LÊ MẬU QUYỀN

CƠ SỞ LÍ THUYẾT HÓA HỌC

PHẦN BÀI TẬP

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

THƯ VIỆN
ĐH.DÂN LẬP HP
KÝ HIỆU: 540
L 250 M
SỐ:

Pgs, Pts LÊ MẬU QUYỀN

CƠ SỞ

LÍ THUYẾT HÓA HỌC

Phần bài tập

80/02 KV 125

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI – 2001

Chịu trách nhiệm xuất bản : **Pgs, Pts Tô Đăng Hải**
Biên tập : **Nguyễn Kim Anh**
Sửa bản in : **Đỗ Tiến Hưng**
Vẽ bìa : **Hương Lan**

In 1000 cuốn khổ 14,5 x 20,5cm. Tại Nhà in ĐHQG Hà Nội.
Giấy phép xuất bản số123-61, ngày 18/1/2001.
In xong và nộp lưu chiểu tháng 10/2001.

LỜI NÓI ĐẦU

Cuốn sách này được viết dựa theo chương trình đã được Bộ giáo dục và đào tạo thông qua để dùng cho sinh viên học ở giai đoạn một của các trường đại học kĩ thuật. Phần lí thuyết của chương trình này đã được viết và xuất bản thành hai tập : tập một "Cấu tạo chất" do Pgs Nguyễn Đình Chi viết, tập hai "Nhiệt động hóa học, động hóa học, điện hóa học" do Pgs Nguyễn Hạnh viết. Nội dung cuốn bài tập này được chia thành 12 chương. Đầu mỗi chương là phần tóm tắt lí thuyết. Nó được viết dưới dạng trả lời các câu hỏi ở cuối chương. Cuối mỗi chương là các đầu đề câu hỏi và bài tập. Phần giải các bài tập được để ở cuối cuốn sách, sinh viên nên tự giải các bài tập trước khi xem phần này .

Khi viết cuốn sách này, tác giả đã chú ý chọn các dạng bài tập khác nhau, để khi sinh viên giải chúng có thể hiểu sâu sắc hơn phần lí thuyết đã học, nhưng không vượt ra ngoài phạm vi chương trình mà Bộ giáo dục và đào tạo thông qua. Cuốn sách này có thể dùng làm tài liệu tốt cho sinh viên đang học ở các trường đại học khác và cao đẳng.

Nhà xuất bản và tác giả hoan nghênh những ý kiến xây dựng của bạn đọc để lần xuất bản sau được tốt hơn. Thư góp ý xin gửi về : Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật, 70 Trần Hưng Đạo, Hà Nội.

Pgs, Pts, Nhà giáo ưu tú

LÊ MẬU QUYỀN

Chương I

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

Thành phần của nguyên tử

Thành phần của nguyên tử gồm có *proton*, *nơtron* và *electron*. Proton và nơtron tạo thành hạt nhân nguyên tử [1]. Các electron chuyển động xung quanh hạt nhân nguyên tử. Electron mang điện tích âm, proton mang điện tích dương, còn nơtron không mang điện.

Điện tích của mỗi electron bằng $-1{,}602.10^{-19}$ C, điện tích của proton có trị số bằng điện tích của electron nhưng ngược dấu. Tuy nhiên người ta thường qui ước lấy điện tích của electron làm đơn vị, nên nếu một nguyên tử có Z electron thì điện tích hạt nhân của nó cũng bằng Z. Trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, số thứ tự Z của nguyên tố cũng đúng bằng số proton trong nguyên tử của nguyên tố đó .

Khối lượng của electron là không đáng kể so với khối lượng của hạt nhân, nên khối lượng của nguyên tử tập trung hầu hết ở hạt nhân.

Ví dụ : Trong bảng tuần hoàn canxi có số thứ tự Z là 20. Vậy nguyên tử canxi có 20 electron và điện tích hạt nhân của nó cũng bằng 20.

Nguyên tử khối của Ca là 40 đơn vị cacbon (40 đvC). Khối lượng của ion Ca^{2+} tính bằng đơn vị cacbon cũng bằng 40 đvc.

Mol

Mol là lượng chất chứa số đơn vị cấu trúc bằng $6{,}023.10^{23}$ [2].

---

(1) Trừ một đồng vị của hiđro, hạt nhân của nó chỉ có proton, không có nơtron, đó là hiđro nhẹ (proti).

(2) Số này được gọi là số Avogađro.

Ví dụ : 1 mol nguyên tử hiđro chứa $6,023.10^{23}$ nguyên tử hiđro, khối lượng của 1 mol nguyên tử hiđro bằng 1 g. 1 mol phân tử H_2 chứa $6,023. 10^{23}$ phân tử H_2 và nặng 2 g. 1 mol ion H^+ chứa $6,023. 10^{23}$ ion H^+, có khối lượng là 1g 1 mol electron chứa $6,023.10^{23}$ electron. 1 mol liên kết C – H chứa $6,023.10^{23}$ liên kết C – H.

Lưỡng tính sóng – hạt của vật chất

Tính chất sóng và hạt của vật chất được thể hiện trong công thức Louis de Bröglie :

$$\lambda = \frac{h}{m\,v} \quad , \qquad (1.1)$$

trong đó m – khối lượng của vật, kg ; v – vận tốc chuyển động của vật, m. s^{-1} ; λ – bước sóng, m ; h – hằng số Planck, $h = 6,62.10^{-34}$ J.s.

Nếu vật có khối lượng lớn (vật vĩ mô) thì λ rất nhỏ, ta có thể bỏ qua tính chất sóng. Tuy nhiên đối với các hạt vi mô (như electron chẳng hạn), m rất bé nên phải tính đến tính chất sóng của chúng.

Ví dụ : Một hạt bụi có khối lượng 0,01 mg chuyển động với vận tốc là 1 $mm.s^{-1}$ ứng với độ dài bước sóng bằng :

$$\lambda = \frac{h}{m\,v} = \frac{6,62\,.\,10^{-34}}{0,01\,.\,10^{-6} \times 1\,.\,10^{-3}} = 6,62\,.\,10^{-22}\ \text{m}$$

$$\text{(thứ nguyên : } \frac{h}{m\,v} = \frac{\text{J}\,.\,\text{s}}{\text{kg}\,.\,\text{m}\,.\,\text{s}^{-1}} = \frac{\text{N}\,.\,\text{m}\,.\,\text{s}}{\text{kg}\,.\,\text{m}\,.\,\text{s}^{-1}} = \frac{\text{kg}\,.\,\frac{\text{m}}{\text{s}^2}\,.\,\text{m}\,.\,\text{s}}{\text{kg}\,.\,\text{m}\,.\,\text{s}^{-1}} = \text{m)}$$

Như vậy tính chất sóng của hạt bụi có thể hiện, ví dụ khi tương tác với mạng nhiễu xạ có khe hở khoảng $6,62.10^{-22}$ m. Nhưng khoảng cách như thế nhỏ hơn nhiều so với kích thước của nguyên tử (cỡ 10^{-10} m), nên khi tương tác với đối tượng thực, tính chất sóng của hạt bụi không thể hiện.

Trong khi đó electron có khối lượng $9,1.10^{-31}$ kg chuyển động với vận tốc 10^6 $m.s^{-1}$ ứng với độ dài sóng :

$$\lambda = \frac{6,62\,.\,10^{-34}}{9,1\,.\,10^{-31} \times 10^{6}} = 7,3\,.\,10^{-10}\ \text{m}\ .$$

Sự nhiễu xạ của sóng như vậy có thể quan sát được khi các electron tương tác với các nguyên tử trong tinh thể.

Nguyên lí bất định Heisenberg

Phát biểu : Không thể xác định chính xác đồng thời cả vận tốc và tọa độ của hạt vật chất chuyển động.

Hệ thức bất định : Nếu một vật chuyển động theo phương x với độ bất định của tọa độ là Δx và độ bất định của vận tốc là Δv_x thì theo nguyên lí bất định ta có :

$$\Delta v_x \,.\, \Delta x \geqslant \frac{h}{m} \quad \text{(1)} \tag{1.2}$$

h – hằng số Planck ; m – khối lượng của vật.

Theo hệ thức này ta thấy việc đo tọa độ của vật càng chính xác bao nhiêu thì việc đo vận tốc của nó càng kém chính xác bấy nhiêu và ngược lại. Tuy nhiên đối với vật vĩ mô, vì m rất lớn, nên độ bất định Δv_x và Δx rất nhỏ, ta có thể bỏ qua chúng.

Hàm sóng Ψ

Giả thuyết L.de Broglie và nguyên lí bất định là những khái niệm mở đầu về cơ học lượng tử. Do lưỡng tính sóng – hạt của electron và từ nguyên lí bất định, ta thấy rằng không thể vẽ chính xác quĩ đạo chuyển động của electron trong nguyên tử.

Trong cơ học lượng tử trạng thái chuyển động của electron quanh nhân nguyên tử được đặc trưng bằng hàm sóng Ψ. Bình phương của nó có ý nghĩa vật lí như sau : *Giá trị* $|\Psi|^2 dv$ *cho biết xác suất phát hiện electron trong yếu tố thể tích dv, còn* $|\Psi|^2$ *là mật độ xác suất, nghĩa là xác suất tìm thấy electron tại một điểm trong không gian .*

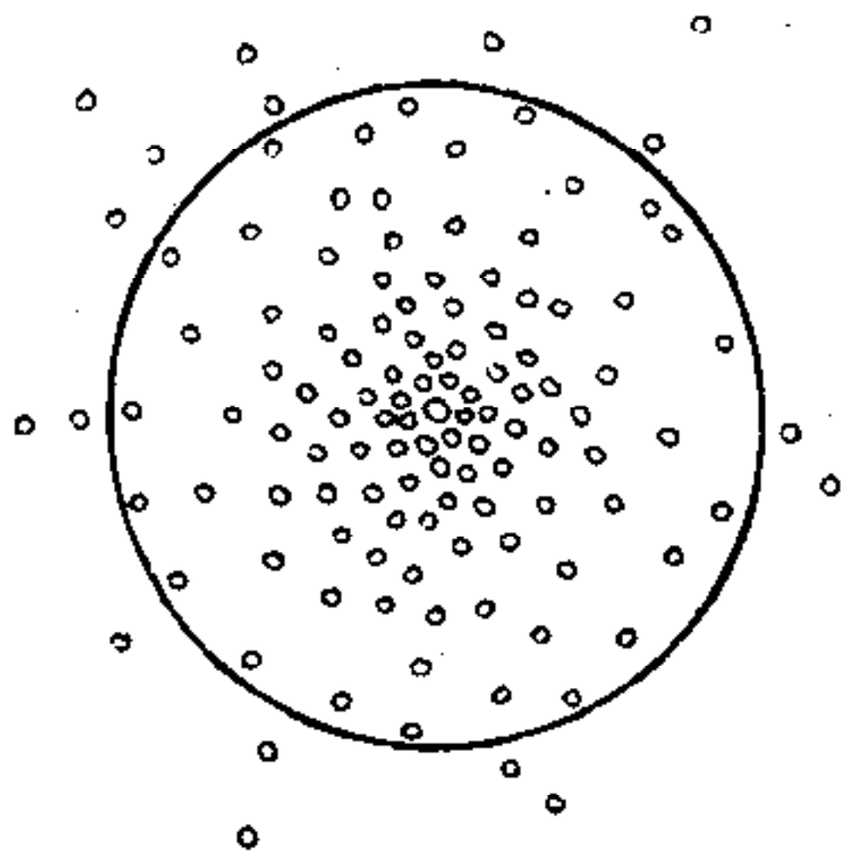
Mây electron

Mây electron được qui ước là miền không gian gần hạt nhân nguyên tử, trong đó xác suất có mặt electron khoảng 90% , mỗi mây

(1) Đơn vị dùng trong công thức này giống như trong công thức Louis de Bröglie.

electron được xác định bằng một bề mặt gồm các điểm có mật độ xác suất bằng nhau.

Ví dụ : Mây electron của nguyên tử hiđro là hình cầu có bán kính là 0,529 Å (h.1.1).



Hình 1.1. Mây electron của nguyên tử hidro

Các electron khác nhau có hình dạng và kích thước mây electron khác nhau (h.1.2).

Phương trình sóng Schrödinger

Sự chuyển động của electrpn quanh hạt nhân nguyên tử được mô tả bằng phương trình sóng Schrödinger . Dạng tổng quát của nó có thể được viết :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \qquad (1.3)$$

trong đó $\hat{H}$ – toán tử Hamilton.

Giải phương trình này ta sẽ tìm được năng lượng toàn phần E của electron và hàm sóng Ψ tương ứng của nó. Giải chính xác phương trình (1.3) chỉ thực hiện được đối với hệ có một electron. Đối với hệ có nhiều electron người ta dùng các phương pháp gần đúng.

Số lượng tử

Các số lượng tử n, l và m : Lời giải của phương trình Schrödinger chỉ rằng hàm sóng một electron hay ocbitan nguyên tử (atomic orbital – AO) mô tả sự *chuyển động của electron xung quanh hạt nhân nguyên tử được đặc trưng bằng ba số lượng tử* : số lượng tử chính n, số lượng tử phụ l và số lượng tử từ m.

Số lượng tử từ spin m_s : Sự nghiên cứu lí thuyết và thực nghiệm còn cho biết rằng ngoài các các số lượng tử n, l và m, electron còn được đặc trưng bằng một số lượng tử nữa không liên quan đến sự chuyển động của nó xung quanh hạt nhân mà liên quan đến sự chuyển động riêng của electron, đó là số lượng tử từ spin được kí hiệu là m_s .

Vậy *trạng thái của electron trong nguyên tử được đặc trưng bằng bốn số lượng tử : n, l, m* và m_s.

Giá trị của các số lượng tử

n : *n* nhận các giá trị nguyên dương từ 1 trở đi. Mỗi giá trị của *n* ứng với một lớp electron như sau :

n :	1	2	3	4	. . .
Lớp electron :	*K*	*L*	*M*	*N*	. . .

Giá trị của *n* càng lớn lớp electron càng xa hạt nhân.

l : Mỗi lớp electron gồm một hoặc một số phân lớp, mỗi phân lớp electron trong một lớp được đặc trưng bằng một giá trị của *l*.

l nhận các giá trị nguyên dương từ 0 đến $(n - 1)$. Vậy ứng với một giá trị của *n* có *n* giá trị của *l*.

Ví dụ : Lớp *K* : $n = 1$ có một giá trị của $l = 0$, nghĩa là lớp *K* chỉ có một phân lớp electron.

Lớp *L* : n = 2 có hai giá trị của *l* đó là $l = 0$ và $l = 1$, lớp *L* có hai phân lớp electron .

Lớp *M* : $n = 3$ có ba giá trị của l : $l = 0$, $l = 1$ và $l = 2$, vậy lớp *M* có ba phân lớp electron.

Lớp *N* : $n = 4$ có bốn phân lớp electron ứng với bốn giá trị của l : $l = 0$, $l = 1$, $l = 2$ và $l = 3$.

Để kí hiệu các phân lớp electron người ta dùng các chữ sau :

l :	0	1	2	3	. . .
kí hiệu :	*s*	*p*	*d*	*f*	. . .

Muốn chỉ phân lớp electron thuộc lớp nào người ta viết thêm hệ số có giá trị bằng *n* của lớp đó trước kí hiệu phân lớp.

Ví dụ : $2s$ chỉ phân lớp $l = 0$ của lớp $n = 2$ (lớp *L*)

$4p$ chỉ phân lớp $l = 1$ của lớp $n = 4$ (lớp *N*)

$3d$ chỉ phân lớp $l = 2$ của lớp $n = 3$ (lớp *M*) v.v.

m : nhận các giá trị nguyên dương và âm từ $-l$ đến $+l$ kể cả 0, nghĩa là ứng với một giá trị của *l* có $2l + 1$ giá trị của *m*.

Ví dụ : Khi $l = 0$ chỉ có một giá trị của $m = 0$

$l = 1$ có ba giá trị của m : $m = -1$, $m = 0$ và $m = +1$

$l = 2$ có năm giá trị của m : $m = -2$, $m = -1$, $m = 0$, $m = +1$ và $m = +2$

m_s : nhận hai giá trị là $m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$.

Ý nghĩa của bốn số lượng tử

Số lượng tử chính n xác định :

– Lớp electron trong nguyên tử, ví dụ, $n = 1$ ứng với lớp K, $n = 2$ ứng với lớp L, v.v.

– Kích thước mây electron : n càng lớn thì kích thước mây electron càng lớn và mật độ mây electron càng loãng ;

– Đối với nguyên tử hiđro và ion có một electron, n xác định mức năng lượng E của electron trong nguyên tử hoặc ion. Ví dụ, electron độc nhất trong nguyên tử hiđro ở *trạng thái cơ bản* chiếm mức năng lượng thấp nhất $n = 1$ (lớp K). Nếu ta cung cấp năng lượng cho nguyên tử hiđro thì electron có thể nhảy ra mức năng lượng cao hơn ($n > 1$), khi đó ta nói nguyên tử hiđro ở *trạng thái bị kích thích*. Năng lượng của electron trong nguyên tử hiđro và ion có một electron được tính theo công thức :

$$E_e = -13{,}6\,\frac{Z^2}{n^2}\ ,\ \text{eV}. \qquad (1.4)$$

Đối với nguyên tử nhiều electron, năng lượng của electron phụ thuộc vào hai số lượng tử n và l, nên n chỉ xác định mức năng lượng trung bình của các electron trong cùng một lớp . Công thức gần đúng sau được dùng để tính năng lượng của electron trong nguyên tử nhiều electron :

$$E_e = -13{,}6\,\frac{Z'^2}{n^2}\ ,\ \text{eV}. \qquad (1.5)$$

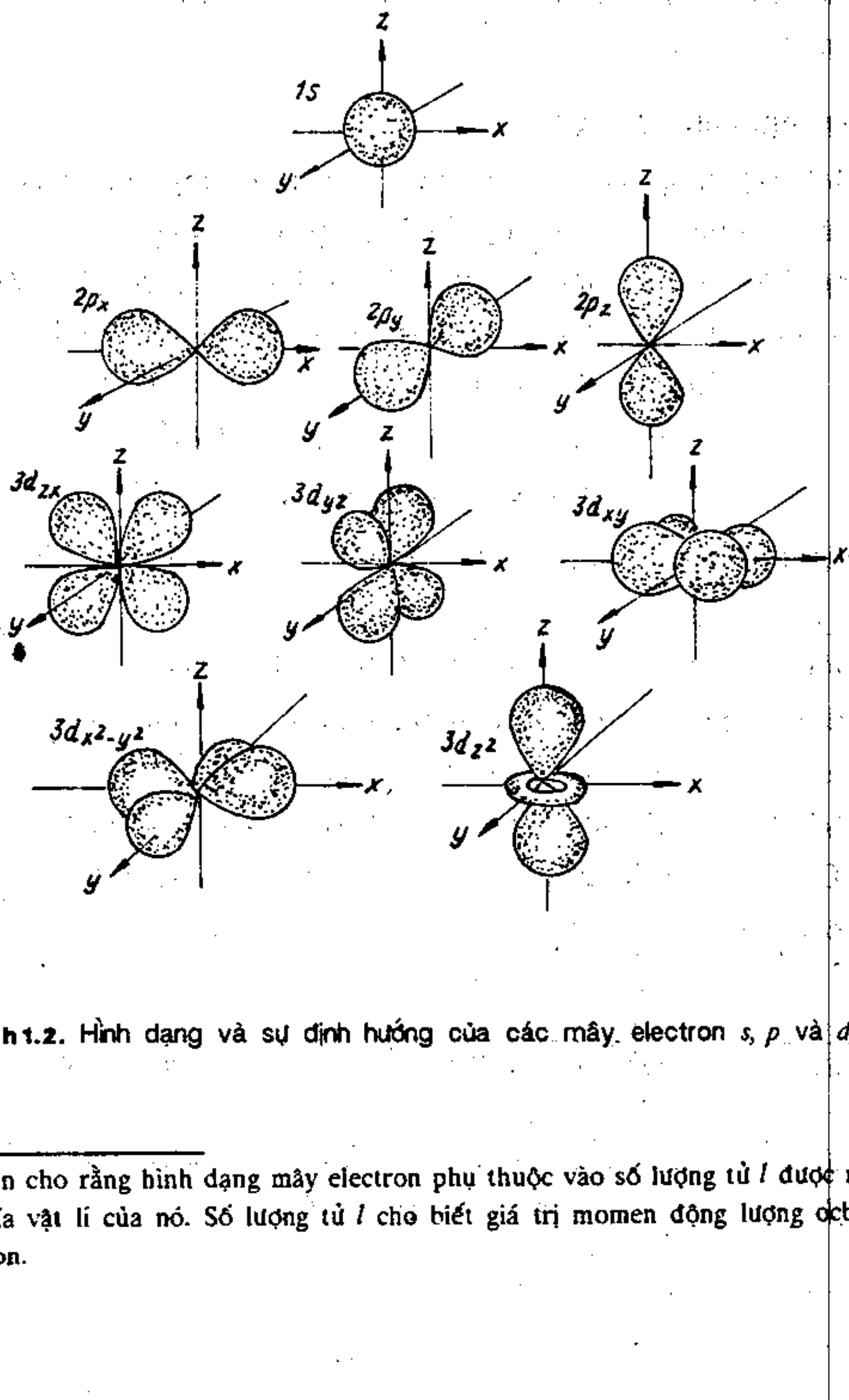
trong đó $Z' = Z - A$, Z' – điện tích hạt nhân hiệu dụng đối với electron xét; A – hệ số chắn được xác định bằng tác dụng chắn của các electron còn lại đối với electron xét (xem chương II).

Số lượng tử phụ l ứng với lớp electron xét đặc trưng cho :

– Phân lớp electron của lớp đó ;

– Phân mức năng lượng trong lớp. Trong một lớp năng lượng của các electron tăng dần theo thứ tự $ns - np - nd - nf$;

– Hình dạng mây electron [1]. Ví dụ : mây electron s có dạng hình cầu, mây electron p có dạng hình khối số 8 (h.1.2). Mây electron d (h.1.2) và f có dạng phức tạp hơn.



Hình 1.2. Hình dạng và sự định hướng của các mây electron s, p và d

(1) Kết luận cho rằng hình dạng mây electron phụ thuộc vào số lượng tử l được rút ra từ ý nghĩa vật lí của nó. Số lượng tử l cho biết giá trị momen động lượng obitan của electron.

Số lượng tử từ m cho biết sự định hướng của mây electron [1] trong không gian xung quanh hạt nhân.

Ví dụ : Ứng với $l = 0$ (mây electron *s*) chỉ có một giá trị của $m = 0$, nghĩa là mây electron *s* chỉ có một sự định hướng xung quanh hạt nhân (mây electron *s* có hình cầu) . Ứng với $l = 1$ (mây electron *p*) có ba giá trị của $m = -1, 0$ và $+1$: mây electron *p* có ba sự định hướng khác nhau xung quanh hạt nhân (h.1.2) v.v.

Số lượng tử spin m_s đặc trưng cho sự chuyển động riêng của electron[2].

Ocbitan nguyên tử (AO)

Mỗi AO được đặc trưng bằng ba giá trị ứng với ba số lượng tử n, l và m ; mỗi AO thường được biểu diễn bằng một ô vuông. Mỗi ô vuông được gọi là một ô lượng tử và được kí hiệu như sau : 

Ví dụ : khi $n = 1 \Rightarrow l = 0 \Rightarrow m = 0$ ứng với AO 1*s* :

khi $n = 2, l = 1, m = -1$ ứng với AO $2p_y$.

$n = 2, l = 1, m = 0$ ứng với AO : $2p_z$.

$n = 2, l = 1, m = +1$ ứng với AO : $2p_x$.

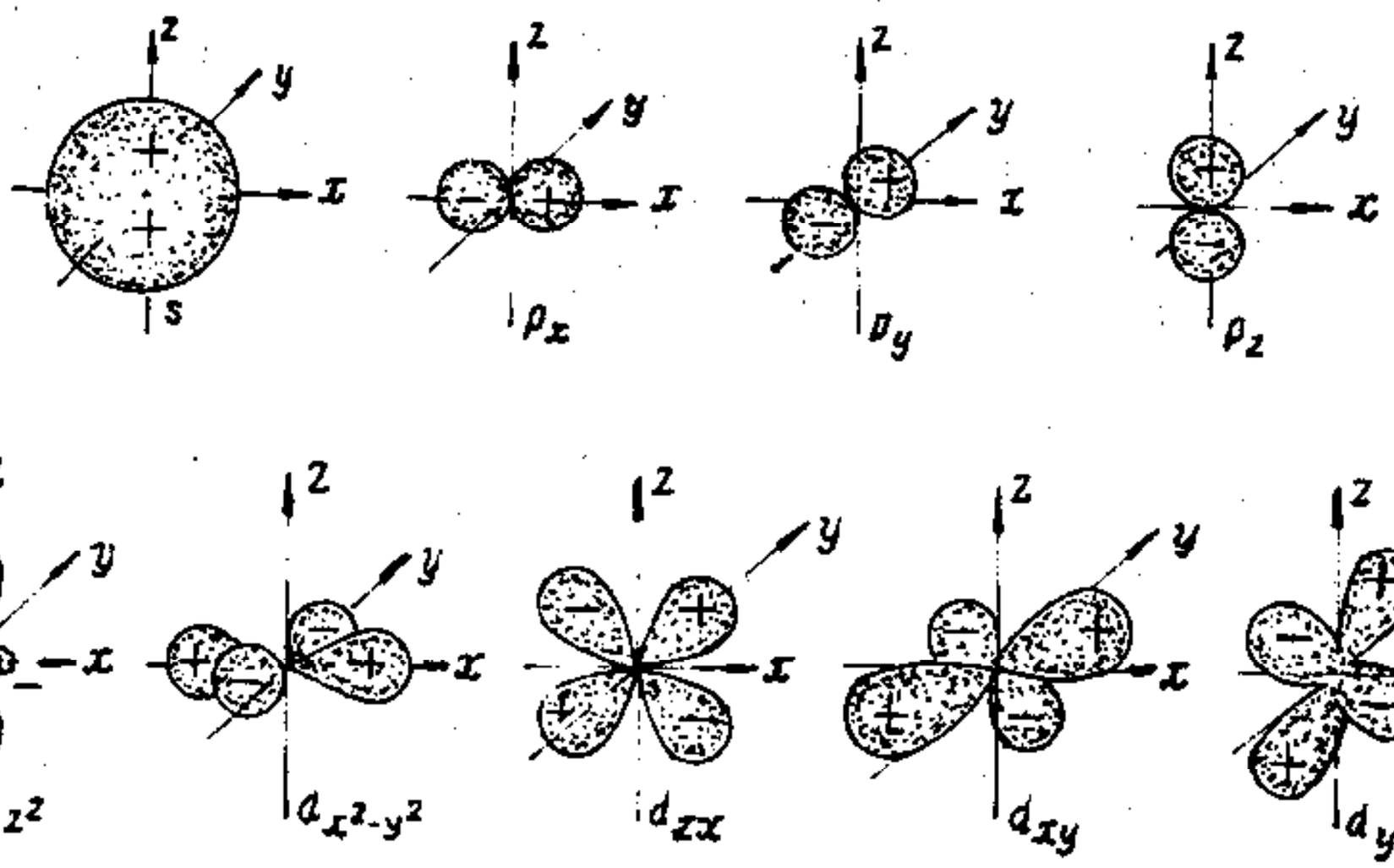
3 AO *p* trong cùng một lớp được biểu diễn bằng ba ô vuông liền nhau : 

Mỗi lớp với $n \geq 3$ có 5 AO *d* được biểu diễn : 

Hình dạng các AO gần giống như hình dạng các mây electron tương ứng. Các AO *s* có dạng hình cầu, các AO *p* gồm hai hình cầu tiếp xúc nhau ở hạt nhân nguyên tử và dấu ở mỗi hình cầu là khác nhau. Các AO *d* là hình khối bốn cánh có dấu + và − luân phiên nhau ở các cánh (h.1.3).

(1) Sự định hướng này được rút ra từ giá trị hình chiếu của vectơ momen động lượng ocbitan lên trục Z .

(2) Ngoài momen động lượng ocbitan, electron còn có momen động lượng riêng, hình chiếu của nó lên trục Z được gọi là số lượng tử từ spin m_s.



Hình 1.3. Hình dạng các AO *s*, *p* và *d*

Nguyên lí loại trừ Pauli

Phát biểu : Trong một nguyên tử không thể tồn tại hai electron có cùng giá trị của bốn số lượng tử.

Ví dụ : Ở lớp K : $n = 1 \Rightarrow l = 0 \Rightarrow m = 0 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và

$$m_s = -\frac{1}{2}.$$

Vậy ở lớp K có nhiều nhất hai electron : electron thứ nhất có giá trị $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$ và $m_s = +\frac{1}{2}$ và electron thứ hai có $n = 1$,

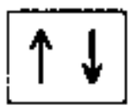
$$l = 0,\ m = 0 \text{ và } m_s = -\frac{1}{2}.$$

Nếu giả thiết rằng ở lớp K có thêm một electron thứ ba thì nó sẽ có các giá trị bốn số lượng tử trùng với một trong hai electron đã có, như vậy mâu thuẫn với nguyên lí Pauli.

