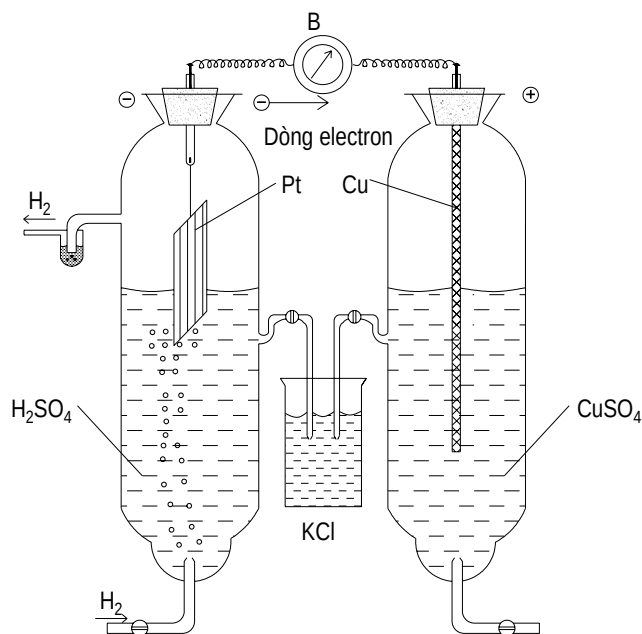
9.2.3. Thế điện cực tiêu chuẩn

Thế điện cực của từng điện cực riêng biệt gọi là thế điện cực tuyệt đối. Thế điện cực này rất khó xác định nên trên thực tế người ta thường dùng thế điện cực tương đối.

Thế điện cực tương đối được tính bằng cách so sánh thế điện cực tuyệt đối của một điện cực cần xác định với một điện cực chuẩn có thế điện cực qui ước bằng không. Thế điện cực chuẩn được sử dụng để so sánh là thế điện cực hydro, có cấu tạo trên hình 9.3 (phần bên trái). Đó là một cái bình có hình dạng đặc thù chứa dung dịch H_2SO_4 với nồng độ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ g-ion / lit}$. Một thanh platin phủ muối platin được nhúng vào dung dịch và thổi hydro đi qua bình. Trên ranh giới phân cách Pt, $\text{H}_2 \mid \text{H}_3\text{O}^+$ xuất hiện một hiệu điện thế xác định được qui ước bằng không (ở điều kiện 25°C , và 1atm).



Hình 9.3 : Điện cực Hydro



Hình 9.4: Sơ đồ lắp ghép để xác định thế điện cực chuẩn của đồng

Để xác định thế điện cực tương đối của một điện cực thì ta lắp ráp theo sơ đồ (hình 9.3 và 9.4)

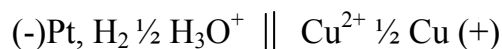
Thế điện cực tương đối đo được trong trường hợp này gọi là thế điện cực tiêu chuẩn của kim loại, kí hiệu e^0 .

Thế điện cực tiêu chuẩn kim loại là SĐ của pin tạo bởi điện cực hydro chuẩn ghi bên trái và điện cực kim loại nhúng vào dung dịch muối của nó có hoạt độ ion kim loại bằng 1 ghi ở bên phải.

$$e^0 = e_{\text{phải}} - \varepsilon_{h^+ / H_2(\text{trái})} \quad (9-1)$$

Suất điện động của pin được coi là dương nếu dòng điện trong pin đi từ trái qua phải (dòng electron ngược lại đi từ phải sang trái), ngược lại sẽ là âm.

Ví dụ: Trên sơ đồ hình 9.3 của pin



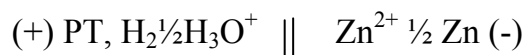
Với phản ứng tạo dòng là:



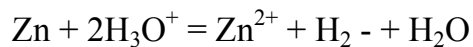
Thực nghiệm đo được SĐĐ là 0,337V có dòng điện đi từ trái qua phải nên:

$$\varepsilon_{Cu^{2+} / Cu}^0 = + 0,337 \text{ V}$$

Ngược lại trên sơ đồ hình 9.4 của pin



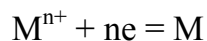
Với phản ứng tạo dòng:



có dòng điện đi từ phải qua trái, suy ra:

$$\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763\text{V}$$

Theo công ước quốc tế Stockholm 1968, phản ứng điện cực là phản ứng khử:



hay dạng oxi hoá + ne = dạng khử

Thế điện cực cân bằng theo công ước này là thế khử. Trong bảng 9.1 dưới đây cho biết phản ứng điện cực, kí hiệu điện cực và giá trị thế điện cực tiêu chuẩn của một số chất.

Bảng 9.1. Thế chuẩn của một số phản ứng điện cực trong môi trường nước ở 25⁰C

Kí hiệu điện cực	Phản ứng điện cực	(vôn)
$\text{Li}^+ \text{ } \frac{1}{2}\text{Li}$	$\text{Li}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Li}$	-3,045
$\text{K}^+ \text{ } \text{K}$	$\text{K}^+ + \text{e} \rightarrow \text{K}$	-2,925
$\text{Rb}^+ \text{ } \text{Rb}$	$\text{Rb}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Rb}$	-2,925
$\text{Cs}^+ \text{ } \text{Cs}$	$\text{Cs}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Cs}$	-2,923
$\text{Ca}^{2+} \text{ } \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ca}$	-2,870
$\text{Na}^+ \text{ } \text{Na}$	$\text{Na}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Na}$	-2,714
$\text{Mg}^{2+} \text{ } \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mg}$	-2,370
$\text{Be}^{2+} \text{ } \text{Be}$	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Be}$	-1,850
$\text{Al}^{3+} \text{ } \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Al}$	-1,660
$\text{Mn}^{2+} \text{ } \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mn}$	-1,180
$\text{Zn}^{2+} \text{ } \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+} \text{ } \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Cr}$	-0,740
$\text{Fe}^{2+} \text{ } \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} \text{ } \text{Pt}$	$\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,410
$\text{PbSO}_4 \text{ } \text{Pb}$	$\text{PbSO}_4 + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356
$\text{Co}^{2+} \text{ } \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Co}$	-0,277
$\text{Ni}^{2+} \text{ } \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}$	-0,250
$\text{Sn}^{2+} \text{ } \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Sn}$	-0,136
$\text{Pb}^{2+} \text{ } \frac{1}{2}\text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
$\text{H}_3\text{O}^+ \text{ } \text{H}_2, \text{Pt}$	$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0(theo qui ước)
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ \text{ } \text{Pt}$	$\text{Cu}^{2+} + \text{e} \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{Cu}^{2+} \text{ } \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$	+0,337
$\text{OH}^- \text{ } \text{O}_2, \text{Pt}$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^-$	+0,401
$\text{Cu}^+ \text{ } \text{Cu}$	$\text{Cu}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Cu}$	+0,52
$\text{I}^- \text{ } \text{I}_2, \text{Pt}$	$\text{I}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,536
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \text{ } \text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771