Dùng nguyên lí Pauli để tính số electron nhiều nhất trong một ô lượng tử (một AO), một phân lớp hoặc một lớp electron :

– Mỗi AO có nhiều nhất hai electron : ví dụ AO 1s ($n = 1 \Rightarrow l = 0 \Rightarrow m = 0 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$) có nhiều nhất hai electron

như đã tính ở trên. Hai electron này có ba giá trị tương ứng với ba số lượng tử n, l và m giống nhau, chúng chỉ khác nhau ở số lượng tử thứ tư m_s. Để biểu diễn sự khác nhau về giá trị m_s của hai electron này trên một AO người ta dùng hai mũi tên ngược chiều nhau :



và ta nói rằng *hai electron đã ghép đôi.*

Nếu AO chỉ có một electron, ta nói *electron* là *độc thân* : 

– *Số electron nhiều nhất ở các phân lớp* : ví dụ tính số electron nhiều nhất ở phân lớp np, ở đây n có giá trị bất kì, chẳng hạn $n = 2$, còn p ứng với $l = 1$. Từ đó :

$n = 2 \Rightarrow l = 1 \Rightarrow m = -1 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$ ứng với AO $2p_y$ có nhiều nhất hai electron .

$n = 2 \Rightarrow l = 1 \Rightarrow m = 0 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$ ứng với AO $2p_y$ có nhiều nhất hai electron.

$n = 2 \Rightarrow l = 1 \Rightarrow m = 1 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$ ứng với AO $2p_x$ có nhiều nhất hai electron.

Vậy phân lớp p có nhiều nhất 6 electron :

Bằng cách tương tự ta tính được số electron nhiều nhất ở phân lớp nd là 10, ở phân lớp nf là 14.(1)

Số electron nhiều nhất ở các lớp . Ví dụ tính số electron max ở các lớp L $(n = 2)$:

$n = 2 \Rightarrow l = 0 \Rightarrow m = 0 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$ có nhiều nhất 2 electron

$l = 1 \Rightarrow m = -1 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$ có nhiều nhất 2 electron

$m = 0 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$ có nhiều nhất 2 electron

$m = +1 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$ có nhiều nhất 2 electron

(1) Từ nguyên lí Pauli suy ra công thức tính số electron nhiều nhất ở phân lớp l bằng : $(2l + 1)2$.

Vậy ở lớp $n = 2$ có nhiều nhất là 8 electron [1] .

Nguyên lí vững bền

Phát biểu : Trong nguyên tử các electron chiếm trước hết các AO có mức năng lượng thấp nhất.

Thứ tự điền các electron trong các nguyên tử như sau :

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

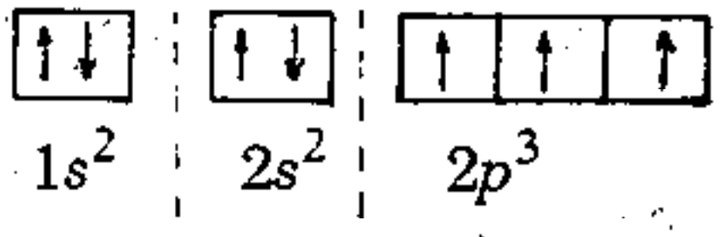
Ví dụ : Nguyên tử titan (Ti) có 22 electron. Thứ tự điền 22 electron này như sau :

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^2$ (tổng các số mũ là 22).

Qui tắc Hund

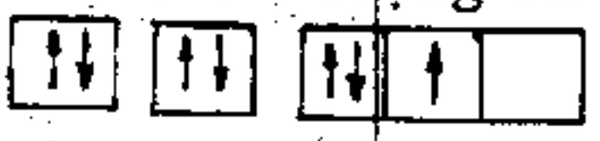
Phát biểu : Trong một phân lớp chưa đủ số electron, các electron có khuynh hướng phân bố đều vào các ô lượng tử sao cho có số electron độc thân với spin song song là lớn nhất.

Ví dụ : Nguyên tử N ($Z = 7$) :



$1s^2$ $2s^2$ $2p^3$

3 electron ở phân lớp $2p$ được phân bố đều vào 3 ô lượng tử.

Cách viết như sau là trái với qui tắc Hund: 

Qui luật phân bố các electron trong nguyên tử

Từ các điểm trình bày ở trên ta thấy : sự phân bố các electron trong nguyên tử tuân theo nguyên lí Pauli, nguyên lí vững bền và qui tắc Hund.

Cách viết cấu hình electron nguyên tử dưới dạng chữ ở trạng thái cơ bản

Để viết cấu hình electron dưới dạng chữ cần biết :

- số electron trong nguyên tử (bằng Z) ;
- thứ tự điền electron trong nguyên tử (nguyên lí vững bền) ;
- số electron nhiều nhất ở các phân lớp : s là 2 , p là 6, d là 10 và f là 14 (nguyên lí Pauli).

---

(1) Suy ra công thức tính số electron nhiều nhất ở mỗi lớp là : $\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)2 = 2n^2$.

Ví dụ : Viết cấu hình electron nguyên tử của nguyên tố có $Z = 24$:

	$1s^2$	$2s^2$ $2p^6$	$3s^2$ $3p^6$	$4s^2$	$3d^4$
Lớp :	K	L	M	N	M

Từ cấu hình này ta có thể tính được số electron ở các lớp :

Lớp K : 2 e, lớp L : 8 e, lớp M : 12 e, lớp N : 2 e.

Ta cũng có thể viết cấu hình electron của nguyên tử khi không biết số thứ tự Z, nhưng biết cấu hình electron ở một hoặc vài phân lớp ngoài cùng của nguyên tử đó.

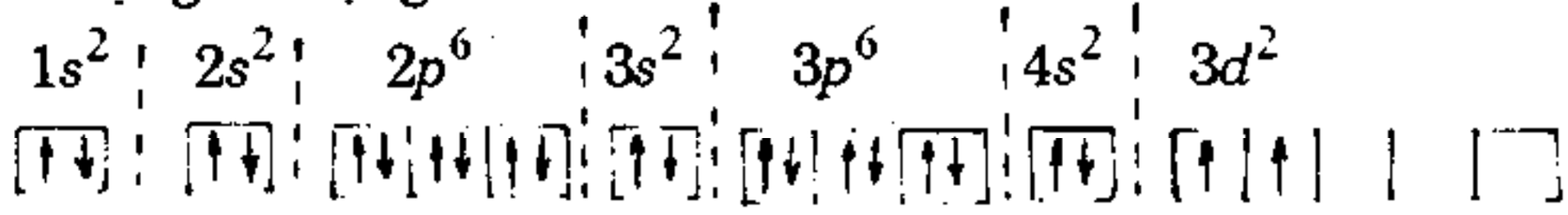
Ví dụ : Viết cấu hình electron của nguyên tử có hai phân lớp electron ngoài cùng là $4s^2\ 3d^4$. Dựa vào nguyên lí vững bền và nguyên lí loại trừ của Pauli để viết ta sẽ thu được kết quả giống như trên, từ đó tính được Z của nó bằng 24.

Viết cấu hình electron nguyên tử dưới dạng ô lượng tử

Muốn viết cấu hình electron nguyên tử dưới dạng ô lượng tử cần phải :

- viết cấu hình electron dưới dạng chữ ;
- sau đó dựa vào cấu hình dạng chữ để viết dưới dạng ô lượng tử và cần nhớ là phải theo qui tắc Hund.

Ví dụ : Viết cấu hình electron nguyên tử của nguyên tố có $Z = 22$ dưới dạng ô lượng tử :



Câu hỏi và bài tập

1. Tại sao không thể vẽ chính xác quĩ đạo chuyển động của electron trong nguyên tử được, nhưng người ta lại có thể xác định chính xác trạng thái chuyển động của vật vĩ mô ?
2. Ý nghĩa của $|\Psi|^2$ và $|\Psi|^2 d\upsilon$.
3. Mây electron là gì ? Cho biết hình dạng của các mây electron s, p và d. Hãy biểu diễn chúng bằng hình vẽ.
4. Phân biệt ocbitan nguyên tử và mây electron.

5. Sự chuyển động của các electron xung quanh hạt nhân nguyên tử được đặc trưng bằng những số lượng tử nào ? Sự chuyển động riêng của electron được đặc trưng bằng số lượng tử nào ? Hãy cho biết giá trị và ý nghĩa của bốn số lượng tử.

6. Năng lượng của electron trong nguyên tử hiđro và nguyên tử nhiều electron phụ thuộc vào những số lượng tử nào ?

7. Sự phân bố các electron trong nguyên tử tuân theo những nguyên lí và qui tắc nào? Phát biểu chúng và lấy ví dụ minh họa.

8. Vận dụng nguyên lí Pauli để tính số electron lớn nhất trên một AO (ví dụ 1*s*), trong một phân lớp (ví dụ 3*d*) và một lớp (ví dụ lớp *N*).

9. Viết cấu hình electron nguyên tử dưới dạng chữ và dạng ô lượng tử của các nguyên tố $Z = 14$, 25 và 34.

10. Những nguyên tử ứng với số thứ tự nào có $Z < 20$ có chứa hai electron độc thân ở trạng thái cơ bản ?

11. Hãy cho biết số thứ tự Z của ba nguyên tố mà nguyên tử của chúng có các phân lớp electron ngoài cùng như sau : $4s^1$, $4s^2\ 3d^7$ và $4p^5$.

12. Tính độ dài sóng deBröglie :

- của chiếc xe nặng 1 tấn, chuyển động với vận tốc 100 km/h;
- của một proton có khối lượng là $1{,}67.10^{-24}$ g và động năng $E_đ = 1000$ eV, biết rằng $1eV = 1{,}6.10^{-19}$ J.

Từ các giá trị bước sóng tìm được hãy rút ra kết luận.

13. Một viên bi nặng 1 g và một electron ($m = 9{,}1.10^{-31}$ kg) chuyển động có độ bất định về vị trí là 1Å. Tính độ bất định cực tiểu về vận tốc của chúng. Biết rằng $1Å = 10^{-10}$ m. Hãy rút ra kết luận từ các kết quả tính được.

14. Tính năng lượng của electron trong nguyên tử hiđro ở trạng thái cơ bản và ở trạng thái kích thích khi electron đã nhảy lên quỹ đạo thứ hai. Nguyên tử hiđro ở trạng thái nào bền hơn ?

15. Obitan $2p_z$ được đặc trưng bằng những số lượng tử nào và giá trị của chúng bằng bao nhiêu ?

THƯ VIỆN
ĐH. ĐÀ LẠT
KÝ HIỆU:
SỐ:
30/KI125

Chương II

BẢNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC

Nguyên tắc sắp xếp các nguyên tố hóa học thành bảng tuần hoàn

Hai nguyên tắc :

– xếp theo chiều điện tích hạt nhân nguyên tử tăng dần ;

– đảm bảo sự tuần hoàn về cấu hình electron nguyên tử của các nguyên tố, nghĩa là các nguyên tố có cấu hình electron nguyên tử tương tự nhau được xếp thành một cột. Đây là nguyên nhân cơ bản làm cho nhiều tính chất của các nguyên tử, đơn chất và hợp chất của các nguyên tố biến thiên một cách tuần hoàn theo điện tích hạt nhân nguyên tử tăng dần.

Chu kì

Các nguyên tử của các nguyên tố trong cùng một chu kì đều có số lớp electron bằng số thứ tự chu kì chứa chúng.

Nhóm

Có hai loại nhóm : nhóm A (phân nhóm chính) và nhóm B (phân nhóm phụ)

Nhóm A : Gồm những nguyên tố mà nguyên tử của chúng *đang được điền electron* vào phân lớp *ns* hoặc *np* (*n* là lớp electron ngoài cùng).

Ví dụ : Các nguyên tố $Z = 20 : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$

$Z = 31 : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^1$

$Z = 37 : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^1$

đều thuộc nhóm A.

Nhóm B : Gồm những nguyên tố mà nguyên tử của chúng *đang được điền electron* vào phân lớp $(n-1)d$ hoặc $(n-2)f$.

Ví dụ : $Z = 22 : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^2$

$Z = 58 : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2\ 4f^2$.

Dựa vào cấu hình electron của nguyên tử để nhận biết số thứ tự nhóm chứa nó

Để nhận biết người ta dựa vào cấu hình electron của nguyên tử ở một vài phân lớp ngoài cùng (xét theo thứ tự điền electron vào dãy năng lượng đã được đưa ra trong phần nói về nguyên lí vững bền).

IA : nguyên tử của những nguyên tố này đều có phân lớp electron ngoài cùng là ns^1 (trừ hiđro, nó thường được xếp ở vị trí không thuộc nhóm nào).

II A : phân lớp electron ngoài cùng của nguyên tử là ns^2 (trừ heli vì nguyên tử He chỉ có 2*e*, số electron này đã bão hòa lớp *K* nên rất bền. Heli trơ về phương diện hóa học nên nó được xếp vào nhóm khí trơ). Ở đây cần chú ý là đừng nhầm với các nhóm B (xem ở dưới).

III A : np^1 ở phân lớp ngoài cùng của nguyên tử

IV A : np^2.

V A : np^3.

VI A : np^4.

VII A : np^5.

VIII A : np^6 (nhóm các khí trơ).

Các nguyên tử nhóm A có số electron ở lớp ngoài cùng bằng số thứ tự của nhóm chứa chúng.

III B : nguyên tử của những nguyên tố nhóm này có các phân lớp electron ngoài cùng là $ns^2(n-1)d^1$. người ta cũng ghép các nguyên tố mà nguyên tử của chúng đang được điền electron vào phân lớp $(n-2)f$ vào nhóm III B.

IVB : $ns^2(n-1)d^2$

VB : $ns^2(n-1)d^3$ (1)

VIB : $ns^2(n-1)d^4$ (1)

VIIB : $ns^2(n-1)d^5$

VIIIB : $ns^2(n-1)d^{6\to8}$ (1)

IB : $ns^1(n-1)d^{10}$, đáng lẽ theo cách điền electronphải có : $ns^2(n-1)d^9$ (1)

IIB : $ns^2(n-1)d^{10}$.

Tác dụng chắn và bị chắn của electron trong nguyên tử

Nguyên tử hiđro có một electron, electron này bị toàn bộ điện tích hạt nhân nguyên tử hút. Tuy nhiên trong nguyên tử nhiều electron, ngoài lực hút của hạt nhân đối với các electron, còn có lực đẩy giữa các electron có điện tích cùng dấu . Lực đẩy này làm giảm lực hút của hạt nhân đối với các electron. Trong trường hợp này người ta nói các electron chắn lẫn nhau. Như vậy trong nguyên tử, mỗi electron đều *bị chắn* bởi các electron còn lại và chính nó lại *chắn* các electron khác trong nguyên tử.

Hệ số chắn *A*

Đại lượng đặc trưng cho tác dụng chắn của các electron trong nguyên tử đối với một electron đang xét nào đó là hệ số chắn A :

$$A = \sum_{i=1}^{n-1} a_i \quad , \tag{2.1}$$

n – số electron có trong nguyên tử ; a_i – hệ số chắn của electron thứ i đối với electron xét, a_i càng lớn khi tác dụng chắn càng mạnh, $a_i \leqslant 1$ nhưng thường thì $a_i < 1$.

(1) Ở một số nguyên tử của các nhóm này (VB, VIB, VIIIB và IB) có sự chuyển một electron ở ns sang $(n-1)d$ có lẽ do hai nguyên nhân sau : hiệu năng lượng giữa các AO ns và $(n-1)d$ ở chúng nhỏ và các phân lớp d^{10} (bão hòa số e) và d^5 (nửa bão hòa số e) là các phân lớp bền, nên khi ở $(n-1)\,d$ có số electron gần bằng 10 hoặc 5 thì một electron ở ns dễ chuyển sang $(n-1)d$ để tạo thành phân lớp bền. Riêng ở Pd ($Z = 46$) cả hai electron ở ns chuyển sang $(n-1)d$.

Các yếu tố ảnh hưởng đến sự chắn

– Electron nào càng ở xa hạt nhân thì bị chắn càng nhiều và tác dụng chắn của nó đối với các electron khác càng ít. Electron xa hạt nhân nhất là electron có giá trị n và l lớn nhất.

– Các electron trong cùng một lớp chắn nhau kém, trong cùng một phân lớp chắn nhau còn kém hơn, đặc biệt các electron trong cùng một phân lớp đầy một nửa số electron có spin song song nhau chắn lẫn nhau kém nhất (vì lúc này mỗi electron chiếm một AO trong phân lớp và các electron trong phân lớp ở xa nhau nhất).

Điện tích hạt nhân hiệu dụng Z' đối với các electron trong nguyên tử

Do tác dụng chắn giữa các electron nên lực tương tác của hạt nhân với các electron giảm xuống và hình như electron chỉ bị một điện tích $Z' < Z$ của hạt nhân tương tác. Z' được gọi là điện tích hạt nhân hiệu dụng của hạt nhân đối với electron :

$$Z' = Z - A \quad . \tag{2.2}$$

Sự biến thiên năng lượng của các AO hóa trị

– Theo công thức (1.5) thì khi đi từ trái sang phải trong cùng một chu kì, năng lượng của các AO hóa trị đều giảm dần vì giá trị n đối với các AO hóa trị là hằng số, trong khi đó Z' đối với các AO hóa trị tăng. Z' tăng vì A tăng chậm hơn Z. A tăng chậm vì từ trái sang phải trong cùng một chu kì các electron được điền vào cùng một lớp nên tác dụng chắn lẫn nhau kém.

– Từ trái sang phải trong cùng một chu kì hiệu năng lượng giữa các AO np và ns tăng dần vì các electron ở np bị chắn mạnh hơn so với các electron ở ns, nên năng lượng AO ns giảm nhanh hơn năng lượng các AO np khi Z tăng.

– Từ trên xuống trong một nhóm A hiệu $E_{np} - E_{ns}$ giảm dần (n ứng với lớp ngoài cùng và tăng dần từ trên xuống trong nhóm).

Năng lượng ion hóa *I* của nguyên tử

Phân biệt năng lượng ion hóa thứ nhất I_1, thứ hai I_2, v.v.

Nguyên tử (k,cb) − 1*e* → Ion$^+$ (k,cb), $I_1 > 0$

Ion$^+$(k,cb) − 1*e* → Ion^{2+} (k,cb), $I_2 > I_1$ v.v.

Ở đây k − khí ; cb − trạng thái cơ bản.

Electron nào bị tách khỏi nguyên tử khi bị ion hóa ?

Đó là electron liên kết với hạt nhân yếu nhất, nghĩa là các electron có giá trị n và l lớn nhất, trước hết là các electron ở lớp ngoài cùng của nguyên tử.

Ví dụ : Ca(k,cb) − 2*e* → Ca^{2+}, $I_1 + I_2$, 2*e* ở 4*s* bị tách ra.

Ti ($Z = 22$) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^2$. Electron ở lớp ngoài cùng là $4s^2$, nên các electron này bị tách trước tiên khi bị ion hóa, sau đó mới đến các electron ở $3d^2$ [1]:

Ti(k,cb) − 2*e* → Ti^{2+} (k,cb) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2$, $I_1 + I_2$

Ti^{2+}(k,cb) − 1*e* → Ti^{3+} (k,cb) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^1$, I_3

Ti^{3+}(k,cb) − 1*e* → Ti^{4+} (k,cb) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$, I_4 .

Các yếu tố ảnh hưởng đến *I*

Khi nguyên tử bị ion hóa thì electron trên AO sẽ bị chuyển ra xa vô cùng đối với nguyên tử, nghĩa là electron đó vượt ra khỏi phạm vi tương tác của nguyên tử. Từ đó :

$$I = E_\infty - E_e = -E_e = 13{,}6\frac{Z'^2}{n^2},\ \text{eV}\ , \qquad (2.3)$$

trong đó E_e − năng lượng của electron bị tách ra khỏi nguyên tử khi bị ion hóa ; E_∞ − năng lượng của electron ở xa vô cùng đối với nguyên tử, $E_\infty = 0$; I − năng lượng ion hóa ứng với sự tách electron xét có năng lượng E_e (xem công thức (1.5)).

Theo công thức (2.3) thì I phụ thuộc vào Z' và n đối với electron đang xét. I càng lớn khi Z' càng lớn và n càng nhỏ. Ta đã biết $Z' = Z - A$, nên Z' càng lớn khi Z càng lớn và A càng nhỏ.

---

(1) Chú ý rằng khi điền electron vào nguyên tử thì điền vào $(n-1)d$ sau ns, nhưng khi bị ion hóa thì các electron ns lại bị mất trước $(n-1)d$.

Ví dụ : Nguyên tử hiđro có $Z' = Z = 1$ vì $A = 0$, nên theo (2.3)

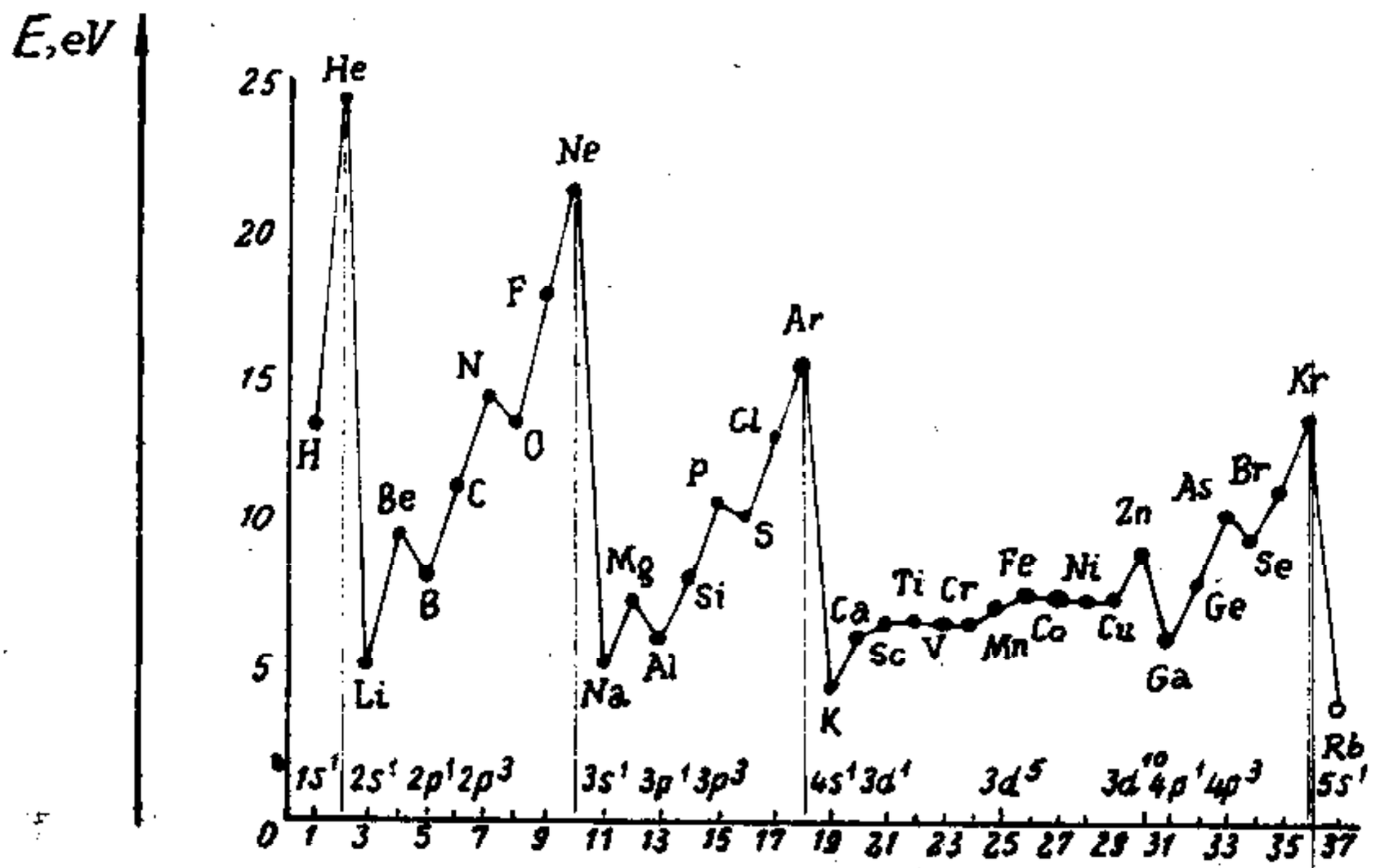
$$I = 13{,}6 \text{ eV}.$$

Nguyên tử He có $2e$ ở lớp K ($n = 1$). Hệ số chắn A của electron này đối với electron kia là 0,66. Từ đó $Z' = 2 - 0{,}66 = 1{,}34$ và

$$I_1 = 13{,}6 \frac{1{,}34^2}{1^2} = 24{,}42 \text{ eV}$$

Sự biến thiên của I_1 trong phạm vi một chu kì

– Trong một chu kì nói chung I_1 tăng dần từ trái sang phải và đạt giá trị cao nhất ở khí trơ. Quá trình này cứ lặp đi lặp lại từ chu kì này sang chu kì khác và ta gọi đó là *sự tuần hoàn* của I_1 (h.2.1).

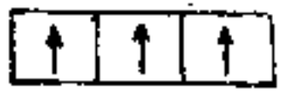
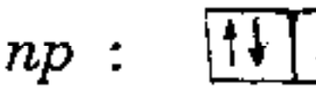


Hình 2.1. Sự biến thiên của I_1 theo Z tăng dần

Từ trái sang phải trong chu kì I_1 tăng dần vì theo chiều này Z' đối với electron hóa trị tăng dần, trong khi đó giá trị n ứng với electron xét là hằng số (xem công thức (2.3)).

– Trong phạm vi một chu kì từ trái sang phải I_1 tăng không đều và có vài cực đại nhỏ của I_1. Ví dụ ở chu kì 2 và chu kì 3 đều có hai

cực đại nhỏ : ở Be, Mg (nhóm II A), ở N, P (nhóm V A). Hiện tượng này được gọi là *sự tuần hoàn nội* của I_1. Có thể giải thích kết quả này như sau : ở Be và Mg có phân lớp electron ngoài cùng là ns^2, phân lớp này đã bão hòa electron, do đó ở các nguyên tử sau đó là B và Al electron được điền vào *np*. Electron *np* này liên kết với nhân ít chặt chẽ hơn so với các electron *ns*, nên I_1 giảm từ Be đến B và từ Mg đến Al.

Ở N và P đều có ba electron độc thân ở *np* :  . Hai nguyên tử sau đó là O và S. Electron được điền thêm vào hai nguyên tử này ghép đôi với một electron độc thân *np* :  . Hai electron trên một AO đẩy nhau mạnh hơn so với khi mỗi electron chiếm một AO, nên việc tách một electron ở O dễ dàng hơn tách một electron ở N và tách một electron ở S dễ hơn so với ở P khi bị ion hóa.

Sự biến thiên năng lượng của I_1 trong nhóm A

Từ trên xuống trong một nhóm A giá trị I_1 giảm dần [1] vì *n* tăng nhanh hơn *Z'* đối với electron hóa trị. *Z'* tăng chậm vì bán kính nguyên tử tăng nhanh, electron hóa trị bị chắn mạnh.

Ái lực với electron của nguyên tử

Đó là khả năng kết hợp electron để chuyển thành ion âm. Nó ứng với quá trình :

Nguyên tử (k,cb) + electron → Ion âm (k,cb).

Đại lượng đặc trưng cho quá trình này là *năng lượng kết hợp electron* được kí hiệu là *E*. Giá trị của *E* có thể dương, âm hoặc bằng không. Nó càng âm thì ái lực với electron của nguyên tử càng lớn.

Hiện nay người ta chỉ biết được giá trị *E* đối với một số ít nguyên tử và phần lớn là trường hợp kết hợp với chỉ một electron, nghĩa là ứng với quá trình :

Nguyên tử (k,cb) + $1e$ → Ion $^{1-}$(k,cb), E .

Ái lực với electron mạnh nhất ở các nguyên tử nhóm VII A, ái lực với electron yếu nhất ở các nguyên tử có phân lớp electron ngoài

(1) Rất ít trường hợp có sự sai khác này.

cùng là ns^2 hoặc np^6 (các phân lớp *ns* hoặc *np* đã được điền đầy) hoặc np^3 (phân lớp *np* đầy một nửa số electron với spin song song).

Kim loại và phi kim

Thực ra không có ranh giới rõ giữa kim loại và phi kim, vì có những đơn chất vừa thể hiện tính kim loại, vừa thể hiện tính phi kim. Tuy nhiên sự phân chia này vẫn có lợi và trong những trường hợp này ta gọi là kim loại nếu chất đó có tính kim loại trội hơn và gọi là phi kim nếu tính phi kim của nó trội hơn.