$\text{Hg}^{2+} \quad \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2e \quad \text{D} \quad 2\text{Hg}$	+0,798
$\text{Ag}^+ \quad \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e \quad \text{D} \quad \text{Ag}$	+0,799
$\text{Hg}^{2+} \quad \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2e \quad \text{D} \quad \text{Hg}^{2+}$	+0,854
$\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+} \quad \text{Pt}$	$2\text{Hg}^{2+} + 2e \quad \text{D} \quad \text{Hg}_2^{2+}$	+0,91
$\text{Br}^- \quad \text{Br}_2, \text{Pt}$	$\text{Br}_2 + 2e \quad \text{D} \quad 2\text{Br}^-$	+1,066
$\text{Mn}^{2+}, \text{H}_3\text{O}^+ \quad \text{MnO}_2, \text{Pt}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \quad \text{D} \quad \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,236
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+} \quad \text{Pt}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \quad \text{D} \quad 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cl}^- \quad \text{Cl}_2, \text{Pt}$	$\text{Cl}_2 + 2e \quad \text{D} \quad 2\text{Cl}^-$	+1,359
$\text{Pb}^{2+} \quad \text{PbO}_2, \text{Pb}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \quad \text{D} \quad \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{Au}^{3+} \quad \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3e \quad \text{D} \quad \text{Au}$	+1,50
$\text{MnO}_4^-, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Mn}^{2+} \quad \text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e \quad \text{D} \quad \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} \quad \text{Pt}$	$\text{Ce}^{4+} + e \quad \text{D} \quad \text{Ce}^{3+}$	+1,61
$\text{Au}^+ \quad \text{Au}$	$\text{Au}^+ + e \quad \text{D} \quad \text{Au}$	+1,70
$\text{F}^- \quad \text{F}_2, \text{Pt}$	$\text{F}_2 + 2e \quad \text{D} \quad 2\text{F}^-$	+2,87

Qua bảng giá trị của thế điện cực tiêu chuẩn trên (sắp xếp theo thứ tự e^0 tăng dần) có thể rút ra một số nhận xét sau:

1. Thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực nào càng nhỏ (trị số đại số) thì dạng khử của nó hoạt động càng mạnh, còn dạng ôxi hoá của nó hoạt động càng yếu và ngược lại.

Ví dụ: $\varepsilon_{\text{Na}^+ / \text{Na}}^0 = -2,714\text{V}$ nên

Dạng khử $\text{Na} - e = \text{Na}^+$ hoạt động rất mạnh

Dạng ôxi hoá $\text{Na}^+ + e = \text{Na}$ rất khó

Trái lại cặp $\text{MnO}_4^- \text{ } \frac{1}{2} \text{Mn}^{2+}$ có thế điện cực tiêu chuẩn rất lớn

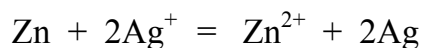
$$\varepsilon_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}, \text{Pt}}^0 = +1,507\text{V}$$

nên dạng ôxi hoá MnO_4^- hoạt động rất mạnh còn dạng khử Mn^{2+} hoạt động yếu.

2. Cặp ôxi hoá khử nào có thế điện cực tiêu chuẩn lớn thì dạng ôxi hoá của nó có thể ôxi hoá được dạng khử của cặp có thế điện cực tiêu chuẩn nhỏ hơn.

Ví dụ: $\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763\text{V}$ và $= + 0,799\text{V}$

nên phản ứng xảy ra là:



Qua nhận xét này suy ra chỉ những kim loại nào có thế điện cực tiêu chuẩn nhỏ hơn không mới đẩy được hydro ra khỏi dung dịch axit loãng.

9.2.3. Phương trình Nernst

Một trong những ảnh hưởng lớn đến giá trị thế điện cực là nồng độ của ion kim loại làm điện cực. Sự phụ thuộc đó được tính bằng công thức Nernst

$$\varepsilon_{\text{M}^{n+}/\text{M}} = \varepsilon_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln[\text{M}^{n+}] \quad (9-2)$$

Nếu thay các giá trị R, F và T = 298K rồi tính theo lôganit thập phân, ta có:

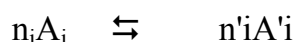
$$\varepsilon_{\text{M}^{n+}/\text{M}} = \varepsilon_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg[\text{M}^{n+}] \quad (9-3)$$

Trong đó: $\varepsilon_{\text{M}^{n+}/\text{M}}$ thế điện cực tiêu chuẩn của kim loại

n $\frac{3}{4}$ Số electron trao đổi trong phản ứng điện cực

$[\text{M}^{n+}]$ nồng độ mol của ion kim loại

Trong trường hợp tổng quát đối với một điện cực bất kỳ:



Thì công thức Nernst có dạng:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{A}_i]^{h_i}}{[\text{A}'_i]^{n'_i}} \cdot \frac{[\text{oxi}]}{[\text{kh}]} \quad (9-4)$$

9.2.4. Chiều của phản ứng oxi hoá khử

Nhiệt động hoá học đã xác định mối liên hệ quan trọng giữa DG và SĐĐ của các cặp ôxi hoá khử.

$$\Delta G_T = - nFE \quad (9-5)$$

ở nhiệt độ T = 298°K:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad (9-6)$$

Như vậy phản ứng ôxi hoá khử chỉ có thể tự xảy ra khi $E > 0$ - tức là $DG_T < 0$ (điều kiện tự diễn biến của quá trình). Suất điện động được tính bằng công thức:

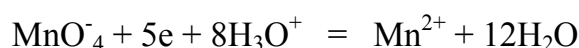
$$SĐĐ = e_l - e_b \quad (9-7)$$

Trong đó: e_l - thế điện cực cặp oxi hoá khử dương hơn

e_b - thế điện cực cặp oxi hoá khử âm hơn

Giá trị thế điện cực của các cặp oxi hoá khử trong dung dịch nước được tính theo công thức (9.3) và (9.4). Trường hợp phản ứng điện cực xảy ra trong môi trường axit hoặc bazơ thì trong phương trình Nernst sẽ có mặt của $[H_3O^+]$ hoặc $[HO^-]$

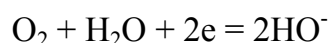
Ví dụ, đối với phản ứng:



Ta có:

$$\varepsilon_{MnO_4^-, H_3O^+, Mn^{2+}/Pt} = \varepsilon_{MnO_4^-, H_3O^+, Mn^{2+}/Pt}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Với điện cực khí HO^-/O_2 , Pt

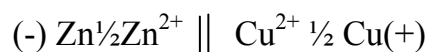


Ta có:

$$\varepsilon_{HO^-/O_2, Pt} = \varepsilon_{HO^-/O_2, Pt}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{O_2}^{1/2}}{[HO^-]^2}$$

9.2.5. Một số ví dụ xét chiều phản ứng oxi hoá khử

Ví dụ 1: Xét chiều của phản ứng oxi hoá khử trong pin Daniell- Iacobi:



Với $\varepsilon_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763V$; $\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,337V$

Ta có các phản ứng điện cực:

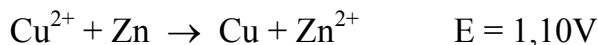


Phản ứng (2) chỉ tự xảy ra theo chiều ngược lại vì có $e^0 < 0$ nên ta có thể viết:

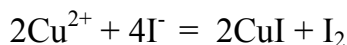




Chiều phản ứng:



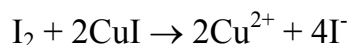
Ví dụ 2: Xét chiều của phản ứng



Biết: $\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = + 0,17\text{V}$; $\varepsilon_{2\text{I}^-/\text{I}_2}^0 = + 0,54\text{V}$

và $T_{\text{CuI}} = 10^{-12}$

Theo bài ra nếu chỉ xét theo thế khử tiêu chuẩn $\varepsilon_{2\text{I}^-/\text{I}_2}^0 > \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0$ thì phản ứng xảy ra theo chiều



Trên thực tế do có sự tạo thành CuI ít tan làm nồng độ Cu^+ giảm dẫn đến thế của cặp $\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$ thay đổi

$$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

Thay $[\text{Cu}^+] = \frac{T_{\text{CuI}}}{[\text{I}^-]}$ ta có

$$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,17 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{T_{\text{CuI}}}$$

Nếu $[\text{I}^-] = 10^{-1} \text{ mol/l}$ thì

$$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,819 + 0,059 \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

Thế này lớn hơn thế cặp $2\text{I}^-/\text{I}_2$ do đó phản ứng xảy ra theo chiều ngược lại: $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{CuI}$

9.2.6. Trạng thái cân bằng các phản ứng oxi hoá khử

Khi cân bằng của phản ứng được thiết lập ta có: $DG_T^0 = -nFE^0 = 0$

Mặt khác: $DG_T^0 = -RT \ln K = -nFE^0$

Suy ra:

$$\ln K = \frac{nFE^\circ}{RT} \text{ hay } \lg K = \frac{nE^\circ}{0,059} \quad (9-8)$$

Trong đó: E° - thế điện cực tiêu chuẩn

n - số electron trao đổi trong phản ứng.

9.3. QUÁ TRÌNH BIẾN ĐỔI HOÁ NĂNG THÀNH ĐIỆN NĂNG

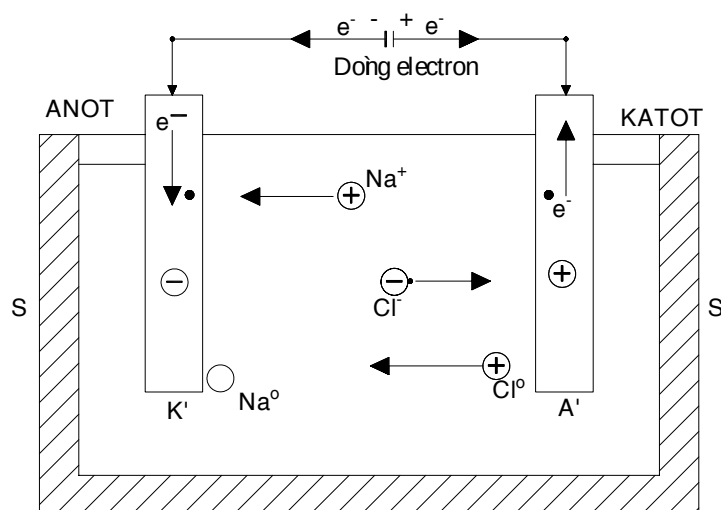
9.3.1. Điện phân

Trong các phần trên đây chúng ta chỉ chú ý khảo sát trạng thái cân bằng giữa điện cực và dung dịch khi không có sự lưu thông dòng điện trong hệ điện hoá. Nếu trong trường hợp các phản ứng trên điện cực được gây ra bằng một nguồn điện bên ngoài (trong hệ điện hoá có sự lưu thông dòng điện) thì đó là sự điện phân.

Vậy sự điện phân là quá trình oxi hoá và khử xảy ra ở điện cực khi cho dòng điện một chiều đi qua chất điện li nóng chảy hoặc dung dịch chất điện li.

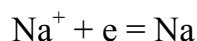
Các phản ứng xảy ra trên điện cực là thế năng lượng điện năng; trong đó catot - chất khử vì nó cho cation electron, anot - chất oxi hoá vì nó nhận electron.

Ví dụ sự điện phân muối NaCl nóng chảy trên hình 9.5

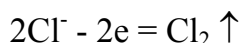


Hình 9.5: Sơ đồ điện phân nóng chảy muối Clorua Natri

Trên catot xảy ra quá trình khử cation Na^+ bằng electron của nguồn điện:



Đồng thời trên anot xảy ra phản ứng oxi hoá còn Cl^- bằng năng lượng của nguồn điện:



Để hiểu được rõ hơn các quy luật xảy ra trên catot và anot, cần làm quen với các khái niệm sự phân cực điện cực, thế phân huỷ và quá thế.

9.3.2. Sự phân cực

Khi dòng điện đi qua ranh giới phân chia điện cực - dung dịch thì làm cho trạng thái điện của điện cực thay đổi. Hiện tượng đó gọi là sự phân cực điện cực. nếu sự thay đổi thế điện cực dịch chuyển về phía dương hơn so với thế cân bằng thì gọi là sự phân cực anot và ngược lại - sự phân cực catot.

Sự phân cực điện cực được chia thành các loại như: phân cực nồng độ, phân cực hoá học, phân cực điện hoá.

Sự phân cực nồng độ sinh ra bởi sự biến đổi nồng độ còn ở lớp gần bề mặt điện cực khi có mặt của dòng điện đi qua. Trong trường hợp này thế của điện cực anot tăng (trở thành dương hơn) do nồng độ của ion kim loại hoà tan tăng lên, trái lại thế điện cực catot giảm (trở thành âm hơn) do nồng độ ion trên bề mặt của nó giảm.

Sự phân cực hoá học sinh ra do phản ứng giữa môi trường hoặc chất điện li với vật liệu làm điện cực khi có dòng điện đi qua làm biến đổi tính chất của bề mặt điện cực dẫn đến sự thay đổi thế.

Sự phân cực điện hoá được sinh ra do dòng electron (đến catot nối với cực âm và rời anot nối với cực dương của nguồn điện) không đi qua được dung dịch điện li khi có điện áp giữa 2 cực chưa đạt được một giá trị cần thiết làm xuất hiện một hiệu điện thế ngược chiều với chiều của nguồn điện ngoài.

9.3.3. Thế phân huỷ

Như đã nói trên đây, sự điện phân chỉ bắt đầu xảy ra ở một điện áp hoàn toàn xác định. Điện áp tối thiểu giữa hai điện cực để sự điện phân bắt đầu xảy ra gọi là thế phân huỷ (kí hiệu e_{ph}). Thế phân huỷ được xác định bằng thực nghiệm. Trên bảng 9.2 là thế phân huỷ của một số chất điện phân.

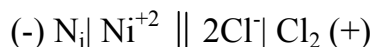
Bảng 9.2. Thế phân huỷ một số chất điện phân với nồng độ cation 1g-ion/lit

Chất điện phân	$e_{ph}(V)$	Chất điện phân	$e_{ph}(V)$	Chất điện phân	$e_{ph}(V)$
HNO ₃	1,69	NaNO ₃	2,15	AgNO ₃	0,70
H ₂ SO ₄	1,67	Na ₂ SO ₄	2,21	CuSO ₄	1,49
H ₃ PO ₄	1,70	HCl	1,31	ZnSO ₄	2,35
NaOH	1,69	HBr	0,94	NiCl ₂	1,85
KOH	1,67	HI	0,52	NiSO ₄	2,09

9.3.4. Quá thế

Hai quá trình điện hoá (một xảy ra trong nguyên tố ganvani và một trong điện phân) đều có chung một bản chất. Đó là phản ứng oxi hoá điện cực. Điểm khác nhau của hai quá trình này là chúng xảy ra theo hướng khác nhau. Do vậy để cho sự điện phân bắt đầu xảy ra, về mặt lý thuyết chỉ cần đặt một điện áp có giá trị bằng SĐĐ của nguyên tố ganvani tương ứng nhưng ngược chiều.

Ví dụ: SĐĐ của nguyên tố ganvani:



Với $\varepsilon_{Ni^{2+}/Ni}^{\circ} = -0,250V$; $\varepsilon_{2Cl^-/Cl_2}^{\circ} = +1,359V$ tính theo công thức (9-7) là:

$$E = 1,359 - (-0,250) = 1,609 (V)$$

Vậy về lý thuyết chỉ cần đặt một điện áp 1,609V ngược chiều là sự điện phân dung dịch NiCl₂ sẽ xảy ra. Trên thực tế, giá trị thực nghiệm cần thiết ở bảng 9.2 là $e_{ph} = 1,850V$. Hiệu số giữa thế phân huỷ và SĐĐ của pin gọi là quá thế:

$$\varepsilon_{qt} = \varepsilon_{ph} - E$$

Trong ví dụ trên:

$$\varepsilon_{qt} = 1,850 - 1,609 = 0,241 (V).$$

9.3.5. Các loại điện phân

9.3.5.1. Điện phân nóng chảy

Điện phân nóng chảy thường được sử dụng để điều chế các kim loại hoạt động như liti, natri, canxi... từ các muối clorua tương ứng. Các muối này có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn các muối khác. Đa số các muối này ở trạng thái nóng chảy tồn tại dưới dạng ion có khả năng di chuyển tương tự như ion của các dung dịch. Ví dụ dưới đây là sơ đồ điện phân nóng chảy canxi clorua:



9.3.5.2. Điện phân dung dịch

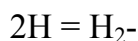
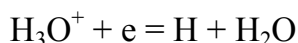
Trong dung dịch nước ngoài ion các chất điện li còn có các ion phân li của nước H_3O^{+} và HO^{-} . Do vậy khi thiết lập một điện áp giữa hai điện cực thì ion H_3O^{+} cùng với cation kim loại sẽ đi về catot còn ion HO^{-} với anion sẽ đi về anot. Do vậy trên các điện cực sẽ xảy ra các phản ứng cạnh tranh giữa các ion của nước với các ion của chất điện li.

* Trên điện cực catot:

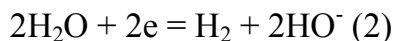
Nếu thế phóng điện của cation dương hơn thế phóng điện của H_3O^{+} thì sẽ xảy ra sự khử kim loại:



Trường hợp ngược lại thì H_3O^{+} sẽ bị khử



nhưng nồng độ H_3O^{+} rất nhỏ (10^{-7}M) nên người ta coi như H_2O bị khử



Như vậy trên điện cực catot có thể xảy ra ba trường hợp

1. Những ion kim loại có thế điện cực tiêu chuẩn nhỏ (từ Li^{+} đến Al^{3+}) không bị khử trên catot mà chỉ H_2O bị khử (phản ứng 2)
2. Những ion kim loại có thế điện cực tiêu chuẩn nhỏ hơn hidro nhưng lớn hơn nhôm (từ Al^{3+} đến H_3O^{+}) bị khử cùng với H_2O trên điện cực (phản ứng 1 và 2)
3. Những ion kim loại có thế điện cực lớn hơn hidro (từ Cu^{2+} đến Au^{3+}) bị khử hoàn toàn trên điện cực (phản ứng 1)

Vậy khi điện phân dung dịch nước, chỉ những kim loại nào đứng sau nhôm và không kể nhôm mới thoát ra trên điện cực.