– Nguyên tố là kim loại nếu nguyên tử của nó có số electron ở *lớp* ngoài cùng nhỏ hơn 4 [1] (trừ Bo có 3 *e* ở lớp ngoài cùng, nhưng nó là phi kim). Như vậy tất cả các nguyên tố nhóm IA, IIA, IIIA (trừ B có $Z = 5$ như đã nói ở trên) và tất cả các nguyên tố nhóm B đều là kim loại.

Một số nguyên tố ở chu kì 5 và 6, nguyên tử của chúng có số electron ở lớp ngoài cùng lớn hơn 3 cũng là các kim loại. Đó là Sn và Pb (có 4 *e* ở lớp ngoài cùng)ở nhóm IVA, Sb và Bi (có 5*e* ở lớp ngoài cùng) ở nhóm VA và Po (có 6*e* ở lớp ngoài cùng) ở nhóm VIA. Ge (có 4 *e* ở lớp ngoài cùng) ở chu kì 4 thuộc nhóm IVA có vị trí trung gian giữa kim loại và phi kim.

– Nguyên tử của các nguyên tố phi kim có số electron ở *lớp* ngoài cùng lớn hơn 3, trừ nguyên tố B và các nguyên tố kim loại đã kể trên. Vậy tất cả các nguyên tố nhóm VIIA, bốn nguyên tố đầu của nhóm VIA, ba nguyên tố đầu của nhóm VA và hai nguyên tố đầu của nhóm IVA là phi kim.

Sự biến thiên tính kim loại và phi kim trong chu kì và trong nhóm

– Kim loại được đặc trưng bằng tính chất sau : ánh kim, dễ rèn, dẫn điện và dẫn nhiệt tốt, dễ nhường electron hóa trị (ví dụ khi tham gia phản ứng oxi hóa khử). Ở nhiệt độ thường tất cả các kim loại đều ở thể rắn (trừ Hg).

---

(1) Không kể chu kì 1 .

– Phi kim : không có ánh kim, giòn, dẫn điện và nhiệt rất kém, dễ nhận electron. Ở điều kiện thường một số phi kim ở trạng thái khí.

– Tính chất kim loại và phi kim phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố : cấu hình electron nguyên tử, cấu trúc phân tử, cấu tạo tinh thể, năng lượng liên kết trong chất, năng lượng ion hóa, ái lực với electron, v.v. nên việc xét sự biến thiên tính kim loại và phi kim theo Z tăng không đơn giản.

– Nói chung tính kim loại giảm dần và tính phi kim tăng dần từ trái sang phải trong chu kì.

– Tính kim loại tăng dần và tính phi kim giảm dần từ trên xuống trong nhóm A.

– Tính kim loại giảm dần từ trên xuống trong nhóm B.

Số oxi hóa

Là điện tích có ở ion nếu giả thiết rằng các cặp electron liên kết được chuyển hẳn cho các nguyên tử có độ điện âm lớn hơn liên kết với nó.

Ví dụ : Trong H_2O, hiđro có số oxi hóa +1, oxi có số oxi hóa -2. Trong CaF_2 số oxi hóa của Ca và F lần lượt là +2 và -1. Trong đơn chất số oxi hóa của nguyên tố bằng không, chẳng hạn trong Fe, C, Cl_2 v.v.

Số oxi hóa cao nhất của các nguyên tố

– Số oxi hóa dương cao nhất của các nguyên tố bằng số thứ tự nhóm chứa chúng, trừ đa số các nguyên tố nhóm VIII B, các lantanoit , các actinoit, tất cả các nguyên tố nhóm IB, o xi, flo và các khí trơ.

– Số oxi hóa âm hầu như chỉ có ở các nguyên tố phi kim (1) và số oxi hóa thấp nhất với giá trị âm của các nguyên tố bằng số thứ tự nhóm chứa chúng trừ đi 8.

Ví dụ : Số oxi hóa thấp nhất với giá trị âm của N (nhóm VA)) bằng -3 vì

$$5 - 8 = -3$$

chẳng hạn trong NH_3, Ca_3N_2.

---

(1) Hiđro có số oxi hóa âm khi nó liên kết với kim loại, ví dụ trong NaH, CaH_2... hiđro có số oxi hóa -1.

Câu hỏi và bài tập

16. Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học gồm bao nhiêu chu kì, bao nhiêu nhóm A, B ? Dựa vào cấu hình electron nguyên tử làm thế nào để biết được một nguyên tố thuộc chu kì nào, nhóm nào, nhóm A hay nhóm B ?

17. Hiệu ứng chắn là gì ? Đại lượng đặc trưng cho hiệu ứng chắn được gọi là gì ? Nêu các yếu tố ảnh hưởng đến sự chắn của các electron trong nguyên tử.

18. Giải thích sự biến thiên năng lượng các AO hóa trị và hiệu năng lượng $E_{np} - E_{ns}$ trong phạm vi một chu kì.

19. Định nghĩa năng lượng ion hóa. Nêu các yếu tố ảnh hưởng đến năng lượng ion hóa của nguyên tử.

20. Sự biến thiên của năng lượng ion hóa thứ nhất trong chu kì và trong nhóm A như thế nào ? Giải thích.

21. Định nghĩa ái lực với electron của nguyên tử. Ái lực với electron mạnh nhất và yếu nhất thuộc về những nguyên tử nào ? Đại lượng gì đặc trưng cho ái lực với electron ?

22. Kể những tính chất đặc trưng phân biệt kim loại và phi kim.

23. Trừ các nguyên tố ở chu kì 1, một số nguyên tố thuộc chu kì 5 và 6 của nhóm IVA, VA và VIA và nguyên tố Bo, người ta có thể nhận biết một nguyên tố là kim loại hay phi kim dựa vào cấu hình electron nguyên tử của nó. Hãy cho biết cách nhận biết đó.

24. Hãy cho biết sự biến thiên tính kim loại, phi kim của các nguyên tố trong chu kì, trong nhóm A và nhóm B.

25. Số oxi hóa là gì ? Cách tính số oxi hóa dương cao nhất và số oxi hoá thấp nhất là âm của một nguyên tố dựa vào vị trí của nó trong bảng tuần hoàn ?

26. Viết cấu hình electron nguyên tử dưới dạng chữ của các nguyên tố có $Z = 25, 30, 35$ và 37 và xác định :

- chu kì, phân nhóm của chúng ;
- nguyên tố kim loại, phi kim ;
- số oxi hóa thấp nhất là âm (nếu có) và số oxi hóa dương cao nhất của từng nguyên tố ;

– cation hay anion nào dễ được tạo thành nhất khi các nguyên tố $Z = 35$ và 37 tham gia phản ứng oxi hóa khử ? Hãy viết cấu hình electron của các ion đó ;

– viết cấu hình electron của ion^{2+} của nguyên tố $Z = 30$.

27. Nguyên tố X ở chu kì 4 tạo được phân tử XH_2 trong đó X thể hiện số oxi hóa thấp nhất là âm. Hãy xác định phân nhóm của X và số thứ tự Z của nó.

28. Nguyên tố X là kim loại, tạo được oxit X_2O_7, trong đó X có số oxi hóa dương cao nhất, nguyên tử của nó có 4 lớp electron. Xác định chu kì, phân nhóm và viết cấu hình electron nguyên tử của nó.

29. Ion X^{3+} có phân lớp electron ngoài cùng là $3d^2$:

– viết cấu hình electron của nguyên tử X và ion X^{3+} ;

– xác định điện tích hạt nhân của X^{3+} ;

– xác định chu kì, phân nhóm của X ;

– hai electron $3\,d^2$ ứng với những giá trị nào của số lượng tử chính n và số lượng tử phụ l.

30. Ion X^{2-} có phân lớp electron ngoài cùng là $3p^6$. Hãy :

– xác định điện tích hạt nhân Z của nó ;

– xác định chu kì, phân nhóm của X ;

– viết công thức oxit ứng với số oxi hóa dương cao nhất của X, công thức phân tử với H ứng với số oxi hóa thấp nhất là âm của X.

31. Nguyên tử của nguyên tố X có năm electron ở lớp ngoài cùng và thuộc chu kì 4 :

– xác định phân nhóm của X;

– viết cấu hình electron nguyên tử của R cùng chu kì và cùng nhóm (nhưng khác phân nhóm) với X.

32. Hãy xác định số thứ tự chu kì và phân nhóm của nguyên tử có bảy electron $3d$.

33. Trong số những nguyên tố có số thứ tự sau, những nguyên tố nào thuộc cùng một phân nhóm : $Z = 10$, 14, 18, 19, 20, 26, 28, 30, 32, 37. Xác định phân nhóm của chúng.

Chương III

LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ

Độ điện âm của nguyên tố (χ)

– Đó là đại lượng đặc trưng cho khả năng hút cặp electron liên kết về phía mình. Độ điện âm càng lớn thì khả năng này càng mạnh. Ví dụ : H – Cl, giữa H và Cl có một cặp electron liên kết, cặp electron lệch về phía Cl vì độ điện âm của Cl lớn hơn độ điện âm của H. Do đó trong phân tử HCl, Cl mang điện tích âm, còn H mang điện tích dương.

– Nếu hiệu số độ điện âm giữa hai nguyên tố liên kết với nhau lớn thì nguyên tử của nguyên tố này nhường hẳn electron hóa trị cho nguyên tử của nguyên tố kia và *liên kết ion* được tạo thành. Trường hợp này xảy ra khi một nguyên tố là kim loại điển hình, còn nguyên tố kia là phi kim điển hình, ví dụ , NaCl, CaF_2.

– Nếu hai nguyên tố có độ điện âm bằng nhau liên kết với nhau thì cặp electron liên kết giữa chúng không lệch về bên nào, khi đó ta có *liên kết cộng hóa trị không phân cực*. Thực tế trường hợp này chỉ có trong phân tử đơn chất, ví dụ , H_2, Cl_2, v.v.

– Nếu hiệu số độ điện âm giữa hai nguyên tố không lớn thì liên kết được tạo thành giữa chúng là *liên kết cộng hóa trị phân cực*, ví dụ, HCl, H_2O,SO_2 v.v.

– Nói chung thì độ điện âm tăng dần từ trái sang phải trong chu kì (trừ các khí trơ) và từ dưới lên trên trong một nhóm.

Năng lượng liên kết

Ở đây ta qui ước rằng năng lượng liên kết là năng lượng ứng với quá trình phá liên kết, do đó năng lượng liên kết càng lớn thì liên kết càng bền.

– Đối với phân tử hai nguyên tử, năng lượng liên kết ứng với quá trình :

$$AB(k,cb) = A(k,cb) + B(k,cb),\ E_{A-B} > 0$$

Ví dụ : $HCl(k,cb) = H(k,cb) + Cl(k,cb),\ E_{H-Cl} = 239\ kJ.mol^{-1}$.

– Đối với phân tử nhiều nguyên tử như CH_4 người ta dùng khái niệm năng lượng liên kết trung bình :

$$CH_4(k,cb) = C(k,cb) + 4H(k,cb),\ \Delta H = 4E_{C-H}$$

Từ đó $E_{C-H} = \frac{1}{4}\Delta H = 416\ kJ.mol^{-1}$.

Liên kết ion

Điều kiện tạo thành : Người ta thấy rằng nếu hiệu số độ điện âm giữa hai nguyên tố lớn hơn hoặc bằng 2 thì liên kết được tạo thành giữa chúng là liên kết ion. Khi đó nguyên tử của nguyên tố có độ điện âm nhỏ nhường electron hóa trị chuyển thành ion dương và nguyên tử của nguyên tố có độ điện âm lớn nhận electron đó chuyển thành ion âm và chúng liên kết với nhau bằng lực tĩnh điện.

Vậy *bản chất của liên kết ion* là lực tĩnh điện giữa các ion trái dấu.

Đặc điểm của liên kết ion

– Không có tính bão hòa.

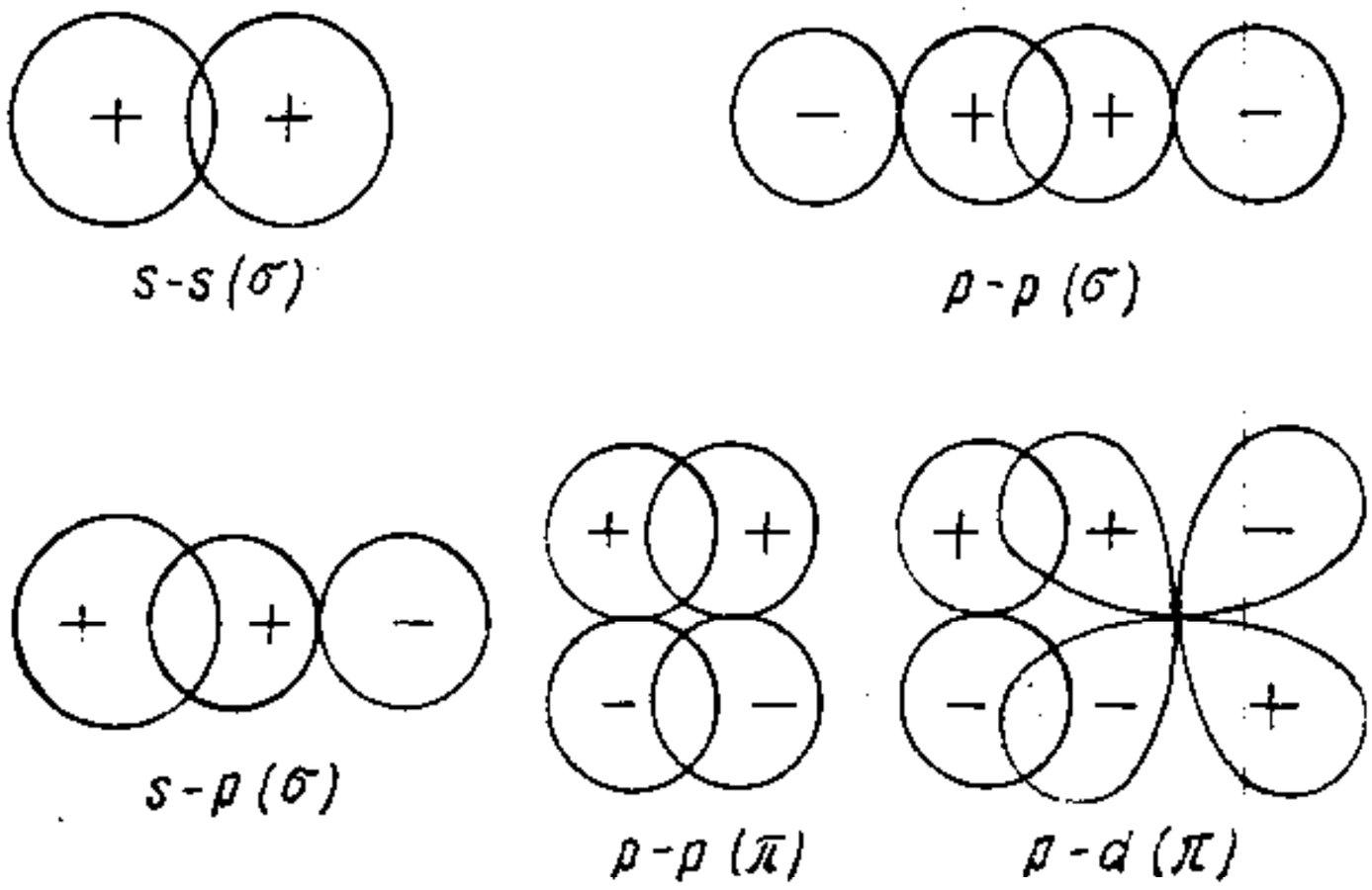
– Không có tính định hướng.

Do đó một ion có thể tập hợp xung quanh mình rất nhiều ion trái dấu và ở điều kiện thường các hợp chất ion là những chất rắn tinh thể.

Phương pháp cặp electron liên kết. Những định đề cơ bản của phương pháp

Mỗi liên kết cộng hóa trị được hình thành do sự ghép đôi hai electron độc thân có số lượng tử từ spin m_s ngược dấu nhau của hai nguyên tử tham gia liên kết. Khi đó xảy ra sự xen phủ giữa hai AO hóa trị tham gia liên kết.

- Độ xen phủ các AO hóa trị càng lớn thì liên kết càng bền (độ xen phủ càng lớn khi năng lượng và hiệu năng lượng các AO hóa trị càng nhỏ).

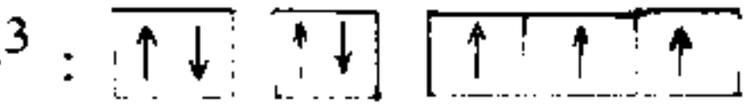


Hình.3.1. Hướng xen phủ lớn nhất của một số AO

- Liên kết được phân bố theo hướng có sự xen phủ lớn nhất (h.3.1).

Hóa trị của nguyên tố theo phương pháp cặp electron liên kết

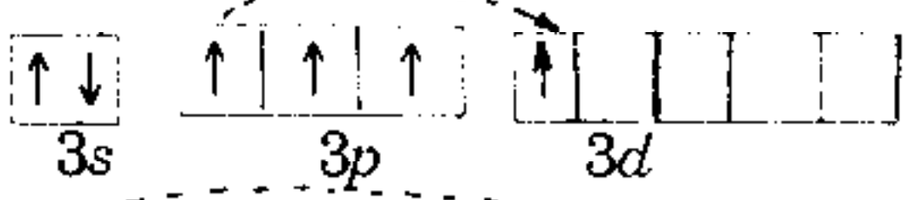
Hóa trị của một nguyên tố có thể có bằng số electron độc thân trong nguyên tử của nó. (1)

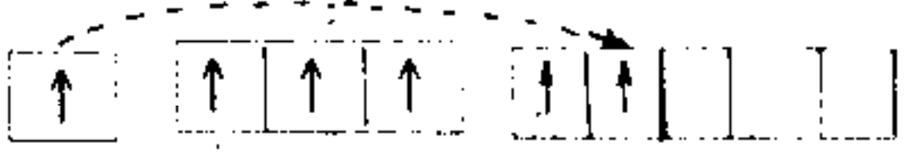
Ví dụ : N ($Z = 7$) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$: 

N có $3e$ độc thân ở trạng thái cơ bản, nên nó có hóa trị 3.

S ($Z = 16$) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$. S ở trạng thái cơ bản có $2e$ độc thân ở $3p$: , vậy nó có hóa trị 2, chẳng hạn trong phân tử H_2S.

S còn thể hiện hóa trị 4 (chẳng hạn trong SF_4) và hóa trị 6 (SF_6). Các trường hợp này được giải thích như sau . Ở lớp ngoài cùng (lớp M ứng với $n = 3$) nguyên tử S còn năm AO $3d$ trống, các electron đã ghép đôi ở các AO trong cùng một lớp đó khi bị kích thích có thể nhảy ra $3d$ làm số electron độc thân tăng lên. Năng lượng gây ra sự kích thích này được bù bằng năng lượng tạo liên kết hóa học. S có hai trạng thái kích thịch như sau :

S* :  : $4e$ độc thân ⇒ hóa trị 4

S** :  : $6e$ độc thân ⇒ hóa trị 6.

(1) Qui tắc này chỉ đúng đối với các nguyên tố nhóm A.

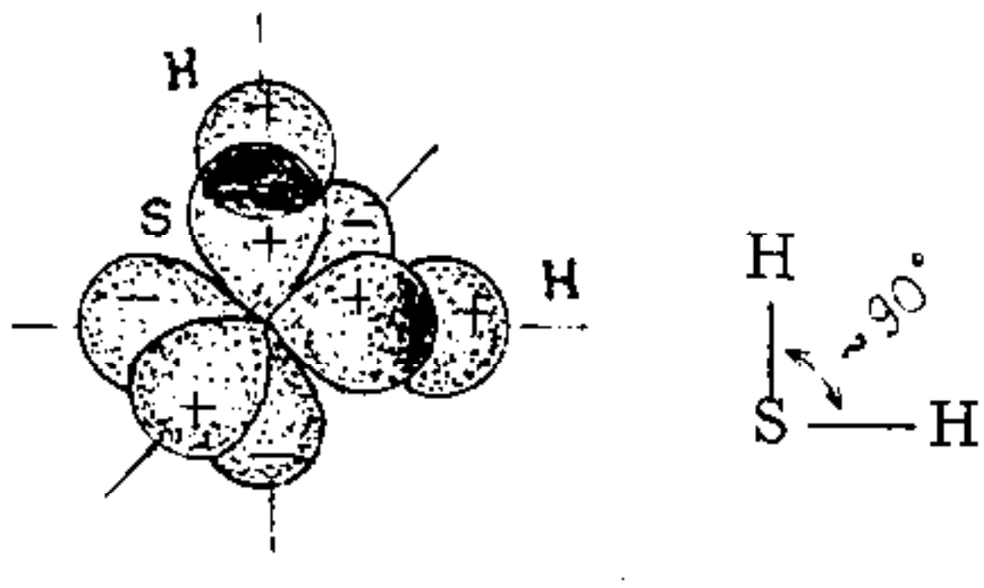
Cần nhớ rằng sự kích thích này *chỉ xảy ra trong cùng một lớp*, vì electron nhảy từ lớp trong ra lớp ngoài đòi hỏi năng lượng quá lớn không được đền bù bằng sự tạo thành liên kết.

Ví dụ : N đã xét ở trên chỉ có hóa trị 3, chẳng hạn trong phân tử NCl_3. Electron ở 2*s* không thể nhảy ra lớp thứ 3 để tạo ra 5*e* độc thân được, nên ta không gặp phân tử NCl_5. Trong khi đó P cùng nhóm với N lại tạo được các phân tử PCl_3 và PCl_5.

Từ sự khảo sát trên ta thấy rằng số liên kết cộng hóa trị của một nguyên tố là có hạn và người ta nói rằng *liên kết cộng hóa trị có tính bão hòa.*

Tính định hướng của liên kết cộng hóa trị

Các nguyên tử trong phân tử liên kết với nhau theo hướng có sự xen phủ các AO hóa trị là lớn nhất. Đó là tính định hướng của liên kết cộng hóa trị. Từ tính định hướng này ta có thể dự đoán được cấu hình hình học của một số phân tử.



Hình 3.2. Sự xen phủ các AO hóa trị trong phân tử H_2S

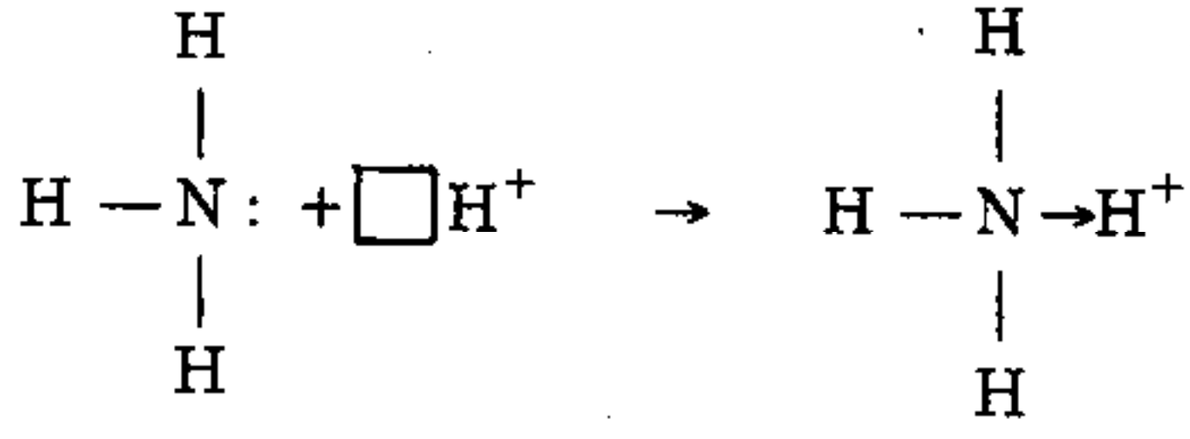
Ví dụ : H_2S, S có hai electron độc thân ở $3p^4$, hai electron này tạo thành hai liên kết với hai nguyên tử hiđro theo hướng các trục tọa độ, ở đó sự xen phủ là lớn nhất (h.3.2).

Như vậy phân tử H_2S có hình góc và góc các liên kết HSH gần bằng 90^o.

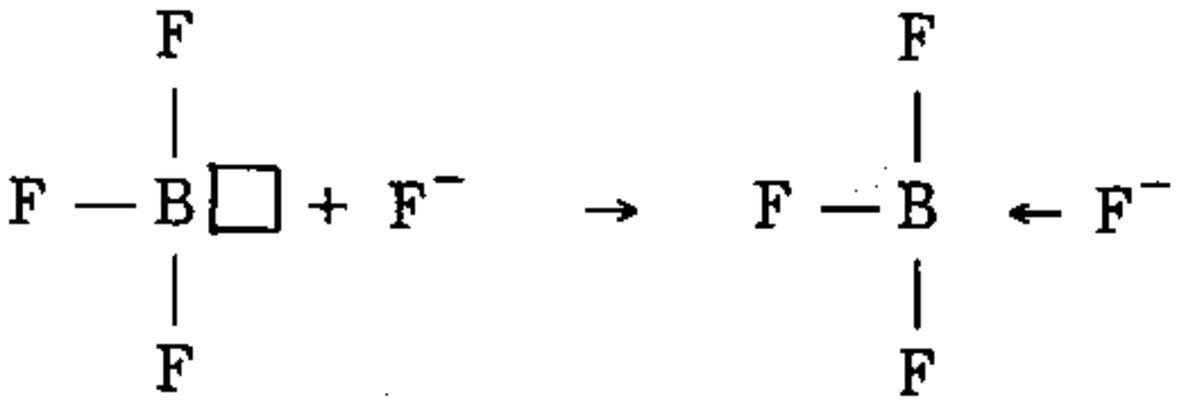
Liên kết cho – nhận

Là kiên kết cộng hóa trị nhưng cặp electron liên kết chỉ do một nguyên tử cung cấp. Để có thể tạo được liên kết này một nguyên tử (hoặc ion) phải có cặp electron hóa trị chưa tham gia liên kết, còn nguyên tử (hoặc ion) kia còn AO hóa trị trống.

Ví dụ :



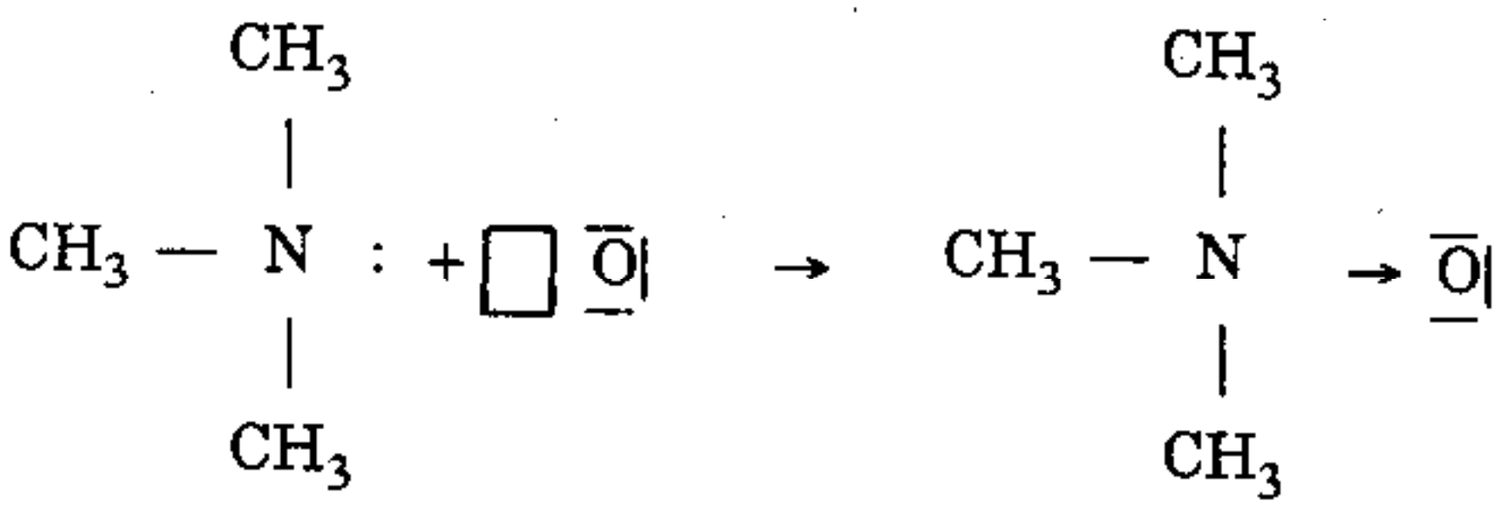
Liên kết cho – nhận được biểu diễn bằng mũi tên, mũi tên hướng từ N sang H^+ vì N là phần tử cho, còn H^+ là phần tử nhận cặp electron để tạo liên kết. Một ví dụ khác :



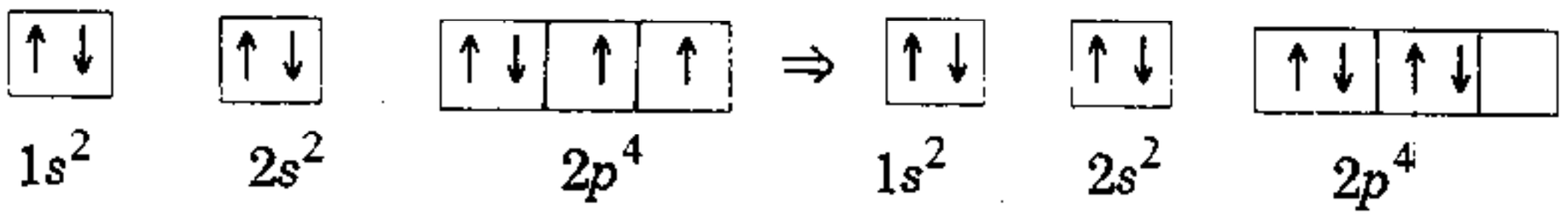
Trong trường hợp này F^- là phần tử cho, B là phần tử nhận cặp electron.