Nếu dung dịch chứa các ion kim loại khác nhau thì phản ứng khử sẽ xảy ra theo hướng giảm dần thế điện cực tiêu chuẩn tương ứng với kim loại.

Ví dụ đối với hỗn hợp Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} thì Ag^+ bị khử trước ($\epsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,779\text{V}$) tiếp đến Cu^{2+} ($\epsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,337\text{V}$) và cuối cùng là Fe^{2+} ($\epsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,440\text{V}$)

*** Trên điện cực anot:**

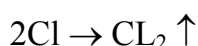
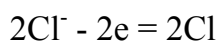
Các phản ứng xảy ra trên anot ngoài sự phụ thuộc vào sự có mặt của H_2O còn phụ thuộc vào vật liệu làm điện cực: anot tan và không tan.

1. Nếu sử dụng anot tan như Cu, Ag, Zn, Cd, Ni, Fe... thì phản ứng trên điện cực là phản ứng hoà tan anot: $\text{M} - ne = \text{M}^{n+}$ chứ không phải anion dung dịch bị oxi hoá.

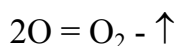
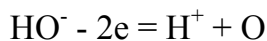
2. Nếu sử dụng anot không tan (anot trơ) như than, graphit, Pt thì trên điện cực có thể anion dung dịch hoặc ion HO^- bị oxi hoá:

- Nếu anion dung dịch là những ion không chứa oxi (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , CN^- ...) thì chúng sẽ bị oxi hoá trên anot.

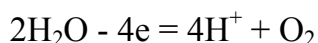
Ví dụ:



- Nếu anion dung dịch là những ion có chứa oxi (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ...) thì chúng sẽ không bị oxi hoá trên anot mà chỉ có HO^- bị oxi hoá:

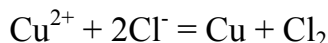
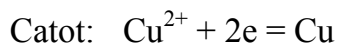


Nhưng do nồng độ HO^- rất nhỏ (10^{-7}M) nên người ta coi như phân tử H_2O bị oxi hoá:

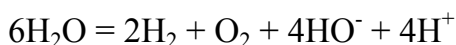
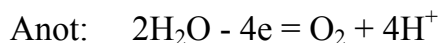
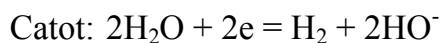


Nếu dung dịch chứa các anion khác nhau thì phản ứng oxi hoá trên anot sẽ xảy ra theo thứ tự: đầu tiên là các anion không chứa oxi, tiếp đến HO^- và cuối cùng là các anion chứa oxi.

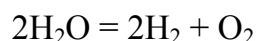
Ví dụ: Sơ đồ điện phân dung dịch CuCl_2 với điện cực graphit như sau:



Sơ đồ điện phân dung dịch K_2SO_4 với điện cực trơ



Như vậy ở vùng gần catot tạo thành kiềm, ở vùng gần anot tạo thành axit. Nếu điện phân không có màng ngăn thì ion H^+ và HO^- tác dụng với nhau tạo H_2O nên phản ứng cuối cùng của sự điện phân K_2SO_4 là:



9.4. PIN VÀ ACQUY

Như đã khảo sát trên đây ở phần nguyên tố ganvani, điện năng có thể sản xuất trực tiếp từ năng lượng của các phản ứng hoá học xảy ra trong các nguyên tố điện hoá. Trên cơ sở các hệ oxi hoá khử khác nhau, về nguyên tắc có thể thiết lập được rất nhiều các nguyên tố điện hoá cho phép biến đổi hoá năng thành điện năng. Tuy nhiên trong thực tế chỉ có rất ít một số hệ điện hoá sinh ra dòng điện được ứng dụng.

9.4.1. Pin khô

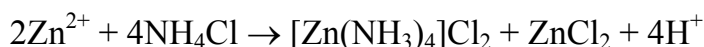
Pin là một loại nguồn điện sơ cấp được chế tạo trên cơ sở các phản ứng không thuận nghịch khiến cho việc tái tích điện không thực hiện được và mỗi khi phản ứng trong pin đã kết thúc thì pin được bỏ đi.

Ví dụ, loại pin Le Clanche hay còn gọi là pin "khô" đang được dùng phổ biến hiện nay có sơ đồ mạch như sau:

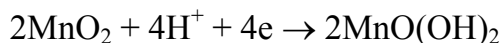


Một trong những hình dạng cấu tạo của pin được trình bày trên hình 9.6 **P**. Các phản ứng cơ bản xảy ra khi có sự phóng điện trong pin như sau:

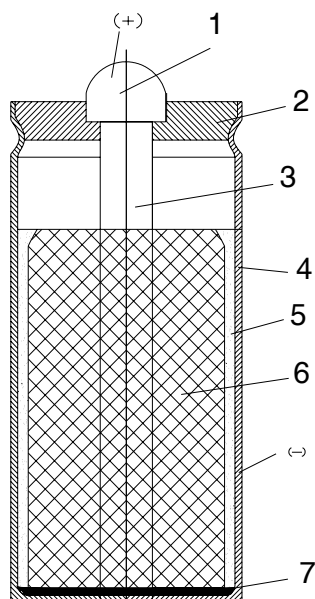
- Tại cực âm:



- Tại cực dương:



Loại pin này có SĐĐ khoảng từ 1 - 1,5V



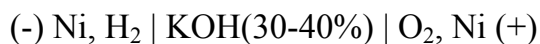
1. Cực dương (đồng)
2. Phần cách điện
3. Lõi than chì
4. Cực âm (nhôm)
5. Bột nhão (NH_4Cl)
6. Bột (MnO_2)
7. Lớp vỏ ngoài

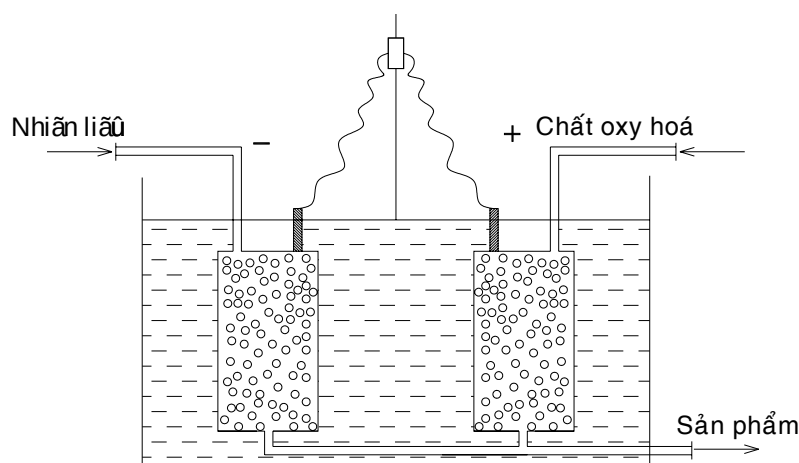
Hình 9.6 : Sơ đồ cấu tạo của Pin khô

9.4.2. Pin nhiên liệu

Pin nhiên liệu hay còn gọi là máy phát điện hoá là một thiết bị trực tiếp biến hoá năng thành điện năng bỏ qua giai đoạn tích tụ năng lượng như đối với các nguồn điện hoá học khác (pin khô, acquy)

Về nguyên tắc, để chế tạo pin nguyên liệu, người ta sử dụng oxi không khí hay oxi tinh khiết làm chất oxi hoá, còn nhiên liệu thì dùng hydro, metanol, axit fomic... Hình 9.7 mô tả sơ đồ pin nhiên liệu loại hydro - oxi dùng điện cực niker nhúng trong dung dịch KOH:



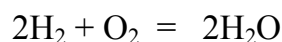


Hình 9.7 : Sơ đồ Pin nhiên liệu

Khi pin làm việc:

- Tại cực âm xảy ra phản ứng điện cực: $2\text{H}_2 + 4\text{HO}^- = 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

- Tại cực dương: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{HO}^-$

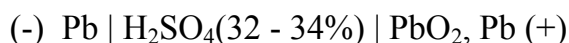


Loại pin này cho dòng điện một chiều có điện áp 0,7 - 0,9V

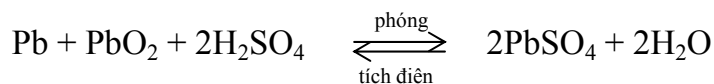
9.4.3. Acquy chì

Acquy là loại nguyên tố ganvani chế tạo trên cơ sở các quá trình điện cực hầu như thuận nghịch. Mọi quá trình xảy ra trong sự phóng điện có thể đảo ngược lại trong sự tích điện.

Một trong những acquy cổ điển nhất và cũng là phổ biến nhất là acquy chì có sơ đồ sau:



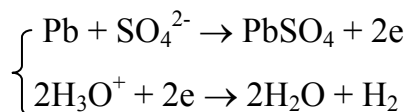
Quá trình tích điện và phóng điện xảy ra theo phương trình



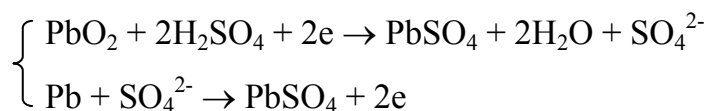
Suất điện động của loại acquy này có thể đạt tới 2,1V. Đây là trị số SĐĐ cao nhất của các nguồn điện hoá học dùng dung dịch nước các chất điện li. Tuy nhiên acquy chì có

nhược điểm cơ bản là dung lượng riêng nhỏ và thời gian sử dụng tương đối ngắn do quá trình tự phóng điện khi acquy ở trạng thái không sử dụng tạo ra chì sunfat theo phản ứng:

Trên cực Pb:



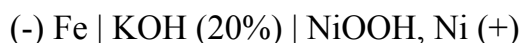
Trên cực PbO₂:



9.4.4. Acquy kiềm

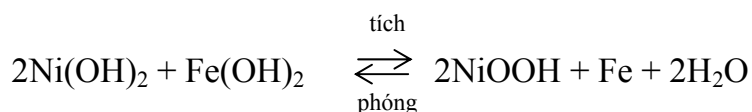
Acquy kiềm cũng là một loại acquy khá phổ biến được sử dụng trên thực tế.

Ví dụ acquy kiềm niken - sắt có sơ đồ:



có SĐĐ khoảng 1,4V

Quá trình tích điện và phóng điện xảy ra theo phương trình:



Ngoài ra người ta cũng sử dụng tương đối rộng rãi các loại acquy kiềm như: niken - cadimi, niken - kẽm, bạc – kẽm.

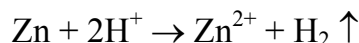
9.5. ĂN MÒN ĐIỆN HOÁ VÀ CÁCH CHỐNG ĂN MÒN ĐIỆN HOÁ

Ăn mòn kim loại và hợp kim là quá trình tự phá huỷ cấu trúc kim loại và hợp kim dưới tác dụng của môi trường xung quanh. Tùy theo cơ chế phá huỷ kim loại mà người ta phân biệt sự ăn mòn hoá học, ăn mòn sinh học và ăn mòn điện hoá.

Sự ăn mòn điện hoá rất phổ biến trong tự nhiên khi kim loại hay hợp kim tiếp xúc với dung dịch điện phân (ăn mòn trong chất lỏng), tiếp xúc với không khí (ăn mòn trong khí quyển) và tiếp xúc với đất (ăn mòn trong đất)

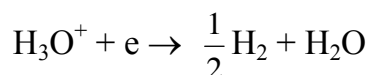
9.5.1. Ăn mòn kim loại nguyên chất trong axit

Sự hoà tan của kim loại vào trong axit được xem là một kiểu ăn mòn điện hoá. Xét sự hoà tan của kẽm vào axit



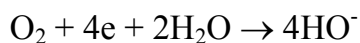
Trên đây là phản ứng tổng quát của quá trình hoà tan. Quá trình đó được xảy ra như sau:

Khi nhúng kẽm vào dung dịch axit, để thiết lập một sự cân bằng giữa kim loại kẽm và dung dịch, một số ion Zn^{2+} đi vào dung dịch $\text{Zn} - 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ và do đó điện cực, kẽm tích điện âm (dư electron) - dung dịch tích điện dương. Sự tạo thành một lớp điện cực kép mà trong đó thế điện cực của kẽm âm hơn thế điện cực của hydro sẽ dẫn đến sự phóng điện của ion H_3O^+ trên bề mặt thanh kẽm theo phương trình:

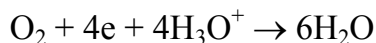


Sự tiêu thụ electron theo phương trình này khiến cho mật độ electron trên kẽm giảm đi và do đó, để thiết lập lại thế cân bằng (tăng mật độ electron) thì kẽm tiếp tục hoà tan- kẽm bị ăn mòn.