Liên kết cho – nhận được hình thành đôi khi do sự sắp xếp lại các electron của phần tử nhận để tạo ra AO hóa trị trống

Ví dụ :



Ở đây trong nguyên tử O có sự sắp xếp lại electron để tạo ra một AO hóa trị trống tạo điều kiện cho việc nhận cặp electron liên kết :



Năng lượng dùng cho sự sắp xếp lại này được bù bằng năng lượng tạo liên kết .

Hóa trị và cộng hóa trị của nguyên tố

Như đã xét ở trên, hóa trị của một nguyên tố có thể có được

tính bằng số electron độc thân trong nguyên tử của nó ở trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích có thể xảy ra. Nhưng sự tạo liên kết cho – nhận đã làm tăng hóa trị của nguyên tố lên.

Ví dụ : Xét theo số electron độc thân, N chỉ có hóa trị 3, chẳng hạn trong NH_3, nhưng trong NH_4^+ nitơ có hóa trị 4. Để phân biệt hai trường hợp này người ta nói rằng N có *hóa trị 3*, nhưng có *cộng hóa trị là 4*.

Tương tự, B có hóa trị 3 (trong BF_3) nhưng có cộng hóa trị 4 trong BF_4^-).

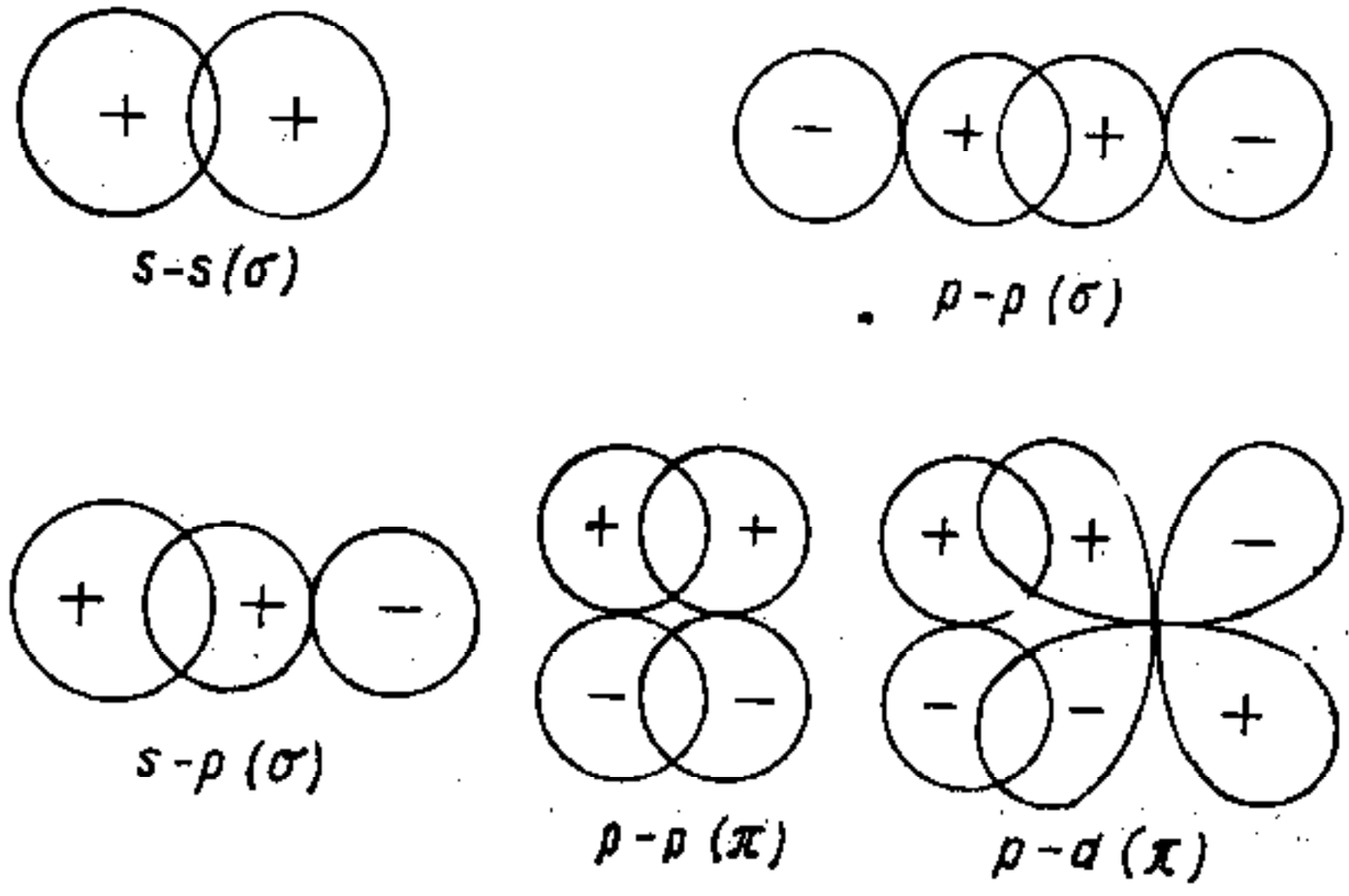
Cộng hóa trị lớn nhất của các nguyên tố

– Trong các ion NH_4^+ và BF_4^- đã xét ở trên, N và B đều có cộng hóa trị bằng 4. Đó là cộng hóa trị cao nhất của chúng, vì N và B đều ở chu kì 2, đều có 4 AO hóa trị (1 AO 2*s* và 3 AO 2*p*), mỗi AO hóa trị chỉ có thể tạo được một liên kết cộng hóa trị. Vậy các nguyên tố ở chu kì 2 không thể tạo được số liên kết cộng hóa trị lớn hơn 4.

– Từ chu kì 3 trở đi, số AO hóa trị của các nguyên tử nhiều hơn nên cộng hóa trị của các nguyên tố cũng tăng lên.

Ví dụ : Trong SiF_6^{2-} có sáu liên kết cộng hóa trị (trong đó có hai liên kết cho – nhận). Trong PF_6^- cũng có sáu liên kết cộng hóa trị (trong đó có một liên kết cho – nhận).

Liên kết σ và π



Hình3.3. Liên kết σ và π

– Liên kết σ là liên kết được tạo thành do sự xen phủ các AO hóa trị dọc theo trục liên kết (h.3.3).

– Liên kết π được tạo thành do sự xen phủ các AO hóa trị ở hai phía của trục liên kết (h.3.3).

Ví dụ : Trong F_2 chỉ có một liên kết σ (không có liên kết π).

Trong O_2 có một liên kết σ và một liên kết π.

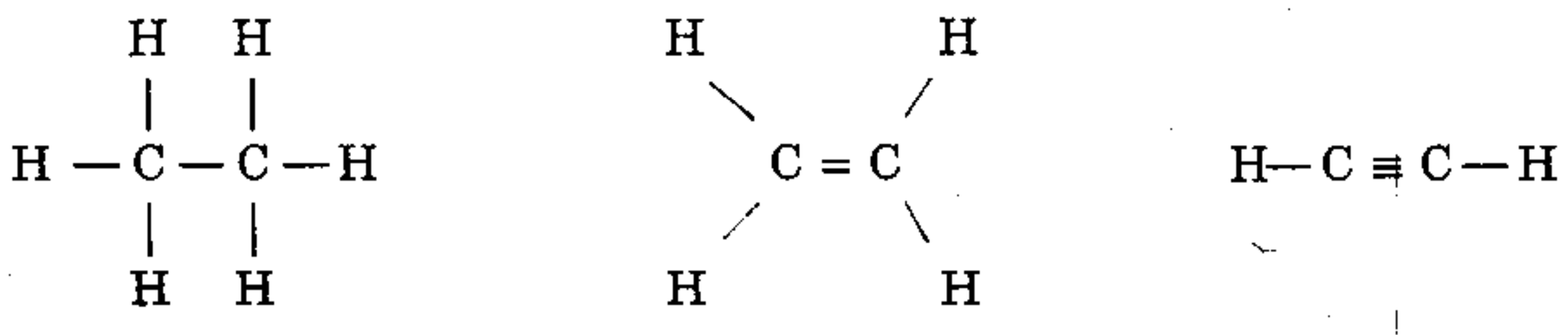
Trong N_2 có một liên kết σ và hai liên kết π.

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

Độ bội liên kết theo phương pháp cặp electron liên kết

– Theo phương pháp này độ bội liên kết giữa hai nguyên tử trong phân tử bằng số liên kết giữa chúng, nghĩa là bằng số cặp electron dùng chung giữa hai nguyên tử.

Ví dụ :



etan etilen axetilen

Độ bội liên kết giữa hai nguyên tử C trong etan là 1 (liên kết đơn) trong etilen là 2 (liên kết đôi) và trong axetilen là 3 (liên kết 3).

– Độ bội liên kết càng lớn thì liên kết càng bền. Ngoài ra độ bền kiên kết còn phụ thuộc vào độ xen phủ các AO hóa trị như đã xét ở mục "Phương pháp cặp electron liên kết" (trang 30).

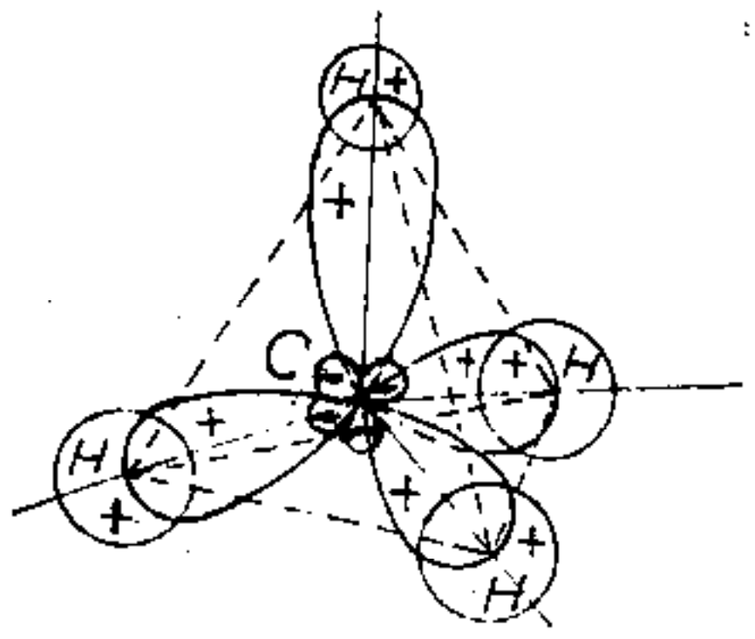
Thuyết lai hóa

Thuyết lai hóa ra đời nhằm giải quyết hai khó khăn của phương pháp cặp electron liên kết : cấu hình hình học của phân tử và độ bền của các liên kết.

Ví dụ : Xét phân tử CH_4. Nguyên tử C ở trạng thái kích thích

có bốn electron độc thân : $1s^2\ 2s^1\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$. Bốn electron này tạo thành bốn liên kết C – H, trong đó có ba liên kết $p - s$ (ba AO p của C xen phủ với ba AO s của ba nguyên tử H) tạo thành ba góc hóa trị HCH bằng 90°. Liên kết C – H thứ tư được tạo thành do sự xen phủ các AO hóa trị $s - s$ không có hướng xác định trong không gian (nếu coi rằng liên kết này phải cách đều ba liên kết kia thì góc hóa trị HCH ở đây phải là 125°14'). Kết quả này còn dẫn đến độ bền của một liên kết C – H khác với độ bền của ba liên kết còn lại.

Tuy nhiên thực nghiệm chứng tỏ rằng độ bền của bốn liên kết C – H đều bằng nhau và các gọc HCH đều bằng 109°28' (gốc tứ diện đều).



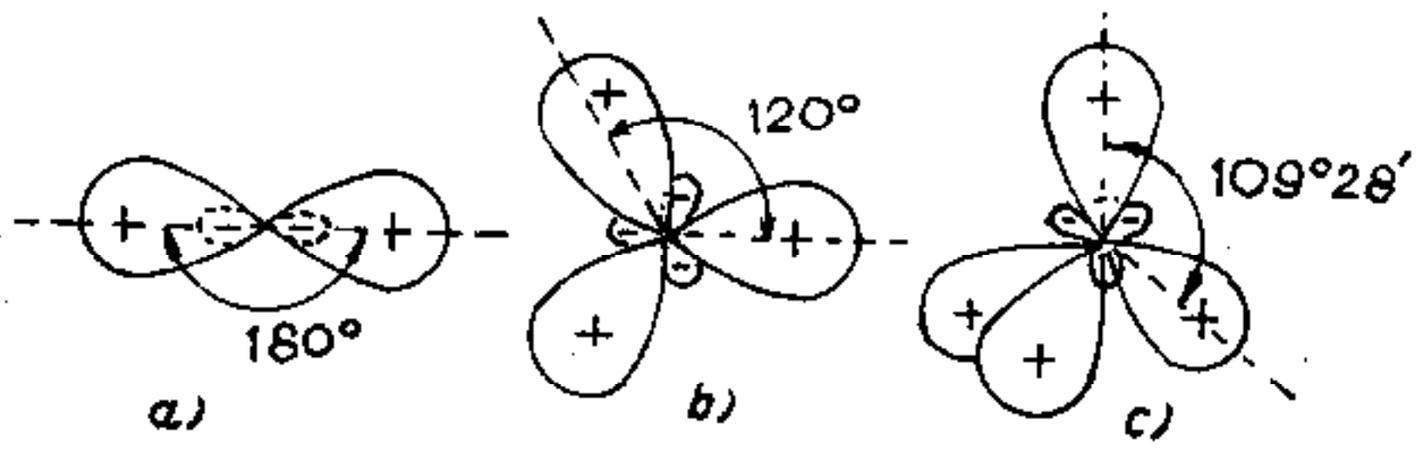
Hình3.4. Phân tử CH_4 theo thuyết lai hóa (phân tử có hình tứ diện đều)

Để giải thích hai khó khăn này của phương pháp cặp electron liên kết, người ta giả thiết rằng khi tạo liên kết một AO 2*s* và ba AO 2*p* của C lai hóa với nhau tạo thành bốn ocbitan lai hóa sp^3 giống hệt nhau hướng tới bốn đỉnh của hình tứ diện đều, ở đó chúng xen phủ với bốn AO *s* của bốn nguyên tử hiđro. Vậy bốn kiên kết phải giống nhau và các gọc HCH phải bằng gốc của hình tứ diện đều mà C nằm ở tâm của hình này.

Các kiểu lai hóa giữa các AO *ns* và *np*

– Lai hóa *sp* : Một AO *ns* lai hóa với một AO *np* tạo thành hai ocbitan lai hóa *sp* nằm thẳng hàng với nhau tạo thành góc 180° (h3.5 a).

– Lai hóa sp^2 : Một AO



Hình3.5. Một số kiểu lai hóa :
a - *sp* ; b - sp^2 ; c - sp^3

ns lai hóa với hai AO *np* tạo thành ba ocbitan lai hóa sp^2 hướng tới ba đỉnh của hình tam giác đều tạo thành góc giữa các ocbitan lai hóa bằng 120^o (h.3.5b).

– Lai hóa sp^3 : Một AO *ns* lai hóa với ba AO *np* tạo thành bốn ocbitan lai hóa sp^3 hướng tới bốn đỉnh của hình tứ diện đều tạo thành góc giữa các ocbitan lai hóa là $109^o28'$(h.3.5c).

Điều kiện lai hóa bền

– Năng lượng của các AO tham gia lai hóa phải xấp xỉ nhau.

– Năng lượng các AO tham gia lai hóa thấp.

– Độ xen phủ các ocbitan lai hóa với các AO nguyên tử khác tham gia liên kết phải lớn.

Ví dụ : Từ trái sang phải trong chu kì 3 có các nguyên tố Si, P, S, Cl. Chúng tạo thành các ion sau SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-. Các AO hóa trị của các nguyên tố trung tâm đều có lai hóa sp^3, nhưng vì từ trái sang phải trong chu kì hiệu $E_{np} - E_{ns}$ tăng dần, nên khả năng lai hóa bền giảm dần. Điều đó dẫn đến độ bền liên kết của nguyên tử trung tâm với oxi giảm dần theo chiều trên.

Trong dãy $NH_3 - PH_3 - AsH_3 - SbH_3$ của nhóm VA, khi đi từ trên xuống trong nhóm, năng lượng các AO hóa trị tăng dần, nên khả năng lai hóa sp^3 giảm dần. Từ đó ta thấy góc hóa trị và độ bền liên kết giảm dần.

Dự đoán kiểu lai hóa và cấu hình hình học của phân tử

Khi biết được thứ tự liên kết các nguyên tử trong phân tử ta có thể dự đoán được kiểu lai hóa các AO hóa trị của một nguyên tử X bất kì trong phân tử dựa vào tổng số sau :

Số liên kết σ của X với các nguyên tử xung quanh cộng với số cặp electron hóa trị của X chưa tham gia liên kết.

Nếu tổng số này bằng 2 có lai hóa *sp*, bằng 3 có lai hóa sp^2, bằng 4 có lai hóa sp^3.

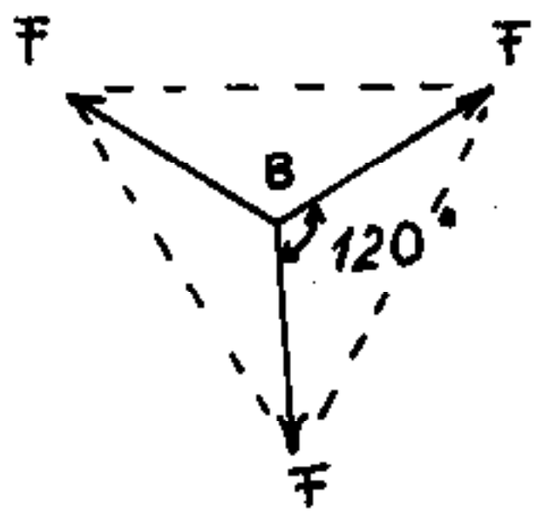
Ví dụ : Ở Be trong BeH_2 có lai hóa *sp*, cấu hình của phân tử là thẳng H – Be – H, vì Be có hai electron hóa trị tạo thành hai liên kết σ với 2 H nên tổng số nói trên bằng 2.

B có ba electron hóa trị tạo thành ba liên kết σ với bà nguyên tử F trong BF_3, vậy tổng số nói trên bằng 3 : có lai hóa sp^2. Phân tử BF_3 có hình phẳng với các góc FBF đều bằng 120^o (h.3.6).

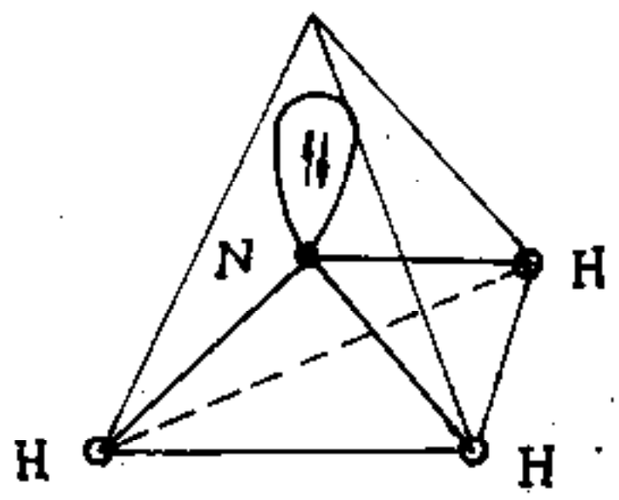
Trong CH_4, ở C có sự lai hóa sp^3 vì có bốn electron hóa trị đều tạo liên kết σ với 4 H. Cacbon ở tâm hình tứ diện, nó liên kết với 4 H nằm ở 4 đỉnh của hình tứ diện đều (h.3.4).

N có năm electron hóa trị, trong đó có ba electron độc thân. Khi tạo thành phân tử NH_3, ba electron này tạo liên kết σ với 3 H, còn một cặp electron 2*s* chưa tham gia liên kết :

3 liên kết σ + 1 cặp electron hóa trị chưa tham gia liên kết là 4. Vậy ở N trong NH_3 có sự lai hóa sp^3. Bốn ocbitan lai hóa sp^3 bao giờ cũng hướng tới bốn đỉnh của hình tứ diện. Tuy nhiên trong trường hợp này chỉ có ba ocbitan sp^3 tạo thành ba liên kết σ với 3 H, còn một cặp electron không tham gia liên kết chiếm ocbitan sp^3 thứ tư. Vậy cấu hình hình học của phân tử NH_3 như sau : N nằm ở tâm của tứ diện liên kết với 3 H nằm ở ba đỉnh của hình tứ diện (h.3.7).



Hình 3.6. Cấu hình hình học của phân tử BF_3 (hình ba góc phẳng)



Hình 3.7. Cấu hình hình học của phân tử NH_3 (hình tháp tam giác)

Cặp electron không tham gia liên kết có tác dụng đẩy mạnh hơn cặp electron liên kết nên các góc HNH nhỏ hơn góc tứ diện đều, chúng đều bằng $107,3^o$.

Phương pháp ocbitan phân tử

– Phương pháp cặp electron liên kết giải thích đơn giản và dễ hiểu sự tạo thành liên kết trong nhiều phân tử. Tuy nhiên có nhiều sự kiện như sự tạo thành ion H_2^+, trong đó liên kết được tạo thành chỉ bằng một electron, như tính thuận từ [1] của phân tử B_2, O_2, ...

(1) Phân tử, nguyên tử hoặc ion chứa electron độc thân có tính chất thuận từ, còn nếu tất cả các electron đều ghép cặp thì có tính chất nghịch từ.

không giải thích được bằng phương pháp này. Một phương pháp khác ra đời giải quyết có hiệu quả hơn, đó là phương pháp ocbitan phân tử (molecular orbital MO). Tuy nhiên phương pháp MO rất phức tạp, nhất là đối với phân tử nhiều nguyên tử, nên trong nhiều trường hợp phương pháp cặp electron liên kết vẫn có ích.

– Những giả thiết gần đúng của phương pháp MO :

Mỗi electron trong phân tử được coi như chuyển động xung quanh một trường do tất cả các hạt nhân và các electron còn lại trong phân tử gây ra và được đặc trưng bằng hàm sóng Φ. Φ được gọi là ocbitan phân tử . Các electron ở những lớp trong của mỗi nguyên tử trong phân tử liên kết chặt với hạt nhân từng nguyên tử đó, nên coi như không tạo thành MO, nghĩa là chỉ các electron hóa trị mới tạo thành các MOΦ.

Giải phương trình Schrödinger $H\Phi = E\Phi$ ta sẽ tìm được năng lượng của electron trong phân tử E và hàm Φ tương ứng.

Phương pháp ocbitan phân tử – Tổ hợp tuyến tính các ocbitan nguyên tử (Molecular Orbitals – Linear Combination of Atomic Orbitals – MO – LCAO)

Trong phương pháp này MOΦ được xác định bằng phương pháp tổ hợp tuyến tính các AOΨ. Nó dựa trên giả thiết sau : xét phân tử có hai nguyên tử 1 và 2. Khi electron chuyển động gần nguyên tử 1, nó chịu tác dụng chủ yếu của nguyên tử 1 và được đặc trưng bằng hàm sóng Ψ_1 (AO ứng với electron trong nguyên tử 1), nhưng chịu một sự nhiễu loạn gây ra bởi nguyên tử thứ 2, nên phải có một hệ số bổ sung vào biểu thức xác định MO. Tương tự như vậy, khi electron chuyển động gần nguyên tử thứ 2 nó chịu tác dụng chủ yếu của nguyên tử thứ 2 và được đặc trưng bằng Ψ_2 kèm theo một hệ số bổ sung do sự nhiễu loạn của nguyên tử 1. Từ đó MOΦ được coi như tổ hợp tuyến tính các AOΨ_1 và Ψ_2 :

$$\Phi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 .$$

Đặt Φ vào phương trình Schrödinger rồi giải ra ta sẽ tìm được hàm Φ và năng lượng E tương ứng.

Sự tổ hợp n AO sẽ cho đúng n MO.

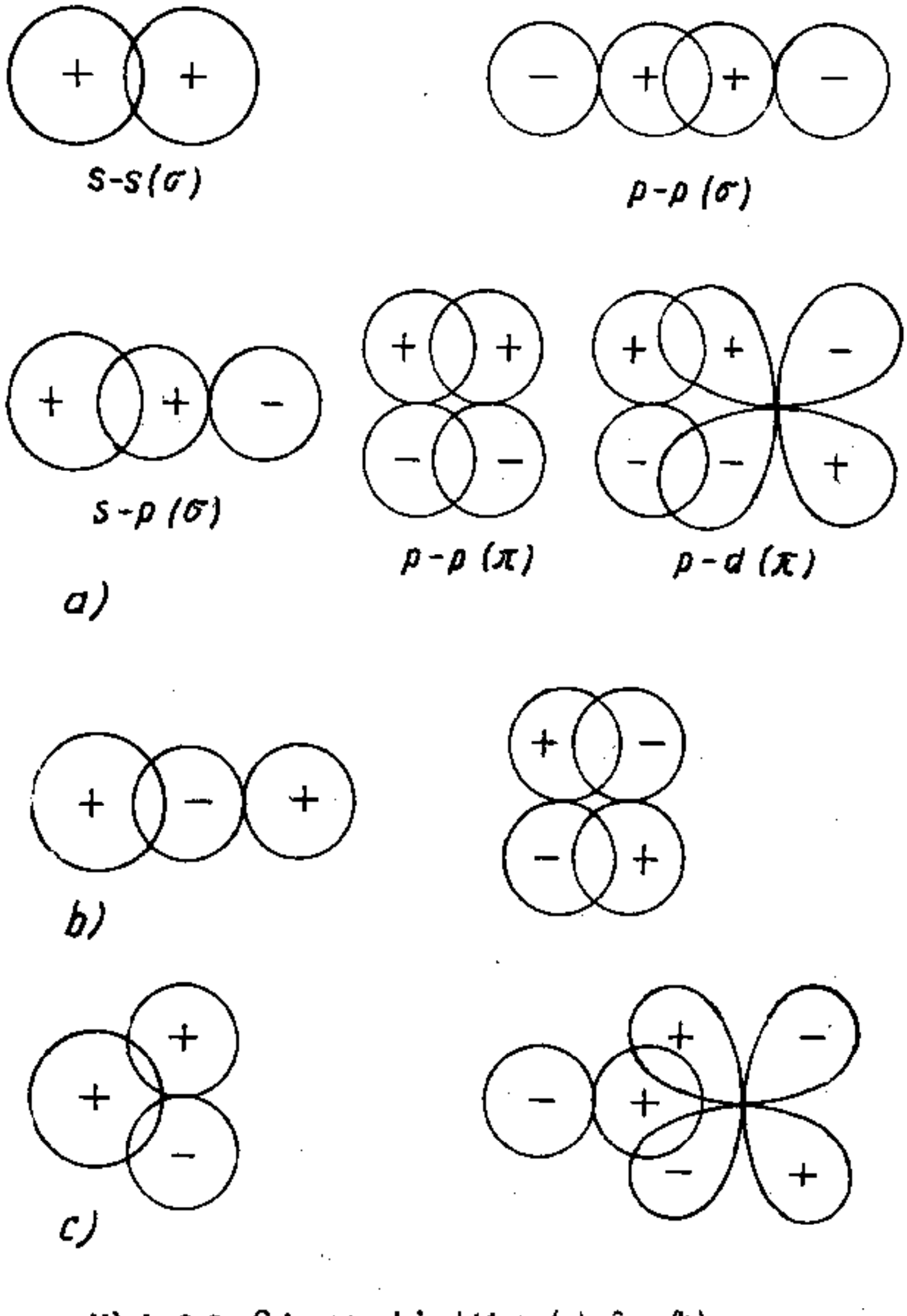
Điều kiện tổ hợp có hiệu quả các AO

- Các AO phải có cùng tính chất đối xứng.
- Năng lượng các AO phải xấp xỉ nhau.
- Các AO phải xen phủ nhau rõ rệt.

Về mặt định tính để xét xem các AO có cùng tính chất đối xứng hay không, có thể dựa vào sự xen phủ dương, âm hoặc bằng không của các AO :

- sự xen phủ dương nếu miền xen phủ của hai AO đều cùng dấu (h 3.8a) ;
- sự xen phủ âm nếu miền xen phủ của hai AO khác dấu (h3.8b);
- sự xen phủ bằng không khi các miền xen phủ dương và âm hoàn toàn bằng nhau (h3.8c).

Chỉ sự xen phủ dương mới có thể tạo được liên kết và trong trường hợp này các AO mới có cùng tính chất đối xứng, nghĩa là chúng mới tổ hợp



Hình 3.8. Sự xen phủ dương (a), âm (b), và bằng không (c) của các AO

được với nhau, nhưng việc tổ hợp có hiệu quả hay không còn phụ thuộc vào hai điều kiện đã kể trên.

Phương pháp MO – LCAO đối với H_2^+, H_2, He_2 và giản đồ năng lượng các MO

Vì hai nguyên tử trong phân tử giống nhau nên các AO hóa trị của chúng đều giống nhau, nghĩa là chúng có cùng tính chất đối xứng. Trong trường hợp này sự tổ hợp n AO sẽ cho $n/2$ MO liên kết có năng lượng thấp hơn năng lượng các AO đem tổ hợp và cho $n/2$ MO phản liên kết (MO phản liên kết thường được kí hiệu là MO*) có năng lượng cao hơn năng lượng các AO trong tổ hợp.

Ví dụ : $H + H^+ \rightarrow H_2^+$

$1s_A^1 \qquad 1s_B$

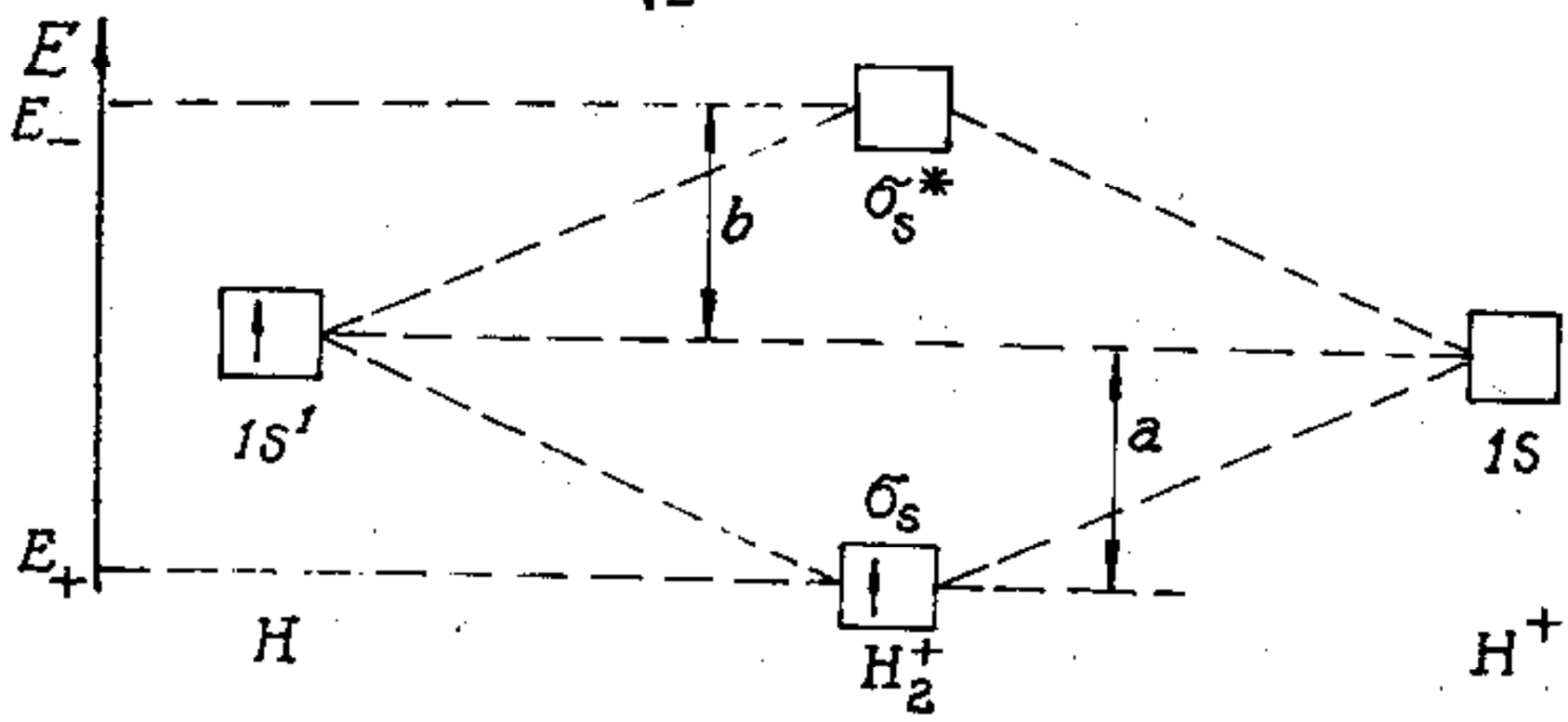
$\Phi = C_1\Psi_{1s_A} + C_2\Psi_{1s_B}$.

Giải phương trình Schrodinger đối với hàm Φ này ta sẽ tìm được :

$\Phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{1s_A} - \Psi_{1s_B})$ là $MO^*\sigma_s^*$ ứng với năng lượng E_-

$\Phi = C_1\Psi_{1s_A} + C_2\Psi_{1s_B}$

$\Phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{1s_A} + \Psi_{1s_B})$ là $MO_{lk}\sigma_s$ ứng với năng lượng E_+



Hình3.9. Giản đồ năng lượng các MO của ion H_2^+

Sự tổ hợp các AO tạo thành các MO thường được biểu thị trên giản đồ gọi là *giản đồ năng lượng các MO* (h.3.9).

σ_s là MO σ liên kết ; σ_s^* là MO phản liên kết dạng σ. Chữ σ nghĩa là liên kết H – H^+ là liên kết σ. Chữ *s* nghĩa là được tạo thành từ các AO *s*.

Từ hình 3.9 ta có thể viết cấu hình electron của ion H_2^+ như sau : σ_s^1 (có một electron trên MO liên kết σ_s).

Cũng từ hình 3.9 ta thấy rằng khi tạo H_2^+ từ H và H^+ năng lượng giảm xuống một giá trị là a nghĩa là hệ H_2^+ bền hơn hệ H và H^+ ở riêng biệt. Phương pháp cặp electron liên kết không giải thích được sự tồn tại của ion H_2^+ này.

Giản đồ năng lượng các MO đối với phân tử H_2 và He_2 tương tự như giản đồ hình 3.9. Nhưng phân tử H_2 có 2*e* nên cấu hình electron của H_2 là σ_s^2. Phân tử H_2 bền hơn H_2^+ vì 2*e* có năng lượng cao trong hai nguyên tử H chuyển xuống năng lượng thấp hơn trong phân tử H_2. Tương tự như trong trường hợp AO là mỗi MO chỉ có nhiều nhất là 2*e*, nên cấu hình electron của He_2 là : $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2}$ (h.3.9). Rõ ràng phân tử He_2 không tồn tại, vì 2*e* chiếm σ_s làm năng lượng của hệ giảm xuống không bù cho năng lượng của hệ tăng lên do 2*e* chiếm MO phản liên kết σ_s^* (h.3.9) [1].

Phương pháp MO – LCAO đối với các phân tử A_2 của chu kì 2

Các nguyên tử ở chu kì 2 đều có bốn AO hóa trị : một AO 2*s* và ba AO 2*p*. Các MO được tạo thành từ các AO hóa trị khi tạo thành phân tử A_2 bằng các tổ hợp sau :

$$\Phi_s = C_1\Psi_{s_1} + C_2\Psi_{s_2} \begin{cases} \text{MO}^* \text{ dạng } \sigma_s^* \\ \text{MO}_{lk} \text{ dạng } \sigma_s \end{cases}$$

$$\Phi_z = C_3\Psi_{z_1} + C_4\Psi_{z_2} \begin{cases} \text{MO}^* \text{ dạng } \sigma_z^* \\ \text{MO}_{lk} \text{ dạng } \sigma_z \end{cases}$$

(1) Giá trị *a* thường gần bằng *b*.

$$\Phi_x = C_5\Psi_{x_1} + C_6\Psi_{x_2} \begin{cases} \text{MO}^* \text{ dạng } \pi_x^* \\ \text{MO}_{lk} \text{ dạng } \pi_x \end{cases}$$

$$\Phi_y = C_7\Psi_{y_1} + C_8\Psi_{y_2} \begin{cases} \text{MO}^* \text{ dạng } \pi_y^* \\ \text{MO}_{lk} \text{ dạng } \pi_y \end{cases}$$

Có tám MO được tạo thành từ tám AO hóa trị của hai nguyên tử. Giản đồ năng lượng các MO đối với các phân tử A_2 của chu kì 2 là hình 3.10.

Giản đồ 3.10a là của các phân tử cuối chu kì : O_2, F_2 và Ne_2. Trong các trường hợp này hiệu năng lượng $E_{np} - E_{ns}$ ở các nguyên tử là lớn nên không có sự tương tác $\sigma_s - \sigma_z$.

Trong các nguyên tử đầu chu kì hiệu năng lượng $E_{np} - E_{ns}$ nhỏ nên khi tạo thành phân tử A_2 có sự tương tác $\sigma_s - \sigma_z$ làm cho thứ tự mức năng lượng các MO σ_z và π_x , π_y trong các phân tử Li_2, Be_2, B_2, C_2 và N_2 thay đổi (h. 3.10b) so với thứ tự trong các phân tử O_2, F_2 và Ne_2 (h.3.10a).

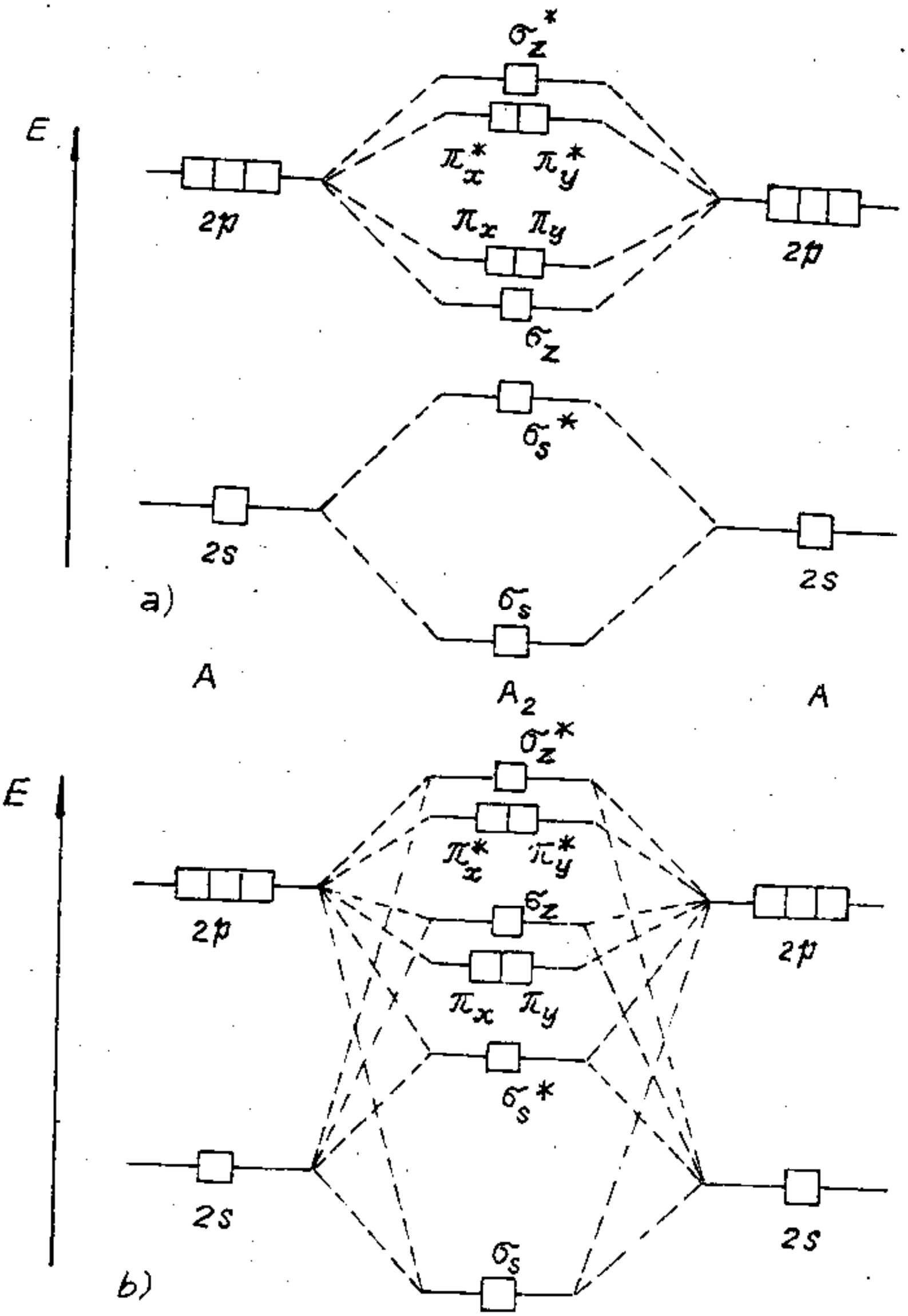
Từ hình 3.10 ta có :

– thứ tự mức năng lượng tăng dần của các MO trong các phân tử O_2, F_2 và Ne_2 là : (KK) $\sigma_s\, \sigma_s^*\, \sigma_z\, \pi_x = \pi_y\, \pi_x^* = \pi_y^*\, \sigma_z^*$ (h.3.10a) ;

– thứ tự mức năng lượng tăng dần các MO trong các phân tử Li_2, Be_2, B_2, C_2 và N_2 là : (KK) $\sigma_s\, \sigma_s^*\ \pi_x = \pi_y\, \sigma_z\, \pi_x^* = \pi_y^*\, \sigma_z^*$ (h.3.10b).

Kí hiệu (KK) ở đây chỉ rằng có $4e$ $1s^2$ của hai nguyên tử của lớp K không tham gia tạo thành các MO.

Dựa vào thứ tự mức năng lượng các MO trên ta có thể viết cấu hình electron của phân tử A_2 bất kì của chu kì 2. Cách điền electron vào các MO giống như cách điền electron vào các AO, nghĩa là phải tuân theo nguyên lí vững bền (điền vào MO có mức năng lượng thấp trước), nguyên lí Pauli (mỗi MO có nhiều nhất $2e$ với spin đối song song) và qui tác Hund (các electron phân bố vào các MO cùng mức năng lượng sao cho có số electron độc thân với spin song song là lớn nhất)



Hình 3.10. Các giản đồ năng lượng các MO của các phân tử A_2 thuộc chu kì 2

Ví dụ : Cấu hình electron của phân tử B_2 là : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^1 = \pi_y^1$ vì mỗi nguyên tử có ba electron hóa trị.

Cấu hình electron của phân tử O_2 : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*1} = \pi_y^{*1}$ vì hai nguyên tử O có 12 electron hóa trị.

Rõ ràng rằng trong phân tử B_2 và O_2 đều có hai electron độc

thân nên chúng có tính thuận từ mà phương pháp cặp electron liên kết không giải thích được.

Bậc (độ bội) liên kết theo phương pháp MO

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

$$p = \frac{n - n^*}{2}, \qquad (3.1)$$

p – bậc liên kết; n – số electron trên MO liên kết; n^* – số electron trên MO phản liên kết.

Ví dụ : Bậc liên kết giữa hai nguyên tử B trong phân tử B_2 :

$$p = \frac{4 - 2}{2} = 1$$

và trong phân tử O_2 :

$$p = \frac{8 - 4}{2} = 2.$$

Những kết quả này phù hợp với phương pháp cặp electron liên kết.

Theo phương pháp MO bậc liên kết có thể là số thập phân, khác với phương pháp cặp electron liên kết.

Ví dụ : $O_2 - 1e \rightarrow O_2^+$. Ion có cấu hình electron như sau :

(KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*1}$. Từ đó bậc liên kết bằng :

$$p = \frac{8 - 3}{2} = 2{,}5.$$

Bậc liên kết trong O_2^+ lớn hơn trong O_2 nên độ bền liên kết trong O_2^+ lớn hơn và độ dài liên kết trong O_2^+ nhỏ hơn trong O_2 [1].

Phân tử phân cực và không phân cực

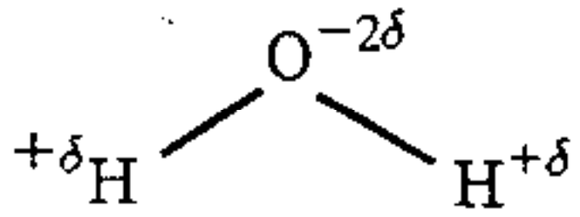
– Phân tử không phân cực là phân tử trong đó các điện tích dương của hạt nhân và các điện tích âm của electron được phân bố hoàn toàn đối xứng để cho trọng tâm điện tích dương và trọng tâm điện tích âm hoàn toàn trùng nhau. Ví dụ các phân tử H_2, N_2, CO_2, CH_4, v.v .

(1) Bậc liên kết trong phân tử Be_2 và Ne_2 bằng không nên các phân tử này không tồn tại.

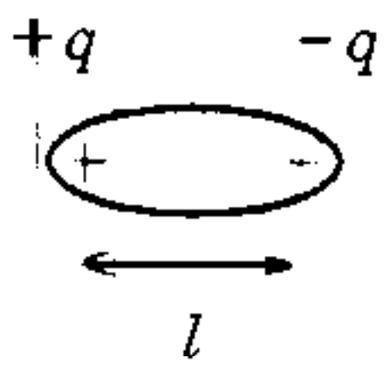
– Phân tử mà trọng tâm các điện tích dương và âm không trùng nhau là phân tử phân cực. Ta có thể nhận biết được trường hợp này khi phân tử có cấu tạo không đối xứng :

Ví dụ : $H^{+\delta} - F^{-\delta}$





Momen lưỡng cực của phân tử μ



Phân tử phân cực có μ được tính bằng công thức :

$$\mu = ql$$

q – giá trị của trọng tâm điện tích dương (hoặc âm), C (Coulomb) ; l – độ dài lưỡng cực, m ; μ – momen lưỡng cực, C.m.

Đơn vị của momen lưỡng cực thường được dùng hơn là Debye (D)

$$1D = \frac{10^{-29}}{3} \text{ C.m} \approx 3{,}33.10^{-30} \text{ C.m} .$$

Momen lưỡng cực của phân tử càng lớn thì độ phân cực của nó càng mạnh.

Theo công thức trên thì phân tử không phân cực có $\mu = 0$ (vì $l = 0$).

Momen lưỡng cực có thể xác định được bằng thực nghiệm hoặc tính toán được khi biết momen lưỡng cực của liên kết. Momen lưỡng cực là một đại lượng có hướng, nghĩa là coi momen lưỡng cực của mỗi liên kết là một vectơ . Nếu hai vectơ có giá trị bằng nhau nhưng có hướng ngược chiều nhau thì chúng triệt tiêu nhau. Người ta qui ước chiều của vectơ lưỡng cực hướng từ dương sang âm.

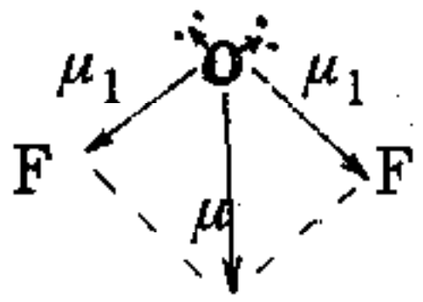
Ví dụ : phân tử CO_2 có cấu trúc thẳng :

$$O = C = O$$

$$\mu_1 \longleftarrow \quad \longrightarrow \mu_1$$

Momen lưỡng cực μ_1 của liên kết C – O hướng từ C sang O, hai μ_1 này bằng nhau và ngược chiều nhau nên momen lưỡng cực tổng cộng của phân tử bằng không.

Phân tử OF_2 có cấu hình hình học như sau :



Momen lưỡng cực của phân tử μ là tổng các vectơ momen lưỡng cực các liên kết μ_1 [1].

Lực Van der Waals

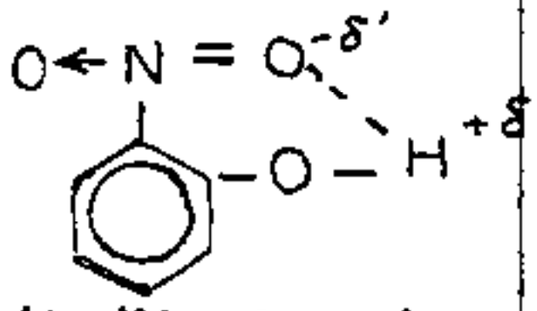
Đó là lực giữa các phân tử. Nó có bản chất tĩnh điện. Lực này càng lớn khi momen lưỡng cực của phân tử, kích thước và khối lượng của phân tử càng lớn. Lực Van der Waals bé so với liên kết cộng hóa trị và ion, nên nó có ảnh hưởng chủ yếu đến tính chất lí học của các chất.

Ví dụ : Theo dãy $F_2 - Cl_2 - Br_2 - I_2$ nghĩa là từ trên xuống trong nhóm, kích thước và khối lượng phân tử tăng, nên lực Van der Waals tăng, do đó nhiệt độ nóng chảy của các chất này tăng dần.

Liên kết hiđro

Nguyên tử hiđro khi liên kết với một nguyên tử có độ điện âm lớn như F, O và N thì cặp electron dùng chung bị lệch về phía nguyên tử có độ điện âm lớn, nên H mang điện tích dương. H mang điện tích dương này hầu như chỉ còn trơ có hạt nhân nên dễ bị các nguyên tử khác cũng có độ điện âm lớn trong phân tử khác hay ngay trong phân tử đó hút bằng lực tĩnh điện tạo thành liên kết phụ gọi là liên kết hiđro.

Ví dụ: $H^{+\delta} - F^{-\delta} - - - H^{+\delta} - F^{-\delta}$ hoặc



Năng lượng liên kết hiđro càng lớn khi độ điện âm của nguyên tử liên kết với nó càng lớn.

Năng lượng liên kết hiđro nhỏ hơn so với năng lượng liên kết ion và cộng hóa trị nên liên kết hiđro ảnh hưởng chủ yếu đến tính chất lí học của các chất như làm tăng nhiệt độ nóng chảy và sôi, tăng khả năng hòa tan lẫn nhau giữa các chất.

---

(1) Các cặp electron hóa trị không tham gia liên kết cũng đóng góp vào momen lưỡng cực của phân tử.

Ví dụ : Theo chiều $H_2O - H_2S - H_2Se - H_2Te$ kích thước phân tử tăng, khối lượng phân tử tăng, lực Van der Waals tăng, nên đáng lẽ nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của chúng tăng theo chiều trên, nhưng vì giữa các phân tử H_2O tồn tại liên kết hiđro nên nhiệt độ nóng chảy và sôi của nước lớn hơn của H_2S.

Cũng do có liên kết hiđro mà nước có khối lượng riêng lớn nhất ở 4^oC, nước và rượu etilic tan lẫn vô hạn trong nhau.

Độ điện li của axit HF trong nước cũng giảm xuống do có liên kết hiđro :

$$HF \leftrightarrows H^+ + F^-$$

$$F^- + HF \leftrightarrows F^- - - - H^{+\delta} - F^{-\delta}.$$

Câu hỏi và bài tập

34. Độ điện âm của nguyên tố là gì ? Dùng độ điện âm để phân biệt trường hợp tạo liên kết ion, liên kết cộng hóa trị phân cực, liên kết cộng hóa trị không phân cực. Lấy ví dụ minh họa.

35. Độ điện âm của các nguyên tố biến thiên như thế nào trong chu kì và trong nhóm ? Trong bảng tuần hoàn thì độ điện âm của nguyên tố nào lớn nhất và bé nhất ?

36. Định nghĩa năng lượng liên kết. Cho ví dụ.

37. Lấy một ví dụ trường hợp tạo thành liên kết ion và trình bày quá trình hình thành liên kết này từ các nguyên tử. Bản chất của liên kết ion là gì ?

38. Tại sao ở điều kiện thường hợp chất ion là một tập hợp rất nhiều ion dương và âm tạo thành chất rắn tinh thể, mà không tồn tại dưới dạng các phân tử riêng biệt ?

39. Điều kiện tạo thành liên kết cộng hóa trị và liên kết cho nhận. Lấy ví dụ minh họa.

40. Lấy ví dụ giải thích tính bão hòa và tính định hướng của liên kết cộng hóa trị.

41. Giải thích tại sao có nguyên tố lại có nhiều hóa trị khác nhau. Cho ví dụ. Flo có nhiều hóa trị không ? Tại sao ?

42. Phân biệt hóa trị, cộng hóa trị và số oxi hóa. Cho ví dụ.

43. Tại sao B có ba electron hóa trị, N có năm electron hóa trị (chúng đều ở chu kì 2), nhưng chúng đều có cộng hóa trị cao nhất bằng 4. Lấy ví dụ minh họa.

44. Phân biệt liên kết σ và π. Minh họa bằng ví dụ. Liên kết nào bền hơn ? Tại sao ?

45. Thuyết lai hóa ra đời nhằm giải quyết những khó khăn gì của phương pháp cặp electron liên kết ? Lấy ví dụ minh họa.

46. Sự định hướng của các ocbitan lai hóa *sp*, sp^2 và sp^3 trong không gian như thế nào ? Điều kiện để có sự lai hóa bền. Lấy ví dụ .

47. Cách dự đoán các kiểu lai hóa *sp*, sp^2 và sp^3. Lấy ví dụ. Quan hệ giữa kiểu lai hóa các AO hóa trị của nguyên tử trung tâm với cấu hình hình học của phân tử ra sao ? Lấy ví dụ .

48. Có các phân tử sau : SCl_2, PCl_3 và CCl_4. Các AO hóa trị của các nguyên tử trung tâm S, P và C trong các phân tử này đều có sự lai hóa sp^3. Cấu hình hình học của các phân tử này như thế nào?

49. Những giả thuyết gần đúng của phương pháp MO và phương pháp MO – LCAO.

50. Điều kiện để các AO tổ hợp được với nhau và để sự tổ hợp có hiệu quả là gì? Về mặt định tính có thể dựa vào tiêu chuẩn gì để nhận biết hai AO có cùng tính chất đối xứng ? Lấy ví dụ .

51. Những tổ hợp có thể có và những MO nào được tạo thành khi tạo thành phân tử A_2 từ các nguyên tử A thuộc chu kì 1 và chu kì 2.

52. Vẽ giản đồ năng lượng các MO của các phân tử A_2 thuộc chu kì 1 và chu kì 2. Từ đó viết các dãy năng lượng tăng dần các MO của chúng.

53. Nguyên tắc điền các electron vào các MO như thế nào ?

54. Cách tính độ bội (bậc) liên kết theo phương pháp cặp electron liên kết như thế nào ? Viết công thức tính bậc liên kết đối với phân tử hai nguyên tử theo phương pháp MO. Lấy ví dụ. Quan hệ giữa bậc liên kết và độ bền liên kết như thế nào ?

55. B_2 và O_2 đều có tính thuận từ, hãy giải thích tại sao? Phương pháp cặp electron liên kết có giải thích được tính chất này của chúng không ? Tại sao ?

56. Giải thích sự tạo thành ion H_2^+ bằng phương pháp MO – LCAO. Phương pháp cặp electron liên kết có giải thích được sự tồn tại của ion H_2^+ không ? Tại sao ?

57. Tại sao không tồn tại các phân tử He_2 và Ne_2 ? Giải thích bằng hai phương pháp : phượng pháp cặp electron liên kết và phương pháp MO – LCAO.

58. Thế nào là phân tử phân cực và không phân cực ? Lấy ví dụ. Đại lượng đặc trưng cho độ phân cực của phân tử là gì ?

59. Momen lưỡng cực của phân tử là gì ? Làm thế nào để biết được một phân tử có momen bằng không hoặc khác không ?

60. Lực Van der Waals là gì ? Các yếu tố ảnh hưởng đến lực Van der Waals. Cho ví dụ.

61. Điều kiện tạo thành liên kết hiđro là gì ? Ảnh hưởng của liên kết hiđro đến tính chất của các chất như thế nào ? Cho ví dụ.

62. Tại sao nói chung lực Van der Waals và liên kết hiđro ảnh hưởng chủ yếu đến tính chất lí học của các chất ?

63. Trong các trường hợp sau đây trường hợp nào có liên kết ion, trường hợp nào có liên kết cộng hóa trị phân cực, không phân cực : BaF_2 , CsBr , KCl , BaO , HF , BCl_3 , CS_2 , $SiCl_4$, F_2 , O_2 , ClF_3.