Như vậy sự ăn mòn điện hoá được gây bởi sự lấy đi các electron kim loại. Quá trình này không chỉ xảy ra dưới tác dụng của ion H_3O^+ mà còn có thể bởi một tác nhân oxi hoá bất kỳ, đặc biệt là oxi hoà tan trong môi trường ăn mòn. Trong môi trường trung tính hay kiềm sự ion hoá oxi xảy ra theo phương trình

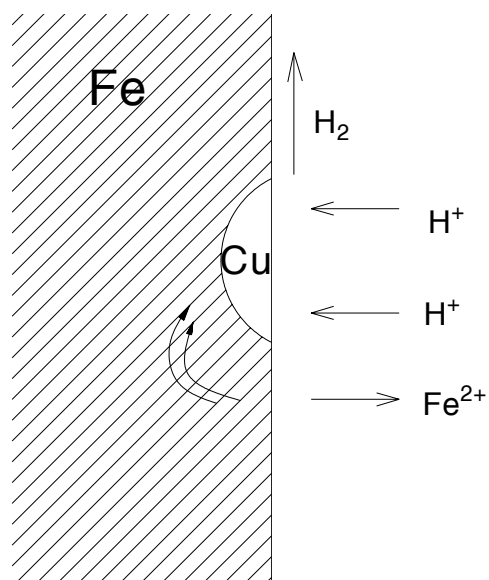


Còn trong môi trường axit:



9.5.2. Ăn mòn kim loại không nguyên chất (kim loại nhiễm)

Trong thực tế rất ít gặp những kim loại hoàn toàn tinh khiết mà thường ở một mức độ nào đó, kim loại có lẫn một hoặc nhiều các kim loại tạp chất. Các kim loại nhiễm tạp chất này rất dễ bị ăn mòn. Xét sự ăn mòn sắt có lẫn đồng xảy ra trong môi trường axit HCl.

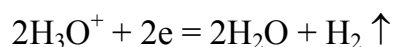


Hình 9.8 : Sơ đồ hoạt động cặp nguyên tố gavanhi

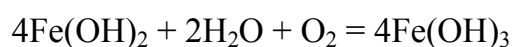
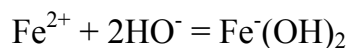
Khi sắt và đồng tiếp xúc với nhau, ta có cặp pin:



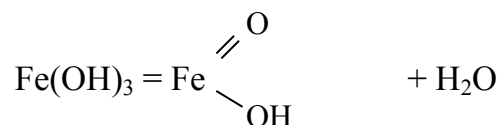
Hình 9.8 : Sắt hoạt động mạnh hơn chuyển electron cho các nguyên tử đồng và đi vào dung dịch dưới dạng ion Fe²⁺, còn ion hydro bị khử trên cực đồng:



Ion HO⁻ trong dung dịch tác dụng với Fe²⁺



Một phần của hợp chất Fe(OH)₃ tách H₂O theo phản ứng



Hợp chất Fe $\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$ hay Fe₂O₃. H₂O là thành phần chính của gỉ sắt.

Quá trình tạo gỉ sắt cũng có thể gây ra bởi phản ứng khử oxi.



9.5.3. Phương pháp chống ăn mòn kim loại.

Để chống ăn mòn kim loại hoặc hợp kim ngày nay người ta sử dụng nhiều phương pháp khác nhau, chủ yếu là:

- Tạo ra trên bề mặt kim loại cần bảo vệ một lớp phủ là kim loại, phi kim loại, oxit... (cách li kim loại với môi trường)
- Xử lý và thay đổi thành phần môi trường, hoặc thay đổi thành phần kim loại (hợp kim)
- Bảo vệ điện hoá (bảo vệ catot và anot)

9.5.3.1. Tạo lớp phủ kim loại

Để bảo vệ kim loại, người ta dùng phương pháp mạ điện (hoặc mạ hoá học) để phủ lên kim loại nền một lớp phủ kim loại khác. Trong sự che phủ anot, kim loại che phủ cần phải có thế cân bằng e^0 âm hơn thế cân bằng của kim loại nền. Ví dụ để bảo vệ sắt người ta dùng kẽm làm lớp che phủ. Ngược lại trong sự che phủ catot, kim loại chọn che phủ cần có thế cân bằng dương hơn kim loại nền. Ví dụ để bảo vệ sắt có thể dùng đồng, kẽm làm hoá chất che phủ.

9.5.3.2. Tạo lớp bảo vệ phi kim loại

Quan trọng và đơn giản nhất của phương pháp này là dùng một lớp bảo vệ bằng những hợp chất hữu cơ như dầu, mỡ, vazolin, parafin... Thường trong các chất trên người ta còn cho thêm các hợp chất ức chế ăn mòn kim loại. Người ta cũng sử dụng các hợp chất vô cơ như men, sứ... để tạo lớp phủ bề mặt kim loại. Kim loại cũng có thể được bảo vệ bởi các phản ứng hoá học (điện hoá học) giữa kim loại với môi trường tạo thành các oxit kim loại.

Ví dụ, có thể nhúng các vật liệu sắt, thép cần bảo vệ vào dung dịch kiềm đặc để tạo lớp bảo vệ Fe_3O_4 hoặc FeO hoặc tạo lớp oxit Al_2O_3 để bảo vệ nhôm bằng phản ứng oxi hoá...