64. Những hóa trị nào có thể có của những nguyên tố sau : O ($Z = 8$), F ($Z = 9$) và Cl ($Z = 17$). Giải thích.

65. Theo phương pháp cặp electron liên kết thì có thể tồn tại các phân tử sau không : SF_6, BrF_7, IF_7, ClF_3, OF_6 và I_7F. Giải thích. Về số thứ tự các nguyên tố xem bảng tuần hoàn.

66. Viết công thức cấu tạo và chỉ rõ liên kết nào là liên kết cộng hóa trị, liên kết nào là cho – nhận trong các phân tử và ion sau :

$$BH_4^- , H_3O^+ , H_3NBF_3 , HNO_3 , CH_3NO_2 .$$

Cộng hóa trị của B, N trong chúng bằng bao nhiêu? Đó đã phải là cộng hóa trị cao nhất của B và N chưa ? Vì sao ?

67. Có hai phân tử $BeCl_2$ và NF_3. Trên cơ sở của thuyết lai hóa hãy cho biết cấu hình hình học của chúng. Tính định hướng của liên kết cộng hóa trị thuần túy (không kể sự lai hóa) có giải thích được cấu hình của các phân tử trên không ? Tại sao ?

68. Có các phân tử và ion sau : SO_2 , CO_2 , OF_2 và SO_3 , H_3O^+, BF_4^-. Hãy cho biết ở các nguyên tử trung tâm của chúng có kiểu lai hóa gì và cấu hình hình học của chúng.

69. Ion F_2^- được tạo thành từ nguyên tử F và ion F^-. Hãy vẽ giản đồ năng lượng các MO của ion F_2^- và viết cấu hình electron của nó theo phương pháp MO – LCAO. Bằng phương pháp cặp electron liên kết có giải thích được sự tạo thành ion F_2^- không ? Tại sao ?

70. Có các phân tử và ion sau : O_2 , O_2^+ , O_2^- , O_2^{2-} :

– viết cấu hình electron của chúng theo phương pháp MO – LCAO;

- tính bậc liên kết trong mỗi trường hợp;
- so sánh độ bền liên kết và độ dài liên kết giữa chúng;
- cho biết tính chất từ của chúng.

71. Giải thích tại sao khi F_2 mất một electron thành F_2^+ thì độ bền liên kết tăng lên, còn khi N_2 chuyển thành N_2^+ thì độ bền liên kết lại giảm xuống.

72. Dựa vào kết quả của hai bài tập 70 và 71 hãy so sánh độ bền liên kết trong O_2 và trong F_2.

73. Theo phương pháp MO - LCAO thì có thể tồn tại các ion sau không : B_2^{2+} và F_2^{2-} ? Vì sao ?

74. Phương pháp MO - LCAO và phương pháp cặp electron liên kết có giải thích được sự tồn tại của ion He_2^+ không ? Tại sao ?

75. So sánh sự phân cực của các liên kết trong phân tử sau : H_2O, H_2S và HF. Giải thích.

76. Trong các phân tử sau, hãy cho biết những phân tử nào là phân cực, không phân cực, có momen lưỡng cực khác không hoặc bằng không : SO_2 , SO_3 , $BeCl_2$, PH_3 , CCl_4 , $CHCl_3$, O_2 , HCl. Giải thích.

77. Giải thích tại sao các phân tử NH_3 và NF_3 đều có cấu trúc hình tháp tam giác, độ phân cực các liên kết N - H và N - F gần bằng nhau, các góc liên kết khác nhau ít (góc HNH $\approx 107^\circ$, góc FNF $\approx 102^\circ$) nhưng momen lưỡng cực của phân tử NH_3 lớn hơn nhiều (1,46D) so với NF_3 (0,2D).

78. Có các chất sau (được viết theo thứ tự từ trên xuống trong nhóm) :

IVA : CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 .
VA : NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 .
VIA : H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te .
VIIA : HF , HCl, HBr, HI.

Tại sao nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi tăng dần từ CH_4 đến SnH_4 trong nhóm IV A, nhưng ở các nhóm còn lại thì nhiệt độ nóng chảy và sôi giảm từ hợp chất thứ nhất đến hợp chất thứ hai, sau đó mới tăng dần đến cuối nhóm ?

Chương IV

NHIỆT HÓA HỌC

Nhiệt hóa học nghiên cứu hiệu ứng nhiệt của các quá trình khác nhau. Cơ sở lí thuyết của nó là nguyên lí I của nhiệt động học.

Khí lí tưởng

– Là chất khí mà khoảng cách giữa các phân tử khí xa nhau và ta có thể bỏ qua sự tương tác giữa chúng (khí có áp suất thấp).

– Phương trình trạng thái khí lí tưởng dùng cho n mol khí :

$$PV = nRT \,, \qquad (4.1)$$

P – áp suất của khí, Pa hoặc N/m^2 ; V – thể tích của khí , m^3 ; T – nhiệt độ của khí, K ; R – hằng số khí lí tưởng, $R = 8,134\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Nếu đơn vị áp suất được dùng là atmotphe (atm) [1], thể tích là dm^3 (hay lít), T là nhiệt độ K thì $R = 0,082\ dm^3.atm.K^{-1}.mol^{-1}$.

– Nếu trong bình có một hỗn hợp khí thì mỗi khí gây nên một áp suất gọi là *áp suất riêng phần* của khí đó và được kí hiệu là P_i. Tổng cộng các áp suất riêng phần bằng áp suất chung P của hỗn hợp. Nếu gọi V là thể tích chung của hỗn hợp khí thì :

$$\begin{cases} P = \sum P_i = \dfrac{\sum n_i RT}{V} \,, \\ \text{còn } P_i = N_i P \text{ với } N_i = \dfrac{n_i}{\sum n_i} \,, \end{cases} \qquad (4.2)$$

(1) 1 atm = $1.013.10^5$ Pa = $1.013.10^5$ N/m^2 = 760 mmHg .

trong đó n_i – số mol khí i trong hỗn hợp ; $\sum n_i$ – tổng số mol của tất cả các khí trong hỗn hợp.

Hệ và môi trường

- Hệ là một vật hay một nhóm vật được lấy ra để nghiên cứu. Thế giới xung quanh hệ được gọi là môi trường.

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

- Hệ hở (mở) là hệ trao đổi chất và năng lượng với môi trường.

- Hệ kín là hệ chỉ trao đổi năng lượng với môi trường.

- Hệ không trao đổi nhiệt với môi trường được gọi là hệ đoạn nhiệt

Qui ước dấu khi hệ trao đổi năng lượng với môi trường

Hệ nhận năng lượng của môi trường : dấu +

Hệ nhường năng lượng cho môi trường : dấu –

Thông số trạng thái

– Chúng là những đại lượng xác định trạng thái vĩ mô của hệ. Ví dụ : Trạng thái của khí lí tưởng trong hệ kín được xác định bởi các thông số trạng thái P, V, T, n. Tuy nhiên vì các thông số này liên hệ với nhau bằng công thức $PV = nRT$, nên chỉ cần ba thông số đó đủ để xác định trạng thái của hệ.

– Thông số trạng thái *dung độ* tỉ lệ với lượng chất, ví dụ, thể tích, khối lượng.

– Thông số trạng thái *cường độ* không tỉ lệ với lượng chất, ví dụ, nhiệt độ, áp suất, nồng độ, độ nhớt.

Trạng thái cân bằng

Một hệ ở trạng thái cân bằng nếu trạng thái của nó không biến đổi theo thời gian.

Biến đổi thuận nghịch và bất thuận nghịch

Khi một hệ đang ở trạng thái cân bằng nếu ta biến đổi giá trị ít nhất của một trong các thông số trạng thái của hệ thì hệ sẽ bị biến đổi và chuyển sang trạng thái mới đặc trưng bằng những giá trị mới các thông số trạng thái.

– Biến đổi thuận nghịch : nếu hệ chuyển từ trạng thái cân bằng này sang trạng thái cân bằng khác một cách vô cùng chậm qua liên tiếp các trạng thái cân bằng thì sự biến đổi này được gọi là thuận nghịch. Đây là sự biến đổi lí tưởng không có trong thực tế.

– Khác với sự biến đổi thuận nghịch là sự biến đổi bất thuận nghịch. Đó là những sự biến đổi được tiến hành với vận tốc đáng kể. Những biến đổi xảy ra trong thực tế đều là bất thuận nghịch.

Hàm trạng thái

Là hàm nếu giá trị của nó chỉ phụ thuộc vào các thông số trạng thái của hệ, nghĩa là nó không phụ thuộc vào những sự biến đổi trước đó của hệ.

Ví dụ : n mol khí lí tưởng :

– ở trạng thái 1 được đặc trưng bằng $P_1V_1 = nRT_1$;

– ở trạng thái 2 được đặc trưng bằng $P_2V_2 = nRT_2$.

PV là hàm trạng thái, nó không phụ thuộc vào cách biến đổi từ trạng thái 1 sang trạng thái 2.

Công *W* và nhiệt *Q*

– Là hai hình thức trao đổi năng lượng. Đơn vị thường dùng của công và nhiệt là jun (J).

– Công và nhiệt không phải là những hàm trạng thái vì giá trị của chúng phụ thuộc vào cách biến đổi. Ví dụ : Công của sự giãn nở khí lí tưởng từ thể tích V_1 đến thể tích V_2 ở nhiệt độ không đổi trong một xilanh kín nhờ một pittông được tính bằng công thức :

$$W = -\int_1^2 P_n \, dV \quad , \qquad (4.3)$$

P_n – áp suất bên ngoài tác dụng lên phía ngoài pittông

– Nếu sự biến đổi là bất thuận nghịch thì P_n bằng P của khí quyển là không đổi. Từ đó công của sự biến đổi bất thuận nghịch là :

$$W_{btn} = - P_{kq} \int_1^2 dV = - P_{kq} \, (V_2 - V_1) \quad ^{(1)}. \qquad (4.4)$$

(1) Trong (4.4) các đơn vị được dùng là : P (Pa) . V (m^3) . W (J).

Vì $V_1 < V_2$ nên $W < 0$, nghĩa là hệ sinh công.

– Nếu sự biến đổi là thuận nghịch, nghĩa là giảm P_n bằng những lượng vô cùng nhỏ để thể tích khí tăng với những lượng vô cùng bé, khi đó P_n ở mối lúc thực tế bằng áp suất của khí ở bên trong xilanh P_k :

$$P_n = P_k = \frac{n\,RT}{V}\,.$$

Thay vào công thức (4.3) ta sẽ tính được công của qúa trình biến đổi thuận nghịch này :

$$W_{tn} = -\int_1^2 n\,R\,T\,\frac{dV}{V} = -\,n\,R\,T\ln\frac{V_2}{V_1} \quad {}^{(1)}\,. \qquad (4.5)$$

Vậy $W_{tn} \neq W_{btn}$

Các quá trình thuận nghịch có ý nghĩa lớn, vì chúng sinh công lớn nhất khi hệ biến đổi từ trạng thái 1 đến trạng thái 2. Lượng công này đúng bằng lượng công cần thiết để đưa hệ về trạng thái ban đầu.

Nội năng *U*

– Nội năng của một chất hay một hệ gồm động năng của các phần tử và thế năng tương tác giữa các phần tử trong chất hay trong hệ đó.

– U là đại lượng dung độ và là hàm trạng thái.

– Nội năng của n mol khí lí tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Sự biến thiên nội năng của hệ

Giả sử có một hệ kín chuyển từ trạng thái 1 với nội năng U_1 sang trạng thái 2 với nội năng U_2. Trong quá trình chuyển này hệ trao đổi với môi trường một nhiệt lượng Q và một công W. Nguyên lí I của nhiệt động học khẳng định rằng :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q = \text{const}\,, \qquad (4.6)$$

ΔU – sự biến thiên nội năng của hệ khi chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2. Nó là hằng số dù cho sự biến đổi được thực hiện bằng cách nào (U là hàm trạng thái).

---

(1) Đơn vị của W là jun và $R = 8{,}314\ \text{J.K}^{-1}.\ \text{mol}^{-1}$

Đối với sự biến đổi vô cùng nhỏ ta có :

$$dU = \delta W + \delta Q \qquad (4.7)$$

Kí hiệu δ chỉ rằng W và Q không phải là những hàm trạng thái. (4.7) là biểu thức toán học của nguyên lí I nhiệt động học. Thường gặp công được thực hiện chỉ do sự biến đổi thể tích nên :

$$\delta W = -P\,dV \,. \qquad (4.3)'$$

Từ đó :

$$\left.\begin{aligned} dU &= \delta Q - P\,dV \\ \Rightarrow \quad \Delta U &= Q - \int_1^2 P\,dV \end{aligned}\right\} \qquad (4.8)$$

Nhiệt đẳng tích Q_v

Nếu hệ biến đổi ở V = const thì $dV = 0$ và từ công thức (4.8) ta có :

$$\Delta U = Q_v \,. \qquad (4.9)$$

Vậy nhiệt đẳng tích là một hàm trạng thái, nghĩa là nó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của hệ.

Nhiệt đẳng áp Q_p

Nếu hệ biến đổi ở P = const thì :

$$\int_1^2 P\,dV = P\int_1^2 dV = P(V_2 - V_1) = PV_2 - PV_1 \,.$$

Thay kết quả này vào công thức (4.8) đồng thời thay $\Delta U = U_2 - U_1$ ta có :

$$U_2 - U_1 = Q_p - PV_2 + PV_1$$

$$\Rightarrow \quad Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Đặt $$H = U + PV. \qquad (4.10)$$

Ta có : $$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \qquad (4.11)$$

H được gọi là *entanpi,* nó là hàm trạng thái vì U và PV đều là hàm trạng thái . ΔH là *sự biến thiên entanpi* của hệ

Vậy nhiệt đẳng áp cũng chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ.

Nhiệt phản ứng

– Xét một hệ kín trong đó xảy ra phản ứng :

$$aA + bB = cC + dD.$$

Nhiệt phản ứng của phản ứng này là nhiệt lượng trao đổi với môi trường khi a mol chất A phản ứng với b mol chất B tạo thành c mol chất C và d mol chất D ở T = const.

– Nếu phản ứng được thực hiện ở P = const thì nhiệt phản ứng được gọi là *nhiệt phản ứng đẳng áp* $Q_p = \Delta H$.

– Nếu phản ứng được thực hiện ở V = const thì nhiệt phản ứng được gọi là *nhiệt phản ứng đẳng tích* $Q_v = \Delta U$.

Phản ứng tỏa nhiệt và thu nhiệt

–Phản ứng nhường nhiệt lượng cho môi trường được gọi là phản ứng tỏa nhiệt , khi đó $\Delta H = Q_p < 0$ hoặc $\Delta U = Q_v < 0$.

– Phản ứng nhận nhiệt lượng của môi trường là phản ứng thu nhiệt , nghĩa là $\Delta H = Q_p > 0$ hoặc $\Delta U = Q_v > 0$.

Quan hệ giữa Q_p và Q_v

Từ công thức (4.1) và (4.10) ta có :

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

$$\Rightarrow \quad \left.\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta n\, R\, T \\ \text{hoặc } Q_p &= Q_v + \Delta n\, R\, T \end{aligned}\right\}^{(1)} \qquad (4.12)$$

trong đó Δn bằng số mol *khí* ở vế 2 của phản ứng trừ đi số mol *khí* ở vế 1 của phản ứng (các khí đều được coi là khí lí tưởng).

Khi $\Delta n = 0$ thì $\Delta H = \Delta U$.

Nếu Q_p và Q_v được tính bằng jun thì $R = 8{,}314 \text{J.K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$.

(1) Đối với chất rắn và lỏng sự biến đổi thể tích là không đáng kể.

Ví dụ : C_6H_6 (l) $+\frac{15}{2}O_2(k) = 6\ CO_2(k) + 3\ H_2O$ (l)

$\Delta n = 6 - 7{,}5 = -1{,}5.$

$C(r) + O_2(k) = CO_2(k)$

$\Delta n = 1 - 1 = 0.$

Nhiệt sinh chuẩn của một chất

- Nhiệt sinh chuẩn của một chất là nhiệt phản ứng tạo thành 1mol chất đó từ các *đơn chất bền* trong điều kiện các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng phải là các chất nguyên chất ở 1 atm và giữ P, T không đổi, thường thì $T = 298K$ và được kí hiệu là $\Delta H^{\circ}_{298.s}$.

Ví dụ : $\Delta H^{\circ}_{298.s}\ (CO_2) = -393{,}51\ kJ.mol^{-1}$. Nó là nhiệt phản ứng của phản ứng sau ở 25°C khi $p_{O_2} = p_{CO_2} = 1atm$

$$C_{gr} + O_2(k) = CO_2\ (k).$$

C graphit là đơn chất bền nhất của cacbon ở 1atm và 298K.

- Từ định nghĩa trên ta suy ra rằng nhiệt sinh chuẩn của đơn chất bền bằng không.

Nhiệt cháy chuẩn của một chất

Là nhiệt phản ứng đốt cháy hoàn toàn 1 mol chất đó bằng oxi tạo thành các oxit bền với hóa trị cao nhất của các nguyên tố khi các chất trong phản ứng đều nguyên chất ở $p = 1$ atm và giữ áp suất và nhiệt độ là không đổi, thường $T = 298K$ và được kí hiệu là $\Delta H^{\circ}_{298.C}$.

Ví dụ : $\Delta H^{\circ}_{298.C}(CH_4) = -890{,}34\ kJ.mol^{-1}$ ứng với nhiệt phản ứng sau ở 25°C và P = const khi $p_{CH_4} = p_{O_2} = p_{CO_2} = 1$ atm

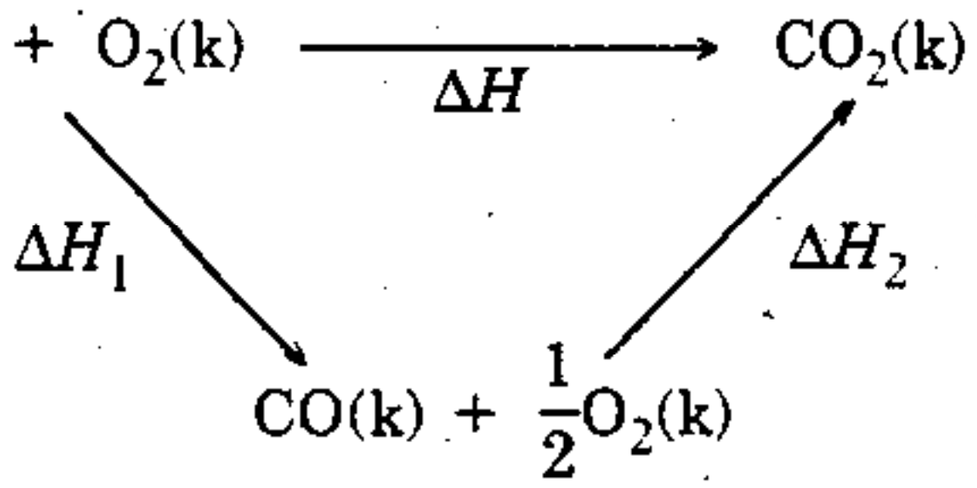
$$CH_4\ (k) + 2\ O_2(k) \longrightarrow CO_2(k) + 2H_2O\ (l).$$

Định luật Hess

Phát biểu : Nhiệt phản ứng được thực hiện ở thể tích không đổi hoặc ở áp suất không đổi và không thực hiện công nào khác ngoài công cơ học, chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu (trạng thái của các chất tham gia phản ứng) và trạng thái cuối (trạng thái của các sản phẩm

phản ứng), không phụ thuộc vào các trạng thái trung gian (nghĩa là không phụ thuộc vào quãng đường chuyển từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối).

Ví dụ :



Trạng thái đầu là : $C_{gr} + O_2(k)$

Trạng thái cuối là : $CO_2(k)$.

Có thể chuyển từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối bằng hai con đường : tác dụng trực tiếp C_{gr} với O_2 thành CO_2 và con đường thứ hai từ C_{gr} và O_2 đến CO rồi mới đến CO_2 [1]. Theo định luật Hees thì $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

Các hệ quả của định luật Hess

- Hiệu ứng nhiệt của phản ứng [2] thuận bằng hiệu ứng nhiệt của phản ứng nghịch nhưng ngược dấu.

- Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng nhiệt sinh của các sản phẩm trừ đi tổng nhiệt sinh của các chất tham gia phản ứng :

$$\Delta H = \sum \Delta H_s \text{ (sản phẩm} - \text{sp)} - \sum \Delta H_s \text{ (tham gia} - \text{tg)} \quad (4.13)$$

Ví dụ : $CH_4(k) + 2O_2(k) \longrightarrow CO_2(k) + 2H_2O(l)$, $\Delta H^o_{298} = ?$

Biết rằng ΔH^o_{298s} của $CH_4(k)$, $CO_2(k)$ và $H_2O(l)$ lần lượt là $-74,85$; $-393,51$ và $-285,84$ $kJ.mol^{-1}$:

$$\Delta H^o_{298} = \Delta H^o_{298,s}(CO_2) + 2\Delta H^o_{298,s}(H_2O) - \Delta H^o_{298,s}(CH_4) =$$
$$= -393,51 - 2 \times 285,84 + 74,85 = -890,34 \text{ kJ}.$$

---

(1) Con đường thứ hai có cùng trạng thái đầu và trạng thái cuối với con đường thứ nhất được gọi là chu trình nhiệt động. Chu trình nhiệt động được xây dựng để tính năng lượng mạng lưới ion được gọi là chu trình Born – Haber.

(2) Khi nói hiệu ứng nhiệt của phản ứng ta hiểu là nói đến nhiệt phản ứng đẳng áp (ΔH) hoặc nhiệt phản ứng đẳng tích (ΔU).

- Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng nhiệt cháy của các chất tham gia phản ứng trừ đi tổng nhiệt cháy của các sản phẩm phản ứng :

$$\Delta H = \sum \Delta H_c \text{ (tg)} - \sum \Delta H_c \text{ (sp)}. \qquad (4.14)$$

Ví dụ : $C_2H_2(k) + 2H_2(k) \longrightarrow C_2H_6(k)$, $\Delta H^o_{298} = ?$

Biết ΔH^o_{298c} của C_2H_2, H_2 và C_2H_6 lần lượt là : $-1299{,}63$; $-285{,}84$ và $-1559{,}88$ $kJ.mol^{-1}$.

$$\Delta H^o_{298} = \Delta H^o_{298.c}(C_2H_2) + 2\Delta H^o_{298.c}(H_2) - \Delta H^o_{298.c}(C_2H_6)$$

$$= -1299{,}63 - 2 \times 285{,}84 + 1559{,}88 = -311{,}43 \text{ kJ}.$$

Điều kiện chuẩn của một phản ứng

Các chất trong phản ứng phải là chất nguyên chất ở $p = 1$ atm, nếu là chất tan trong dung dịch thì nồng độ $mol.l^{-1}$ của nó (hoặc ion của nó) là 1M và phản ứng phải tiến hành ở áp suất không đổi (hoặc thể tích không đổi) và T = const, thường thì $T = 298K$. Trong trường hợp này nhiệt phản ứng được kí hiệu là ΔH^o_{298} (hoặc ΔU^o_{298}).

Ví dụ : $CH_4(k) + CO_2(k) \longrightarrow 2CO(k) + 2H_2(k)$

Điều kiện chuẩn của phản ứng này là $p_{CH_4} = p_{CO_2} = p_{CO} = p_{H_2} =$ 1atm và duy trì áp suất và nhiệt độ không đổi.

Nhiệt dung mol *C*

Là nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của 1 mol chất lên 1K và trong quá trình này không có sự biến đổi trạng thái (như nóng chảy, sôi,v.v.). Để nâng nhiệt độ 1 mol chất từ T_1 lên T_2 cần một nhiệt lượng Q thì dung mol trung bình của chất đó trong khoảng từ T_1 đến T_2 là :

$$\overline{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T}$$

khi $\Delta T \to 0$ ta có nhiệt dung mol thực :

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Đơn vị của C thường dùng là $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

– Nhiệt dung mol đẳng áp C_p : quá trình thực hiện ở P = const :

$$\left.\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}H = C_p\,\mathrm{d}T \\ \Rightarrow \quad \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T\,. \end{aligned}\right\} \qquad (4.15)$$

– Nhiệt dung mol đẳng tích C_v : quá trình thực hiện ở V = const :

$$\left.\begin{aligned} C_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}U = C_v\,\mathrm{d}T \\ \Rightarrow \quad \Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} C_v\,\mathrm{d}T\,. \end{aligned}\right\} \qquad (4.16)$$

C_p và C_v đều là hàm của nhiệt độ : $C = f(T)$.

Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt phản ứng vào nhiệt độ. Định luật Kirchhoff

Xét phản ứng sau đây thực hiện bằng hai con đường :

$$\begin{array}{ccc} n_1A + n_2B & \xrightarrow[(T_2)]{\Delta H_2} & n_3C + n_4D \\ \Big\downarrow \Delta H_a & & \Big\downarrow \Delta H_b \\ n_1A + n_2B & \xrightarrow[(T_1)]{\Delta H_1} & n_3C + n_4D \end{array}$$

Theo định luật Hess ta có : $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_a + \Delta H_b$.

Theo công thức (4.15) ta có :

$$\Delta H_a = \int_{T_2}^{T_1} (n_1 C_{p_A} + n_2 C_{p_B})\,\mathrm{d}T = -\int_{T_1}^{T_2} (n_1 C_{p_A} + n_2 C_{p_B})\,\mathrm{d}T$$

$$\Delta H_b = \int_{T_1}^{T_2} (n_3 C_{p_C} + n_4 C_{p_D})\, \mathrm{d}T$$

Từ đó :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \left[(n_3 C_{p_C} + n_4 C_{p_D}) - (n_1 C_{p_A} + n_2 C_{p_B}) \right] \mathrm{d}T$$

hoặc
$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \, \mathrm{d}T \ . \qquad (4.17)$$

Đây là công thức biểu thị *định luật Kirchhoff*.

Thường ΔH_1 được xác định ở điều kiện chuẩn và 298K nên :

$$\Delta H^o_T = \Delta H^o_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C^o_p \, \mathrm{d}T \ , \qquad (4.17)'$$

Ở đây
$$\Delta C^o_p = \sum C^o_p(\mathrm{sp}) - \sum C^o_p(\mathrm{tg}) \ . \qquad (4.18)$$

C°_p là nhiệt dung mol đẳng áp ở điều kiện chuẩn (1 atm).

Trong khoảng hẹp của nhiệt độ có thể coi ΔC^o_p = const và (4.17)' trở thành :

$$\Delta H^o_T = \Delta H^o_{298} + \Delta C^o_p \, (T - 298). \qquad (4.19)$$

Nhiệt chuyển pha (nhiệt biến đổi trạng thái)

Ở P = const khi một chất nguyên chất chuyển pha (đông đặc, nóng chảy, sôi, hóa lỏng, thăng hoa, chuyển dạng tinh thể) thì trong suốt quá trình *đang* chuyển pha nhiệt độ là không đổi. Nhiệt lượng trao đổi với môi trường khi 1 mol chất chuyển pha được gọi là nhiệt chuyển pha.

Câu hỏi và bài tập

79. Định nghĩa hệ, môi trường, hệ cô lập, hệ kín, hệ hở, hệ đoạn nhiệt. Cho ví dụ.

80. Thế nào là thông số trạng thái, thông số dung độ và cường độ ? Cho ví dụ.

81. Định nghĩa trạng thái cân bằng của một hệ. Khi nào trạng thái cân bằng của một hệ bị biến đổi ? Phân biệt sự biến đổi thuận nghịch và bất thuận nghịch.

82. Hàm trạng thái là gì ? Nội năng U, công W, nhiệt lượng Q, nhiệt đẳng áp Q_p và nhiệt đẳng tích Q_v có phải là những hàm trạng thái không ?

83. Biểu thức toán của nguyên lí I của nhiệt động học ?

84. Thế nào là nhiệt phản ứng đẳng áp, nhiệt phản ứng đẳng tích ? Công thức liên hệ giữa hai đại lượng này ?

85. Định nghĩa phản ứng toả nhiệt, phản ứng thu nhiệt. Qui ước dấu của hiệu ứng nhiệt đối với hai loại phản ứng này như thế nào ? Lấy ví dụ.

86. Định nghĩa nhiệt sinh chuẩn của một chất. Nhiệt sinh chuẩn của C kim cương có bằng số không không ? Tại sao ? Định nghĩa nhiệt cháy chuẩn của một chất. Tại sao nói nhiệt sinh chuẩn của $CO_2(k)$ bằng nhiệt cháy chuẩn của C graphit ? Hãy lấy ví dụ phản ứng mà hiệu ứng nhiệt của phản ứng chính là nhiệt sinh chuẩn của $H_2O(l)$ và cũng là nhiệt cháy chuẩn của $H_2(k)$.

87. Phát biểu định luật Hess và các hệ quả của nó. Lấy ví dụ minh hoạ.

88. Định nghĩa nhiệt dung mol đẳng áp và đẳng tích của một chất. Công thức tính nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của n mol chất nguyên chất từ T_1 đến T_2 ở P = const.

89. Công thức Kirchhoff về ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu ứng nhiệt của phản ứng ?

90. Nhiệt hóa hơi ở nhiệt độ sôi và nhiệt nóng chảy của chất nguyên chất là gì ? Tại sao khi chất nguyên chất nóng chảy hoặc sôi ở P = const thì nhiệt độ không đổi mặc dầu vẫn phải cung cấp nhiệt lượng.

91. Tính công của sự biến đổi đẳng nhiệt thuận nghịch và bất thuận nghịch 42 g khí N_2 ở 300K khi :

- giãn nở từ 5 atm xuống 1 atm ;
- nén từ 1 atm đến 5 atm .

Khí được coi là lí tưởng. So sánh các kết quả thu được và rút ra kết luận .

92. Ở 25°C phản ứng sau :

$$2H_2(k) + O_2(k) = 2H_2O(h)$$

tỏa ra một nhiệt lượng là 483,66 kJ trong điều kiện áp suất riêng phần của mỗi khí trong phản ứng bằng 1 atm và phản ứng thực hiện ở áp suất là hằng số. Nhiệt bay hơi của nước lỏng ở 25°C và 1 atm là 44,01 $kJ.mol^{-1}$:

- tính nhiệt sinh chuẩn của $H_2O(h)$ và $H_2O(l)$ ở 25°C ;
- tính nhiệt lượng tỏa ra khi dùng 6 g H_2 để phản ứng tạo thành $H_2O(l)$.

93. Đốt cháy một lượng xác định $C_2H_5OH(l)$ ở P = const = 1 atm và 273K trong sự có mặt của 22,4 dm^3 oxi tỏa ra 343 kJ :

- tính số mol C_2H_5OH đã dùng, biết rằng sau phản ứng còn lại 5,6 dm^3 oxi ở điều kiện chuẩn (273K và 1atm) ;
- tính nhiệt cháy chuẩn của C_2H_5OH ở 273K .
- ở 273 K nhiệt cháy chuẩn của axit axetic là −874,5 kJ/mol.

Tính ΔH^o_{273} của phản ứng :

$$C_2H_5OH(l) + O_2(k) \rightarrow CH_3COOH(l) + H_2O(l).$$

94. Cho biết phản ứng :

$$CH_3OH(h) + \frac{3}{2} O_2(k) \rightarrow CO_2(k) + 2H_2O(h)$$

và các số liệu sau :

	$CO_2(k)$	$H_2O(h)$	$O_2(k)$	$CH_3OH(h)$
$\Delta H^o_{298.s}$ ($kJ.mol^{-1}$)	-393,51	−241,83	–	− 201,17
$C^o_{p\ 298}$ ($J.K^{-1}mol^{-1}$)	37,129	33,572	29,372	49,371

- Tính ΔH^o_{298} của phản ứng.
- Thiết lập phương trình $\Delta H^o_T = f(T)$ và tính ΔH^o của phản ứng ở 227°C. Thừa nhận rằng C^o_p là không đổi trong khoảng nhiệt độ xét.

95. Tính ΔH^o_{298} và ΔU^o_{298} của phản ứng sau :

$$4C_{gr} + 3H_2(k) + 2O_2(k) = C_4H_6O_4(r).$$

Biết rằng nhiệt cháy $\Delta H^o_{298,C}$ của C_{gr}, $H_2(k)$ và $C_4H_6O_4(r)$ lần lượt là $-393,51$; $-285,84$ và -1487 kJ.mol^{-1}. Coi các khí trong phản ứng là lí tưởng.

96. Phản ứng :

$$C_6H_6 + \frac{15}{2}O_2(k) = 6CO_2(k) + 3H_2O$$

ở 300K có $Q_p - Q_v = 1245$ J.

Hỏi C_6H_6 và H_2O trong phản ứng ở trạng thái lỏng hay hơi ?

97. Tính ΔH^o của phản ứng sau ở 473K :

$$CO(k) + \frac{1}{2}O_2(k) = CO_2(k)$$

cho biết ΔH^o_{298s} của $CO(k)$ và $CO_2(k)$ lần lượt là $-110,52$ và $-393,51$ kJ. mol^{-1} và C^o_p (J.K^{-1}.mol^{-1}) của các chất sau :

$$C^o_p(CO_k) = 26,53 + 7,7.10^{-3}\,T - 1,17.10^{-6}\,T^2$$

$$C^o_p(CO_{2k}) = 26,78 + 42,26.10^{-3}\,T - 14,23.10^{-6}\,T^2$$

$$C^o_p(O_{2k}) = 26,52 + 13,6.10^{-3}\,T - 4,27.10^{-6}\,T^2$$

98. Tính $\Delta H^o_{298,s}$ của $CH_4(k)$, biết rằng năng lượng liên kết H – H trong H_2 là 436 kJ.mol^{-1}, năng lượng liên kết trung bình C – H trong CH_4 là 410 kJ. mol^{-1} và nhiệt nguyên tử hóa ΔH^o_a của C_{gr} là :

$$C_{gr} \rightarrow C(k), \Delta H^o_{298,a} = 718,4 \text{ kJ.mol}^{-1}\ .$$

Các giá trị đều xác định ở điều kiện chuẩn và 25°C.

99. Tính nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của 0,5 mol nước từ -50°C đến 500°C ở P = 1atm. Biết rằng nhiệt nóng chảy của nước ở 273K là $L_{nc} = 6\,004$ J.mol^{-1}, nhiệt bay hơi của nước ở 373K là $L_h = 40\,660$ J.mol^{-1}, $C^o_p(H_2O_r) = 35,56$ J.K^{-1}.mol^{-1}, $C^o_p(H_2,O_l) = 75,3$ J.K^{-1}.mol^{-1} và $C^o_p(H_2O_h) = 30,2 + 10^{-2}T$ (J.K^{-1}.mol^{-1}).

100. Tính sự biến thiên entanpi chuẩn ở 25°C của phản ứng sau :

$$CO(NH_2)_2(r) + H_2O(l) \rightarrow CO_2(k) + 2NH_3(k).$$

Biết rằng trong cùng điều kiện có sự biến thiên entanpi của các phản ứng sau :

$$CO(k) + H_2O(h) \rightarrow CO_2(k) + H_2(k),\ \Delta H^o_1 = -41{,}13\ kJ$$

$$CO(k) + Cl_2(k) \rightarrow COCl_2(k),\ \Delta H^o_2 = -112{,}5\ kJ$$

$$COCl_2(k) + 2NH_3(k) \rightarrow CO(NH_2)_2(r) + HCl(k),\ \Delta H^o_3 = -201{,}0\ kJ.$$

$\Delta H^o_{298,s}(HCl_k) = -92{,}30\ kJ.mol^{-1}$, nhiệt hóa hơi của nước trong cùng điều kiện : $\Delta H^o_4 = 44{,}01\ kJ.mol^{-1}$.

101. Thiết lập chu trình Born – Haber để tính năng lượng mạng lưới ion của $CaCl_2$, biết rằng :

– $\Delta H^o_{298,s}$ của tinh thể $CaCl_2$ là $\Delta H^o_{298,s} = -795\ kJ.mol^{-1}$

– Nhiệt nguyên tử hóa ΔH^o_a của Ca :

$$Ca(r) \rightarrow Ca(k),\ \Delta H^o_a = 192\ kJ.mol^{-1}$$

– Năng lượng ion hóa Ca :

$$Ca(k) - 2e \rightarrow Ca^{2+}(k),\ I_1 + I_2 = 1\,745\ kJ.mol^{-1}$$

– Năng lượng liên kết Cl – Cl trong Cl_2 là 243 $kJ.mol^{-1}$

– Năng lượng kết hợp electron E của Cl :

$$Cl(k) + 1e \rightarrow Cl^-(k),\ E = -364\ kJ.mol^{-1}.$$

Chương V

CHIỀU VÀ GIỚI HẠN TỰ DIỄN BIẾN CỦA CÁC QUÁ TRÌNH

Entropi S

– Nếu trong sự biến đổi thuận nghịch vô cùng nhỏ ở T = const hệ trao đổi với môi trường một nhiệt lượng δQ_{tn}, thì sự biến thiên entropi dS trong quá trình này là :

$$dS = \frac{\delta Q_{tn}}{T} \qquad (5.1)$$

S là hàm trạng thái và đơn vị thường dùng là $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

– Nếu sự biến đổi là bất thuận nghịch thì :

$$dS > \frac{\delta Q_{btn}}{T} \qquad (5.2)$$

Vì entropi là hàm trạng thái, nên khi hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 bằng biến đổi thuận nghịch hay bất thuận nghịch, ta đều có :

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{tn}}{T} \qquad (5.3)$$

Dĩ nhiên $\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{btn}}{T}$

trong đó ΔS– sự biến thiên entropi khi hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 ($\Delta S_{tn} = \Delta S_{btn}$).

Các biểu thức (5.1), (5.2), (5.3) là những dạng của biểu thức toán học của nguyên lí II nhiệt động học. Chúng có dạng tổng quát :

$$dS \geqslant \frac{\delta Q}{T} \qquad (5.1) \text{ và } (5.2)$$

Sự biến thiên entropi trong hệ cô lập

Hệ cô lập có $\delta Q = 0$ nên :

+ Theo (5.1) thì $dS = 0$: Trong hệ cô lập entropi của hệ không đổi nếu xảy ra quá trình thuận nghịch.

+ Theo (5.2) thì $dS > 0$: Trong hệ cô lập, quá trình sẽ tự xảy ra (quá trình bất thuận nghịch) theo chiều tăng entropi của hệ và tăng cho tới khi đạt giá trị lớn nhất thì hệ sẽ đạt tới trạng thái cân bằng :

$$\left.\begin{array}{ll} dS > 0 : & \text{hệ tự diễn biến} \\ dS = 0,\ d^2S < 0 : & \text{hệ ở trạng thái cân bằng} \end{array}\right\} \quad (5.4)$$

Entropi là thước đo độ hỗn độn của hệ

Xét một hệ cô lập gồm hai bình có dung tích bằng nhau ở cùng nhiệt độ. Bình thứ nhất chứa khí N_2, bình thứ hai chứa khí Ar. ÁP suất khí ở hai bình bằng nhau và đều thấp, các khí được coi là lí tưởng. Hai bình được nối với nhau bằng một ống dẫn có khóa. Khi mở khóa hai khí sẽ khuyếch tán vào nhau cho đến khi có sự phân bố đồng đều trong toàn thể tích của hai bình. Sự khuếch tán các khí lí tưởng vào nhau là quá trình đẳng nhiệt nên $Q = 0 \Rightarrow \Delta S > 0$. Rõ ràng rằng độ hỗn độn của trạng thái cuối (hỗn hợp hai khí) đặc trưng bằng S_2 lớn hơn độ hỗn độn của trạng thái đầu (mỗi khí ở mỗi bình riêng biệt) đặc trưng bằng S_1. Vậy trong hệ cô lập quá trình tự xảy ra theo chiều tăng độ hỗn độn của hệ, tức là chiều tăng entropi (chiều $\Delta S > 0$). Quá trình ngược lại : mỗi khí tách khỏi hỗn hợp khí để trở lại trạng thái đầu không thể tự xẩy ra.

Độ hỗn độn của một hệ hay một chất càng lớn khi hệ hay chất đó gồm nhiều hạt và sự chuyển động của các hạt càng mạnh (khi liên kết giữa các hạt càng yếu). Ví dụ :

$$S_{H_2O(r)} < S_{H_2O(l)} < S_{H_2O(h)}$$

$$S_{H_2(k)} < S_{O_2(k)} < S_{O_3(k)}$$

Vậy S là một đại lượng dung độ.

Ý nghĩa thống kê của entropi

Theo Boltzmann thì :

$$S = k \ln\Omega ,$$

k – hằng số Boltzmann, $k = 1{,}38.10^{-23}\text{J.K}^{-1}$; Ω – số trạng thái vi mô ứng với một trạng thái vĩ mô. Ví dụ có một hệ gồm một bình được ngăn đôi và thông nhau, trong bình chứa bốn phân tử khí được đánh số 1, 2, 3 và 4. Do sự phân phối đồng đều các phân tử khí trong bình nên mỗi ngăn sẽ có hai phân tử, tuy nhiên có sáu cách phân bố các phân tử này vào hai ngăn (ta gọi là ngăn A và ngăn B) như sau :

A	1,2	3,4	1,3	2,4	1,4	2,3
B	3,4	1,2	2,4	1,3	2,3	1,4

Vậy một trạng thái vĩ mô (1, 2, 3, 4) ứng với sáu trạng thái vi mô khác nhau khi chúng được phân bố đồng đều vào hai ngăn. Khi tăng số phân tử, số trạng thái vi mô tăng lên rất nhanh và entropi tăng theo, nghĩa là Ω đồng biến với độ hỗn độn.

Sự biến thiên entropi trong quá trình biến đổi trạng thái của chất nguyên chất

Khi chất nguyên chất nóng chảy hoặc sôi ở P = const thì nhiệt độ không biến đổi trong suốt quá trình nóng chảy hoặc sôi. Theo (5.3) ta có :

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad ^{(1)}, \qquad (5.5)$$

ΔH – nhiệt biến đổi trạng thái, nó sẽ là L_{nc} nếu chất nóng chảy và sẽ là L_h nếu chất sôi, kJ.mol^{-1} ; T – nhiệt độ ở đó xảy ra sự biến đổi trạng thái (nóng chảy hoặc sôi), K.

Sự biến thiên entropi trong quá trình giãn nở đẳng nhiệt khí lí tưởng

Xét n mol khí lí tưởng giãn nở từ thể tích V_1 đến thể tích V_2 ở nhiệt độ không đổi. Vì nội năng của khí lí tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nên trong sự biến đổi này có :

$\Delta U = Q_{tn} + W_{btn} = Q_{btn} + W_{btn} = 0$. Từ đó theo (4.5) ta có :

$$\Rightarrow \quad Q_{tn} = -W_{tn} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

Vì T = const nên theo (5.3) ta suy ra :

(1) (5.5) được dùng cả trong trường hợp chuyển dạng tinh thể.

$$\Delta S = \frac{Q_{tn}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \qquad (5.6)$$

(ở T = const, thể tích của n mol khí tỉ lệ nghịch với áp suất của nó nên : $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$).

Sự biến thiên entropi của chất nguyên chất theo nhiệt độ

- Quá trình đẳng áp : Khi đun nóng một chất nguyên chất ở P = const từ nhiệt độ T_1 đến T_2 và trong khoảng nhiệt độ này không có sự chuyển pha thì theo (5.3) ta có :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{tn}}{T} \quad ; \quad \text{ở đây } \delta Q = \delta Q_p = dH.$$

Từ công thức (4.15) ta có thể viết đối với n mol chất :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC_p \frac{dT}{T} \qquad (5.7)$$

Trong khoảng nhiệt độ hẹp nếu C_p được coi là không đổi thì (5.7) trở thành :

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_1}{T_2} \qquad (5.8)$$

- Quá trình đẳng tích : Làm tương tự như đối với quá trình đẳng áp, ta có :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC_v \frac{dT}{T} \qquad (5.9)$$

và khi C_v = const thì :

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (5.10)$$

Entropi tuyệt đối

- Entropi của chất nguyên chất dưới dạng tinh thể hoàn chỉnh ở

không độ tuyệt đối bằng không : $S_{T=0} = 0$. Tiên đề này được gọi là nguyên lí III của nhiệt động học.

– Xuất phát từ tiên đề trên ta có thể tính được entropi tuyệt đối của các chất nguyên chất ở các nhiệt độ khác nhau.

Ví dụ : Tính S của một chất ở nhiệt độ T nào đó, ta hình dung chất đó được đun nóng từ không độ tuyệt đối đến nhiệt độ T xét ở P = const. Khi đó theo công thức (5.7) ta có :

$$\Delta S = S_T - S_{T=0} = S_T = \int_{T=0}^{T} nC_p \frac{dT}{T} . \qquad (5.11)$$

Nếu trong quá trình đun nóng có sự chuyển pha (chẳng hạn nóng chảy, sôi) thì :

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & \Delta S_1 & & \Delta S_2 & & \Delta S_3 & & \Delta S_4 & & \Delta S_5 \\ \mathrm{R} & \longrightarrow & \mathrm{R} & \longrightarrow & \mathrm{L} & \longrightarrow & \mathrm{L} & \longrightarrow & \mathrm{H} & \longrightarrow & \mathrm{H} \\ 0\mathrm{K} & & T_{nc} & & T_{nc} & & T_s & & T_s & & T \end{array}$$

$$\Delta S = S_T - S_{T=0} = S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta \$_5 ,$$

trong đó ΔS_2 – sự biến thiên entropi khi nóng chảy : rắn → lỏng ;

ΔS_4 – sự biến thiên entropi khi sôi : lỏng → hơi.

Nên ΔS_2 và ΔS_4 được tính theo công thức (5.5)

Còn các ΔS khác được tính theo (5.7) ;

$$S_T = \int_{0}^{T_{nc}} nC_{p(r)} \frac{dT}{T} + n\frac{L_{nc}}{T_{nc}} + \int_{T_{nc}}^{T_s} nC_{p(l)} \frac{dT}{T} + n\frac{L_s}{T_s} + \int_{T_s}^{T} nC_{p(h)} \frac{dT}{T} .$$

Giá trị entropi được xác định ở P = 1 atm = const và nhiệt độ T nào đó được gọi là giá trị entropi chuẩn, kí hiệu là S^o_T, thường T = 298 K và được kí hiệu S^o_{298} .

Sự biến thiên entropi trong phản ứng hóa học

– Khi phản ứng thực hiện ở áp suất P và nhiệt độ T đều không đổi thì sự biến thiên entropi ΔS của phản ứng được tính bằng :

$$\Delta S = \sum S \text{ (sp)} - \sum S \text{ (tg)}$$

Nếu ở điều kiện chuẩn và 25°C thì :

$$\Delta S^o_{298} = \sum S^o_{298} \text{ (sp)} - \sum S^o_{298} \text{ (tg)}$$

– Vì S của chất khí lớn hơn nhiều so với chất rắn và lỏng, nên nếu số mol *khí* ở vế 2 của phản ứng lớn hơn số mol *khí* ở vế 1 thì

$\Delta S > 0$ và ngược lại. Còn trong trường hợp số mol khí ở hai vế bằng nhau hoặc phản ứng không có chất khí thì ΔS có giá trị nhỏ.

Ví dụ : $SO_2\ (k) + \frac{1}{2} O_2\ (k) = SO_3\ (k)$.

$$\Delta S^o_{298} = S^o_{298}\ (SO_3) - \left[S^o_{298}\ (SO_2) + \frac{1}{2} S^o_{298}\ (O_2) \right] = -94{,}81\ J.K^{-1} < 0$$

$\Delta S < 0$ vì $\Delta n = 1 - (1 + 0{,}5) = -0{,}5 < 0$ nghĩa là số mol khí ở vế 2 ít hơn vế 1.

$$C_{gr} + O_2\ (k) = CO_2\ (k)$$

$$\Delta S^o_{298} = S^o_{298}\ (CO_2) - \left[S^o_{298}\ (C_{gr}) + S^o_{298}\ (O_2) \right] = 2{,}92\ J.K^{-1}$$

ΔS khác không rất ít vì $\Delta n = 0$.

Thế nhiệt động

Trong hóa học thường không gặp hệ cô lập, mà thường gặp hệ đẳng nhiệt – đẳng áp hoặc đẳng nhiệt – đẳng tích. Để có thể dùng tiêu chuẩn entropi để xét các quá trình, ta gộp hệ nghiên cứu với môi trường thành hệ cô lập :

$$\Delta S_{\text{cô lập}} = \Delta S + \Delta S_{mt}\ ,$$

ΔS – sự biến thiên entropi của hệ ; ΔS_{mt} – sự biến thiên entropi của môi trường.

Theo (5.4) tiêu chuẩn tự diễn biến là :

$$\left.\begin{array}{r} \Delta S + \Delta S_{mt} > 0 \end{array}\right\} \quad (5.12)$$

và hệ ở trạng thái cân bằng khi $\Delta S + \Delta S_{mt} = 0$

Để thuận tiện, người ta dùng hàm trạng thái khác thay cho tổng số $\Delta S + \Delta S_{mt}$. Hàm trạng thái mới đó được gọi là *thế nhiệt động.*

Thế đẳng áp G

Xét một hệ xảy ra sự biến đổi ở P và T đều không đổi, trong quá trình này môi trường nhận của hệ một nhiệt lượng ΔH_{mt} do hệ tỏa ra, nghĩa là $\Delta H_{mt} = -\Delta H_{hệ} = -\Delta H$. Theo (5.5) ta có :

$$\Delta S_{mt} = \frac{\Delta H_{mt}}{T} = -\frac{\Delta H}{T}\ .$$

Thay vào công thức (5.12) ta có tiêu chuẩn tự diễn biến của hệ :

$$\left.\begin{aligned} \Delta S - \frac{\Delta H}{T} > 0 \Rightarrow \Delta H - T\Delta S < 0 \\ \text{và hệ ở trạng thái cân bằng khi : } \Delta H - T\Delta S = 0 \end{aligned}\right\} \quad (5.13)$$

Vì T = const nên $T\Delta S = \Delta(TS)$ từ đó :

$$\Delta H - T\Delta S = \Delta(H - TS).$$

H và S là những hàm trạng thái, T là thông số trạng thái, nên $(H - TS)$ cũng là hàm trạng thái. Người ta đặt :

$$G = H - TS. \quad (5.14)$$

G được gọi là thế nhiệt động đẳng nhiệt đẳng áp, nhưng thường được gọi tắt là *thế đẳng áp* (hoặc năng lượng Gibbs hoặc entanpi tự do).

Từ (5.13) và (5.14) thì ở P và T không đổi quá trình xảy ra theo chiều có :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (5.15)$$

và đạt tới trạng thái cân bằng khi $\Delta G = 0$

Thế đẳng tích A

Nếu hệ biến đổi ở T và V không đổi, nhiệt đẳng tích mà môi trường nhận của các hệ là ΔU_{mt} thì :

$$\Delta S_{mt} = -\frac{\Delta U}{T}.$$

Lí luận tương tự như đối với trường hợp đẳng nhiệt đẳng áp ta có :

Ở nhiệt độ, thể tích không đổi quá trình xảy ra theo chiều :

$$\left.\begin{aligned} \Delta A = \Delta U - T\Delta S < 0 \\ \text{và đạt tới trạng thái cân bằng khi } \Delta A = 0 \\ \text{trong đó } \quad A = U - TS \end{aligned}\right\} \quad (5.16)$$

Hàm A được gọi là thế đẳng nhiệt đẳng tích, gọi tắt là *thế đẳng tích* (hoặc năng lượng Helmholtz).

Vì $H = U + PV$, xem (4.10), nên so sánh (5.14) với (5.16) sẽ được :

$$G = A + PV. \quad (5.17)$$

Ý nghĩa vật lí của ΔG

$$G = H - TS \quad \text{(theo (5.14))}$$

$$G = U + PV - TS \qquad \text{(theo (4.10))}$$

$$\Rightarrow \quad dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = \delta W + \delta Q + PdV + VdP - TdS - SdT \text{ (theo (4.7).}$$

Giả sử ngoài công giãn nở hệ còn thực hiện *công hữu ích* δW [1] thì : $\delta W = -PdV + \delta W'$ (về công giãn nở xem (4.3)).

Từ đó $dG = \delta W' - PdV + \delta Q + PdV + VdP - TdS - SdT$.

Giản ước PdV và thay δQ nhờ (5.1) và (5.2) ($\delta Q \leqslant TdS$) :

$$dG \leqslant \delta W' + TdS + VdP - T\,dS - SdT$$

$$\Rightarrow \quad dG \leqslant \delta W' + VdP - S\,dT, \qquad (5.18)$$

dấu bằng ứng với quá trình thuận nghịch và công là lớn nhất :

$$dG = \delta W'_{max} + VdP - SdT.$$

Đối với quá trình đẳng nhiệt đẳng áp thì $dT = 0$ và $dP = 0$, nên :

$$\left.\begin{aligned} dG_{T,P} &= \delta W'_{max} \\ \Rightarrow \quad \Delta G_{T,P} &= W'_{max} \end{aligned}\right\} \qquad (5.19)$$

Như vậy ΔG biểu thị công hữu ích của quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt đẳng áp.

Ý nghĩa vật lí của ΔA

$$A = U - TS \qquad \text{(theo (5.16))}$$

Làm tương tự như đối với hàm G ta được :

$$dA \leqslant \delta W' - PdV - SdT \qquad (5.20)$$

$$dA = \delta W'_{max} - PdV - SdT.$$

Đối với quá trình đẳng nhiệt, đẳng tích :

$$\left.\begin{aligned} dA_{T,V} &= \delta W'_{max} \\ \Rightarrow \quad \Delta A_{T,V} &= W'_{max} \end{aligned}\right\} \qquad (5.21)$$

Vì phản ứng đi theo chiều ΔG *hoặc* $\Delta A < 0$ nên theo (5.19) và (5.21) có thể nói rằng : chỉ những phản ứng mà sự biến thiên ΔG hoặc ΔA thực hiện một công có ích mới có thể tự xảy ra. ΔG được dùng nhiều hơn ΔA vì phản ứng thường xảy ra ở P = const.

(1) Ví dụ, công điện, công hóa, v.v.

Thế đẳng áp chuẩn tạo thành của một chất $\Delta G^o_{T,s}$

– Là sự biến thiên thế đẳng áp của phản ứng tạo thành một mol chất đó từ các đơn chất bền với điều kiện là các chất tham gia phản ứng và sản phẩm phản ứng phải là các chất nguyên chất ở *1* atm và giữ P, T không đổi, thường thì $T = 298K$ và được kí hiệu là $\Delta G^o_{298,s}$.

Ví dụ : $\Delta G^o_{298,s}\,(NH_{3_k}) = -16{,}63\ kJ.mol^{-1}$ là ứng với sự biến thiên thế đẳng áp của phản ứng sau ở 25°C :

$$\frac{1}{2}N_2(k) + \frac{3}{2}H_2(k) \rightarrow NH_3(k)$$

với điều kiện $p_{N_2} = p_{H_2} = p_{NH_3} = 1atm$ và phải giữ nhiệt độ và áp suất trong quá trình phản ứng là không đổi.

– Từ định nghĩa trên suy ra rằng thế đẳng áp chuẩn tạo thành của các đơn chất bền bằng không.

Tính ΔG^o_{298} **của phản ứng từ** $\Delta G^o_{298,s}$ **và từ** $\Delta H^o_{298} - T\Delta S^o_{298}$

– ΔG là hàm trạng thái nên ΔG (phản ứng thuận) = $-\Delta G$ (phản ứng nghịch).

– Thường trong sách sổ tay có các giá trị $\Delta G^o_{298.s}$ nên ΔG^o_{298} của phản ứng có thể tính theo công thức :

$$\Delta G^o_{298} = \sum \Delta G^o_{298.s}(sp) - \sum \Delta G^o_{298.s}(tg). \qquad (5.22)$$

ΔG^o_{298} được gọi là sự biến thiên thế đẳng áp chuẩn của phản ứng ở 25°C.

– Theo (5.15) thì ΔG^o_{298} có thể được tính từ ΔH^o_{298} và ΔS^o_{298} :

$$\Delta G^o_{298} = \Delta H^o_{298} - 298\Delta S^o_{298}$$

hay ở nhiệt độ $T_{\text{bất kỳ}} = \text{const}$:

$$\Delta G^o_T = \Delta H^o_T - T\Delta S^o_T .$$

ΔG là đại lượng dung độ nên ứng với phản ứng có các hệ số nhất định.

Ví dụ : $SO_2(k) + \frac{1}{2}O_2(k) = SO_3(k)$; $\Delta G^o_{298} = -70$ kJ.

Còn phản ứng :

$$2SO_2(k) + O_2(k) = 2SO_3(k)\ ;\ \Delta G^o_{298} = -70 \times 2 = -140\ kJ.$$

Sự phụ thuộc của thế ΔG vào nhiệt độ

Nếu hệ biến đổi thuận nghịch và công duy nhất được thực hiện là công giãn nở (nghĩa là hệ không thực hiện công hữu ích) thì theo (5.18) ta có :

$$dG = VdP - SdT \qquad (5.23)$$

Khi P = const, từ (5.23) ta nhận được :

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S \\ \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P &= -\Delta S \end{aligned}\right\} \qquad (5.24)$$

Thay vào công thức (5.15) ta có :

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P \qquad (5.25)$$

$$\Rightarrow \quad T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p - \Delta G = -\Delta H.$$

Chia hai vế cho T^2 :

$$\frac{T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P - \Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}.$$

Vế trái của phương trình này bằng $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P$ [1]. Vậy :

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \qquad (5.26)$$

(5.25) và (5.26) là những dạng khác nhau của phương trình Gibbs–Helmholtz.