9.5.3.3. Thay đổi môi trường ăn mòn

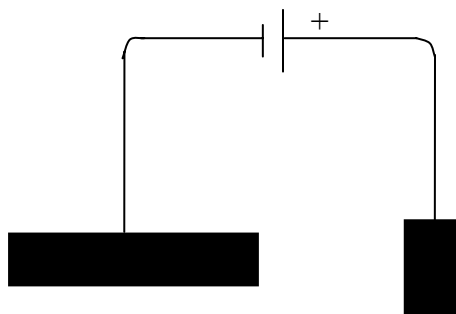
Trong một số điều kiện thích hợp có thể bảo vệ kim loại bằng cách thay đổi môi trường ăn mòn: giảm hàm lượng chất khử hoặc dùng các chất ức chế:

- Để giảm hàm lượng chất khử ta có thể: hoặc làm cho môi trường bớt axit để tránh ăn mòn bởi sự khử phân cực hydro hoặc loại oxi hoá tan vào môi trường xâm thực để tránh ăn mòn bởi sự khử phân cực oxi.
- Việc sử dụng chất ức chế thường căn cứ vào điều kiện xử lý vật liệu và môi trường. Nói chung các chất ức chế được dùng hoặc có tác dụng làm giảm tốc độ hoà tan anot kim loại hoặc làm giảm tốc độ giải phóng hydro trên catot. Ví dụ, để bảo vệ gang, thép trong nước hoặc trong các dung dịch muối người ta dùng NaNO_2 ; để bảo vệ các thiết bị làm lạnh thì dùng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 . Ngoài các hợp chất vô cơ, một số hợp chất ức chế thường được dùng là các amin hữu cơ.

9.5.3.4. Bảo vệ điện hoá

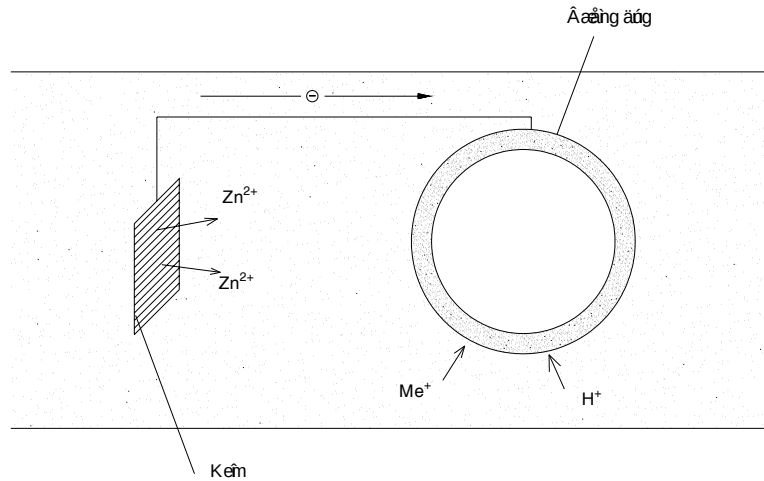
Việc bảo vệ điện hoá kim loại có thể thực hiện bằng hai phương pháp: phương pháp bảo vệ catot và phương pháp bảo vệ anot

- Phương pháp bảo vệ catot được thực hiện khi thế của kim loại chuyển dịch về phía âm hơn giá trị thế catot làm cho tốc độ hoà tan của kim loại giảm đồng thời làm tăng tốc độ giải phóng hydro. Sự phân cực catot có thể thực hiện nhờ một nguồn điện ngoài hoặc một điện cực "hi sinh"



Hình 9.9. Sơ đồ bảo vệ catot bằng nguồn điện ngoài

Trong phương pháp bảo vệ nhờ nguồn điện ngoài người ta nối vật liệu kim loại cần bảo vệ với cực âm của nguồn điện, một điện cực phụ được nối với cực dương của nguồn điện (hình 9.9). Nếu bảo vệ sự ăn mòn kim loại trong đất thì đất sẽ là điện cực phụ. Trong phương pháp bảo vệ catot với việc thay nguồn điện bên ngoài bằng một điện cực "hi sinh" có thể cân bằng âm hơn thế cân bằng của kim loại cần bảo vệ thì người ta lắp đặt chúng như hình 9.10.



Hình 9.10 : Sơ đồ lắp đặt bảo vệ sắt bằng điện cực Ôhi sinh là kẽm

Đây là phương pháp bảo vệ protector, theo đó điện cực "hi sinh" được chế tạo bằng Mg, Al, Zn hoặc những kim loại thích hợp. Ví dụ trong hình 9.10, sắt được bảo vệ bằng điện cực "hi sinh" là kẽm. Trong quá trình làm việc, kẽm sẽ phá huỷ còn sắt được bảo vệ.

- Phương pháp bảo vệ anot được thực hiện bằng cách chuyển kim loại cần bảo vệ vào trạng thái thụ động, một trạng thái mà tại đó thế của kim loại có thể đạt tới một giá trị xác định ứng với giá trị cực tiểu của tốc độ hoà tan anot kim loại. Kim loại có thể chuyển sang thụ động bằng con đường hoá học khi sử dụng một số tác nhân oxi hoá như tác dụng của axit nitric lên thép, nhưng cũng có thể bằng con đường điện hoá khi phân cực anot kim loại về phía dương hơn bởi một dòng phân cực anot từ bên ngoài.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Đình Chi, *Cơ sở lý thuyết Hoả học - Phần 1. Cấu tạo chất*, NXB Giáo dục (1997).
- [2] Nguyễn Đình Chi, *Cơ sở lý thuyết Hoả học - Phần 2*, NXB Giáo dục (1991).
- [3] Vũ Đăng Độ, *Cơ sở lý thuyết hoả học*, NXB Giáo dục (1994).
- [4] Nguyễn Hạnh, *Cơ sở lý thuyết hoả học - Tập 2*, NXB Giáo dục (1991).
- [5] Nguyễn Hạnh, *Cơ sở lý thuyết Hoả học - Tập 1. Cỗ quỹ trình hoả học*, NXB Giáo dục (1991).
- [6] Hà Thị Ngọc Loan, Nguyễn Khắc Chính, *Thực hành hóa học đại cương*, NXB Khoa học Kỹ thuật (2003).
- [7] Lê Mậu Quyền, *Bài tập Cơ sở lý thuyết Hóa học*, NXB Khoa học Kỹ thuật (1993).
- [8] Lê Mậu Quyền, *Hóa học đại cương*, NXB Giáo dục (2005).
- [9] Lê Mậu Quyền, *Cơ sở lý thuyết Hóa học - Phần 3*, NXB Khoa học Kỹ thuật (1995).
- [10] Nguyễn Minh Tuyên, Lê Sỹ Phóng, Trương Văn Ngà, Nguyễn Thị Lan, *Hóa học Đại cương*, NXB Khoa học Kỹ thuật (2002).