Thông thường ta biết giá trị ΔG^o_{298} và $\Delta H^o_T = f(T)$ theo công thức (4.17)'. Thay chúng vào (5.26) rồi lấy tích phân ta sẽ được phương trình

(1) Nó có dạng $\left(\frac{u}{v}\right)' = \frac{vu' - uv'}{v^2}$ trong đó $u = \Delta G$, $v = T$.

$\Delta G^o_T = f(T)$:

$$\int_{298}^{T} \mathrm{d}\left(\frac{\Delta G^o}{T}\right) = -\int_{298}^{T} \frac{\Delta H^o_T}{T^2}\,\mathrm{d}T$$

$$\frac{\Delta G^o_T}{T} - \frac{\Delta G^o_{298}}{298} = -\int_{298}^{T} \frac{\Delta H^o_T}{T^2}\,\mathrm{d}T \,. \qquad (5.26)'$$

Ảnh hưởng của áp suất đến ΔG

Theo (5.23) khi T = const :

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{\mathrm{T}} &= V \\ \int_1^2 \mathrm{d}G &= \int_{P_1}^{P_2} V\,\mathrm{d}P \end{aligned}\right\} \qquad (5.27)$$

$$\Rightarrow \qquad G_{TP_2} - G_{TP_1} = \int_{P_1}^{P_2} V\,\mathrm{d}P \,.$$

Đối với chất rắn và lỏng có thể coi V = const khi áp suất biến đổi (trừ miền áp suất lớn) nên :

$$G_{TP_2} = G_{TP_1} + V\,(P_2 - P_1).$$

Đối với chất khí, nếu nó được coi là khí lí tưởng thì khi xét 1 mol khí ta có :

$$V = \frac{RT}{P} \,.$$

Thay vào (5.27) rồi lấy tích phân ta được :

$$G_{TP_2} = G_{TP_1} + RT \ln \frac{P_2}{P_1} \,. \qquad (5.28)$$ (1)

Nếu áp suất ban đầu P_1 = 1atm, nghĩa là ứng với điều kiện chuẩn, thì $G_{TP_1} = G^{\mathrm{o}}{}_{\mathrm{T}}$ và (5.28) trở thành :

$$G_{\mathrm{T}} = G^o_T + RT\ln P \qquad (5.29)$$ (1)

(1) Đối với n mol khí phải nhận với n lần.

theo (5.29) thì ở T = 298K = const nếu nén 1 mol khí lí tưởng từ 1atm lên 2 atm thì sự biến thiên ΔG sẽ bằng :

$$G_{298_{2atm}} - G^{o}_{298} = 8{,}341 \times 298 \ln 2$$

$$\Delta G = 1717{,}3 \text{ J.mol}^{-1} > 0.$$

$\Delta G > 0$ nghĩa là quá trình nén khí không tự xảy ra.

Quá trình ngược lại : sự giãn nở khí từ 2 atm xuống 1 atm ở T = 298K = const có :

$\Delta G' = -\Delta G = -1717{,}3 \text{ J.mol}^{-1} < 0$ nghĩa là quá trình tự xảy ra.

Một số trường hợp khi tính toán có thể dùng công thức (5.28) hoặc (5.29), nhưng nếu dùng (5.29) phải đổi áp suất P ra đơn vị atmơtphe, còn nếu dùng (5.28) chỉ cần P_1 và P_2 cùng đơn vị áp suất.

Thế hóa μ_i

Ở trên ta mới xét sự phụ thuộc của G vào T và P, chưa xét sự phụ thuộc của G vào sự biến đổi thành phần của hệ, như khi phản ứng lượng chất tham gia giảm, còn lượng chất tạo thành tăng hoặc sự chuyển chất từ pha này sang pha khác.

Xét hệ gồm i chất 1, 2, 3, ..., i với số mol tương ứng là n_1, n_2, n_3,..., n_i. Thế nhiệt động G không những phụ thuộc vào T, P mà còn phụ thuộc vào n_1, n_2, n_3,...,n_i :

$$G = G(P, T, n_1, n_2, n_3, ..., n_i)$$

$$\Rightarrow \quad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_{j\neq 1}} dn_1 +$$

$$+ \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_{j\neq 2}} dn_2 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_3}\right)_{T,P,n_{j\neq 3}} dn_3 + \ ... + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} dn_i \quad (5.30)$$

Chỉ số N chỉ rằng n_1, n_2, n_3, ..., n_i là không đổi, chỉ số $n_{j \neq i}$ chỉ rằng chỉ có n_i là biến đổi.

So sánh (5.30) với (5.18) và đặt :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \overline{G}_i = \mu_i \quad , \qquad (5.31)$$

ta có :

$$dG \leqslant V dP - S dT + \sum \mu_i \, dn_i. \qquad (5.32)$$

Vậy $$\sum \mu_i \, dn_i = \delta W' \, . \qquad (5.33)$$

nghĩa là $\mu_i \, dn_i$ là một dạng công hữu ích được gọi là *công hóa*, trong đó μ_i là *đại lượng cường độ* còn dn_i là *đại lượng dung độ*.

μ_i được gọi là *thế hóa* của chất i, nó là thế đẳng áp mol riêng phần của i trong hỗn hợp $(\overline{G}_i)$.

μ_i là độ tăng khả năng sinh công hữu ích của hệ khi thêm một lượng vô cùng nhỏ i vào hệ trong điều kiện P, T và số mol của các chất khác là không đổi. μ_i được tính cho một mol chất.

Vài tính chất quan trọng của thế hóa

– Nếu hệ chỉ gồm một chất thì theo (5.31), thế hóa chính là thế đẳng áp của một mol chất và theo (5.27) có thể viết :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V \, .$$

Từ đó tìm được phương trình tương tự (5.29) đối với 1 mol khí :

$$\mu_T = \mu_T^o + RT \ln P. \qquad (5.34)$$

trong đó μ_T^o – thế hóa chuẩn của 1 mol khí lí tưởng ở nhiệt độ T, nghĩa là khí ở áp suất 1 atm. Đơn vị của P trong (5.34) là atm.

– Nếu hệ là một hỗn hợp khí lí tưởng có áp suất tổng cộng P, thì áp suất riêng phần của khí i trong hỗn hợp theo (4.2) là :

$$P_i = N_i P.$$

Thay vào (5.34) ta có thế hóa của khí i trong hỗn hợp :

$$\mu_{i_T} = \mu_{i_T}^o + RT \ln (N_i P) =$$

$$= \mu_{i_T}^o + RT \ln P + RT \ln N_i$$

$$= \mu_{i_{T,P}}^o + RT \ln N_i \qquad (5.35)$$

trong đó $\mu_{i_{T,P}}^o = \mu_{i_T}^o + RT \ln P.$

– Từ (5.32) ta thấy rằng tiêu chuẩn tự diễn biến và giới hạn của quá trình hóa học và chuyển pha ở P, T không đổi là :

$$\sum \mu_i \, dn_i \leqslant 0. \qquad (5.36)$$

Đối với phản ứng hóa học :

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

thì : $$\Delta G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$$

$$\Rightarrow \quad \Delta G = \sum \mu_i(\text{sp}) - \sum \mu_i(\text{tg}) \quad , \qquad (5.37)$$

và ở điều kiện chuẩn :

$$\Delta G^\circ = \sum \mu_i^o(\text{sp}) - \sum \mu_i^o(\text{tg}). \qquad (5.37)'$$

Vậy trong điều kiện đẳng nhiệt đẳng áp :

Nếu $\sum \mu_i(\text{tg}) > \sum \mu_i(\text{sp})$: phản ứng tự diễn biến (từ trái sang phải) Nếu $\sum \mu_i(\text{tg}) = \sum \mu_i(\text{sp})$: phản ứng ở trạng thái cân bằng.

Vậy thế hóa cũng là tiêu chuẩn xác định chiều và giới hạn của các quá trình hóa học và chuyển pha.

Câu hỏi và bài tập

102. Viết biểu thức toán học của nguyên lí II nhiệt động học. Tiêu chuẩn tự diễn biến của một quá trình trong hệ cô lập là gì ? Khi nào thì hệ đạt tới trạng thái cân bằng ?

103. Tại sao entropi của một chất ở trạng thái khí bao giờ cũng lớn hơn ở trạng thái lỏng và lớn hơn nhiều khi nó ở trạng thái rắn ?

104. Phát biểu nguyên lí III nhiệt động học. Ứng dụng của nguyên lí này là gì ?

105. Thế nào là entropi chuẩn của một chất ở 25°C ?

106. Tiêu chuẩn tự diễn biến và giới hạn của quá trình xảy ra ở nhiệt độ và áp suất không đổi là gì ? Ý nghĩa vật lí của ΔG ?

107. Thế đẳng áp chuẩn tạo thành của một chất là gì ?

108. Thế hóa của một chất là gì ? Quan hệ giữa ΔG và thế hóa của các chất trong phản ứng như thế nào ? Tại sao nới thế hóa cũng là tiêu chuẩn xác định chiều và giới hạn của phản ứng hóa học ?

109. Tính sự biến thiên entropi của quá trình đun nóng 0,5 mol nước từ – 50°C đến 500°C ở P = 1atm. Biết rằng nhiệt nóng chảy của nước ở 273K = 6 004 $J.mol^{-1}$, nhiệt bay hơi của nước ở 373K = 40 660 $J.mol^{-1}$. Nhiệt dung mol đẳng áp C_p^o của nước đá và nước lỏng lần lượt bằng 35,56 và 75,3 $J.K^{-1}.mol^{-1}$, C_p^o của hơi nước là $(30,2 + 10^{-2}\,T)$ $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

110. Tính sự biến thiên entropi khi trộn lẫn 200 g nước ở 15°C với

400 g nước ở 60°C. Biết rằng hệ là cô lập và nhiệt dung mol của nước lỏng là 75,3 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

111. Tính sự biến thiên entropi và ΔG của sự hình thành 1mol hỗn hợp khí lí tưởng gồm 20% N_2, 50% H_2 và 30% NH_3 theo thể tích. Biết rằng hỗn hợp khí được hình thành do sự khuếch tán ba khí vào nhau bằng cách nối ba bình đựng ba khí thông với nhau. Nhiệt độ và áp suất của các khí lúc đầu đều ở điều kiện chuẩn (273K và 1atm).

112. Trong các phản ứng sau, những phản ứng nào có $\Delta S > 0$, $\Delta S < 0$ và ΔS khác không ít :

$$C(r) + CO_2(k) \rightarrow 2CO(k)$$

$$CO(k) + \frac{1}{2}O_2(k) \rightarrow CO_2(k)$$

$$H_2(k) + Cl_2(k) \rightarrow 2HCl(k)$$

$$S(r) + O_2(k) \rightarrow SO_2(k)$$

113. Cho biết phản ứng :

$$C_2H_4(k) + H_2O(h) \rightleftarrows C_2H_5OH(h)$$

và các số liệu sau :

	$C_2H_5OH(h)$	$C_2H_4(k)$	$H_2O(h)$
$\Delta G^o_{298,s}(kJ.mol^{-1})$	−168,6	68,12	−228,59
$S^o_{298}(J.K^{-1}.mol^{-1})$	282,0	219,45	188,72

– Hỏi điều kiện chuẩn của phản ứng này là điều kiện như thế nào ?

– Ở điều kiện chuẩn và 25°C phản ứng đi theo chiều nào ?

– Tính ΔH^o_{298} của phản ứng. Phản ứng tỏa nhiệt hay thu nhiệt ?

114. Có phản ứng thực hiện ở V = const :

$$NH_4COONH_2(r) \rightleftarrows CO_2(k) + 2NH_3(k)$$

và các số liệu sau ở 27°C :

	$NH_4COONH_2(r)$	$CO_2(k)$	$NH_3(k)$
$\Delta H^o_s(kJ.mol^{-1})$	−645,2	−393,5	−46,20
$\Delta G^o_s\ (kJ.mol^{-1})$	−458,0	−394,4	−16,64

– Hỏi ở điều kiện chuẩn và 27°C phản ứng đi theo chiều nào ?

– Nếu coi nhiệt phản ứng và ΔS^o là không đổi đối với T thì bắt đầu nhiệt độ nào phản ứng ở điều kiện chuẩn đi theo chiều ngược với chiều ở 27°C.

115. Cho biết phản ứng :

$$\frac{1}{2}\,N_2(k) + \frac{3}{2}\,H_2(k) \leftrightarrows NH_3(k),\ \Delta H^o_{298} = -46181{,}7\ J.$$

$$\Delta S^o_{298} = -99{,}15\ J.K^{-1}$$

và các số liệu sau :

$$C^o_p(N_2) = 27{,}86 + 4{,}26.10^{-3}T\ (J.K^{-1}.mol^{-1})$$

$$C^o_p(H_2) = 27{,}28 + 3{,}26.10^{-3}\,T + 0{,}50.10^5\,T^{-2}\ (J.K^{-1}.mol^{-1})$$

$$C^o_p(NH_3) = 29{,}80 + 25{,}48.10^{-3}\,T - 1{,}67.10^5\,T^{-2}\ (J.K^{-1}.mol^{-1})$$

– Tính ΔG^o_{298} của phản ứng.

– Thiết lập các phương trình sau :

$$\Delta H^o_T = f(T)$$

$$\Delta S^o_T = f(T)$$

$$\Delta G^o_T = f(T)$$

– Tính ΔG^o ở 400K.

Chương VI

CÂN BẰNG HÓA HỌC

Phản ứng thuận nghịch

Là phản ứng xảy ra hai chiều ngược nhau trong cùng một điều kiện. Ví dụ :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O.$$

Chú ý rằng khái niệm thuận nghịch hóa học không đồng nhất với khái niệm thuận nghịch nhiệt động học (xem chương IV).

Loại phản ứng chỉ xảy ra theo một chiều xác định được gọi là phản ứng một chiều. Ví dụ :

$$2KClO_3(r) \xrightarrow[MnO_2]{t^o} 2\ KCl(r) + 3\ O_2(k).$$

Cân bằng hóa học

Trong phản ứng thuận nghịch các chất tham gia phản ứng tác dụng với nhau tạo thành các sản phẩm phản ứng, đồng thời các sản phẩm cũng tác dụng với nhau tạo lại các chất đầu. Khi nào lượng các chất phản ứng mất đi theo phản ứng thuận bằng lượng của chúng được tạo thành theo phản ứng nghịch thì ta nói rằng phản ứng đã đạt tới trạng thái *cân bằng hóa học*. Lúc này thành phần các chất trong phản ứng không biến đổi nữa.

Đây là *cân bằng động* vì phản ứng thuận và phản ứng nghịch vẫn xảy ra nhưng với vận tốc bằng nhau.

Phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff. Hằng số cân bằng K_p

Xét phản ứng trong hệ khí lí tưởng :

$$a\ A + b\ B \rightleftarrows c\ C + d\ D$$

được thực hiện ở nhiệt độ không đổi.

Áp dụng công thức (5.37) :

$$\Delta G_T = (c\,\mu_C + d\,\mu_D) - (a\,\mu_A + b\,\mu_B).$$

Theo (5.34) ta lại có :

$$\mu = \mu_o + RT\ \ln P$$

$$\Rightarrow \qquad c\,\mu_C = c\,\mu_C^o + cRT\ln P_C = c\,\mu_C^o + RT\ \ln P_C^c.$$

Tính tương tự cho $d\mu_D$, $a\mu_A$ và $b\mu_B$ và thay vào công thức ΔG_T ở trên ta có :

$$\Delta G_T = (c\,\mu_C^o + d\,\mu_D^o) - (a\,\mu_A^o + b\,\mu_B^o) + RT\ln\left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}\right).$$

So sánh với (5.37)' thì :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^o + RT\ln\left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}\right) \quad , \qquad (6.1)$$

trong đó P_A, P_B, P_C và P_D – *áp suất riêng phần lúc ban đầu* của khí A, B, C và D trong phản ứng ở nhiệt độ T xét ; a,b,c và d – các hệ số của các chất A, B, C và D trong phản ứng.

Theo (5.15), khi cân bằng có $\Delta G = 0$ nên (6.1) trở thành :

$$\Delta G_T^o = -RT\ln\left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}\right)_{cb} \quad , \qquad (6.2)$$

trong đó P_C, P_D, P_A và P_B – áp suất riêng phần của C, D, A và B lúc phản ứng *ở trạng thái cân bằng* (khác trong công thức (6.1)).

Ở trạng thái cân bằng thành phần các chất trong phản ứng không biến đổi nữa, nên ta đặt :

$$\left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}\right)_{cb} = K_p = \text{const} \ . \qquad (6.3)$$

Vì μ_i^o chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nên ΔG_T^o và K_p cũng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Vậy K_p đặc trưng cho phản ứng nghiên cứu ở T nhất định và được gọi là *hằng số cân bằng* của phản ứng đã cho. Công thức (6.3) được gọi là *phương trình hằng số cân bằng*.

Thay (6.3) vào (6.2) ta được

$$\Delta G_T^o = -RT\ \ln K_p \ . \qquad (6.4)$$

Thay (6.4) vào (6.1) và đặt :

$$\left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}\right)_{bđ} = \pi_p \quad , \tag{6.5}$$

ta có :

$$\Delta G_T = RT \ln\frac{\pi_p}{K_p} \quad . \tag{6.6}$$

Trong (6.4) và (6.6), $R = 8{,}314$ J.K^{-1}mol^{-1} còn ΔG, ΔG^o được tính bằng J. Phương trình tính π_p giống hệt phương trình tính K_p, nhưng khi tính π_p phải lấy áp suất các chất lúc ban đầu. Các phương trình (6.1), (6.2), (6.4) và (6.6) là những dạng của *phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff*.

Chú ý rằng áp suất riêng phần của các chất trong công thức (6.3) và (6.5) đều được dùng đơn vị là *atmotphe*.

Quan hệ giữa K_p và các hằng số cân bằng K_c, K_n và K_N

– Gọi V là thể tích tổng cộng của các khí trong phản ứng và P_i là áp suất riêng phần của khí i trong phản ứng thì theo (4.1) ta có : $P_iV = n_iRT \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} RT.$

Nếu đơn vị của V là lít thì :

$$P_i = C_iRT \quad \text{với } C_i = \frac{n_i}{V} ;$$

C_i – nồng độ mol.l^{-1} của khí i trong phản ứng.

Thay công thức của P_i được tính khi phản ứng ở trạng thái cân bằng vào (6.3) và đặt :

$$\left(\frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}\right)_{cb} = K_c \tag{6.7}$$

ta có :

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \tag{6.8}$$

Các C_i trong (6.7) đều lấy ở trạng thái cân bằng (tính bằng *mol.l*$^{-1}$). Trong (6.8) $R = 0{,}082$ atm.l.K^{-1}.mol^{-1}.

Theo (6.8) đối với một phản ứng xác định K_c giống K_p là chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

– Một cách tương tự nếu thay $P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P$ vào (6.3) thì :

$$K_p = K_n \left(\frac{P}{\sum n_i} \right)^{\Delta n}_{cb} \qquad (6.9)$$

với

$$K_n = \left(\frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \right)_{cb} , \qquad (6.10)$$

n_i – số mol khí i ở trạng thái cân bằng ; $\sum n_i$ – tổng số mol khí có mặt trong hệ phản ứng khi cân bằng (bao gồm cả khí không tham gia vào phản ứng : "khí trơ") ; P – áp suất tổng cộng của hệ phản ứng khi cân bằng ; P_i – áp suất của khí i khi cân bằng, atm.

Vì K_p chỉ phụ thuộc nhiệt độ, nên đối với phản ứng cho sẵn, K_n ngoài sự phụ thuộc vào nhiệt độ còn phụ thuộc vào áp suất chung của hệ và tổng số mol khí của hệ khi cân bằng.

– Theo (4.2) $P_i = N_i P$ và thay vào (6.3) ta được :

$$K_p = K_N \cdot P_{cb}^{\Delta n} \qquad (6.11)$$

với

$$K_N = \left(\frac{N_C^c \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b} \right)_{cb} \qquad (6.12)$$

N_i – nồng độ phần mol của khí i trong phản ứng khi cân bằng :

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \qquad \text{(xem (4.2))}$$

Theo (6.11) thì K_N của phản ứng nghiên cứu phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất chung của hệ phản ứng khi cân bằng, khi $P_{cb} = 1$ atm thì $K_p = K_N$.

Khi $\Delta n = 0$ (khi số mol khí ở vế 2 bằng số mol khí ở vế 1 của phản ứng) thì

$$K_p = K_c = K_n = K_N.$$

Chú ý rằng các hằng số cân bằng K đều gắn với phương trình phản ứng xác định. Ví dụ :

$$SO_2(k) + \frac{1}{2}O_2(k) \leftrightarrows SO_3(k)$$

có :

$$K_p = \left(\frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}\right)_{cb}$$

và $$2SO_2(k) + O_2(k) \leftrightarrows 2\,SO_3(k)$$

có : $$K'_p = \left(\frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 \cdot P_{O_2}}\right)_{cb} = K_p^2$$

nếu K_p được xác định ở cùng nhiệt độ với K_p'.

Nếu phản ứng được viết ngược lại, ví dụ :

$$SO_3(k) \rightleftarrows SO_2(k) + \frac{1}{2}\,O_2(k)$$

thì :

$K_p'' = \dfrac{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{SO_3}} = \dfrac{1}{K_p}$ ở cùng nhiệt độ, nghĩa là trong phương trình hằng số cân bằng áp suất riêng phần (hoặc nồng độ, v.v.) của các chất ở vế phải phương trình phản ứng được đặt ở tử số, còn của các chất ở vế trái của phương trình được đặt ở mẫu số.

Hằng số cân bằng của phản ứng có chất rắn hoặc lỏng tham gia

Xét phản ứng :

$$Fe_2O_3(r) + 3\,CO(k) \rightleftarrows 2Fe(r) + 3CO_2(k).$$

Nếu chất rắn không tạo dung dịch rắn với các chất trong phản ứng thì thế hóa của nó bằng thế hóa ở trạng thái chuẩn :

$$\mu_{Fe_2O_3(r)} = \mu^o_{Fe_2O_3(r)}$$

$$\mu_{Fe(r)} = \mu^o_{Fe(r)}.$$

Thiết lập phương trình tính ΔG_T tương tự như (6.1) ta có :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^o + RT \ln\left(\frac{P_{CO_2}^3}{P_{CO}^3}\right).$$

Khi cân bằng $\Delta G_T = 0$ và :

$$\Delta G^o = -RT \ln\left(\frac{P^3_{CO_2}}{P^3_{CO}}\right)_{cb}$$

với

$$K_p = \left(\frac{P^3_{CO_2}}{P^3_{CO}}\right)_{cb}$$

nghĩa là *chất rắn không có mặt trong phương trình tính hằng số cân bằng* nếu nó không tạo dung dịch rắn với chất trong phản ứng.

Lý luận tương tự cho chất lỏng có mặt trong phản ứng với điều kiện chất lỏng này không tan lẫn với chất trong phản ứng.

Ví dụ :

$$Hg(l) + \frac{1}{2} O_2(k) \rightleftarrows HgO(r)$$

$$K_p = \left(\frac{1}{P^{1/2}_{O_2}}\right)_{cb}$$

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến K_p

Theo (5.26) :

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G^o}{T}\right)_{P^o} = -\frac{\Delta H^o_T}{T^2}$$

Thay (6.4) vào ta được :

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_{P^o} = \frac{\Delta H^o_T}{RT^2} \qquad (6.13)$$

(6.13) là *phương trình đẳng áp Van't Hoff*. Theo (6.13) :

– Nếu $\Delta H^o_T > 0$ (phản ứng thu nhiệt) thì khi nhiệt độ tăng K_p sẽ tăng, nghĩa là lượng sản phẩm phản ứng sẽ tăng và lượng các chất tham gia phản ứng sẽ giảm. Điều này có nghĩa là khi tăng nhiệt độ cân bằng phản ứng sẽ bị chuyển dịch từ trái sang phải.

– Nếu $\Delta H^o_T < 0$ (phản ứng tỏa nhiệt) thì khi nhiệt độ tăng K_p sẽ giảm (ngược với trường hợp trên).

Trong khoảng hẹp của T có thể coi ΔH^o = const thì (6.13) trở thành :

$$\int_{T_1}^{T_2} \mathrm{d}\ln K_p = \frac{\Delta H^o}{R}\int_{T_1}^{T_2}\frac{\mathrm{d}T}{T^2}$$

$$\Rightarrow \quad \ln\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H^o}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \qquad (6.14)$$

Trong (6.13) và (6.14) đơn vị của ΔH^o nếu là jun thì hằng số R = 8,314 J, $K^{-1}.mol^{-1}$, còn T là nhiệt độ K.

Ảnh hưởng của áp suất đến cân bằng hóa học

Theo (6.11) :

$$K_p = K_N P_{ch}^{\Delta n}$$

Vì áp suất không ảnh hưởng đến K_p nên :

– Nếu $\Delta n > 0$: khi tăng P thì K_N giảm, nghĩa là cân bằng bị chuyển dịch từ phải sang trái của phương trình phản ứng.

– Nếu $\Delta n < 0$: khi tăng áp suất chung của hệ lên thì K_N tăng, tức là cân bằng bị chuyển dịch từ trái sang phải.

– Nếu $\Delta n = 0$: áp suất không làm chuyển dịch cân bằng.

Ảnh hưởng của nồng độ đến cân bằng hóa học

Xét phản ứng :

$$C_{gr} + CO_2(k) \rightleftarrows 2CO(k)$$

$$K_C = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

Dấu [ ] là kí hiệu nồng độ $mol.l^{-1}$ của chất nằm trong dấu móc.

Vì K_c chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ nên ở T = const :

– Nếu tăng nồng độ của CO_2 (chất tham gia phản ứng) thì cân bằng sẽ bị chuyển dịch sang phải tạo ra thêm CO (sản phẩm phản ứng) để giữ K_c = const.

– Lý luận tương tự cho các trường hợp giảm nồng độ chất tham gia và tăng hoặc giảm nồng độ sản phẩm phản ứng.

Nguyên lí Le Châtelier

Các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng đã xét ở trên được thể hiện trong nguyên lí Le Châtelier : Khi một hệ đang ở trạng thái cân bằng,

nếu ta biến đổi một trong các thông số trạng thái của hệ (nhiệt độ, áp suất hoặc nồng độ) thì cân bằng sẽ bị chuyển dịch theo chiều chống lại sự biến đổi đó.

Câu hỏi và bài tập

116. Phân biệt phản ứng thuận nghịch và phản ứng một chiều. Cho ví dụ.

117. Tại sao nói cân bằng hóa học là cân bằng động?

118. Lấy ví dụ một phản ứng thuận nghịch và viết phương trình hằng số cân bằng K_p, K_c, K_n và K_N của nó. Hãy chỉ rõ ý nghĩa và đơn vị dùng trong các phương trình đó. Viết công thức liên hệ giữa K_p và các hằng số còn lại. Nêu các yếu tố ảnh hưởng đến các hằng số K.

119. Viết các phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff về mối liên hệ giữa ΔG_T với π_p và K_p, giữa ΔG_T^o với K_p. π_p và K_p khác nhau ở chỗ nào?

120. Viết phương trình hằng số cân bằng K_p cho từng phản ứng sau :

$$(NH_2)\,CO(ONH_4)(r) \rightleftarrows 2NH_3(k) + CO_2(k)$$

$$\frac{1}{2}(NH_2)CO(ONH_4)(r) \rightleftarrows NH_3(k) + \frac{1}{2}\,CO_2(k)$$

$$2NH_3(k) + CO_2(k) \rightleftarrows (NH_2)CO(ONH_4)(r)$$

Quan hệ giữa các K_p của ba phản ứng trên như thế nào ?

121. Viết phương trình hằng số cân bằng K_p cho các phản ứng :

$$2HgO(r) \rightleftarrows 2Hg(l) + O_2(k)$$

và $$CO(k) + H_2(k) \rightleftarrows HCHO(l)$$

Tính Δn của phản ứng và viết công thức liên hệ giữa K_p và K_c ở cùng nhiệt độ cho từng phản ứng trên.

122. Thế nào là sự chuyển dịch cân bằng ? Nhiệt độ, áp suất, nồng độ ảnh hưởng như thế nào đến sự chuyển dịch cân bằng ? Giải thích.

123. Phát biểu nguyên lí Le Châtelier. Cho ví dụ minh họa.

124. Cho biết :

$$C_{gr} + \frac{1}{2}\,O_2(k) \rightarrow CO(k),\ \Delta G_1^o = -\,110\,500 - 89\,T\ (J)$$

$$C_{gr} + O_2(k) \rightarrow CO_2(k),\ \Delta G_2^o = -\,393\,500 - 3\,T\ (J)$$

– Tính ΔG^o và K_p của phản ứng (a) sau đây ở 1000K :

$$2CO\ (k) \rightleftarrows C_{gr} + CO_2\ (k) \qquad (a)$$

– Tính áp suất riêng phần của CO và CO_2 của phản ứng (a) khi cân bằng ở 1000K, nếu áp suất tổng cộng của hệ khi cân bằng là 1 atm.

– Phản ứng (a) là tỏa nhiệt hay thu nhiệt ?

– ΔS^o của phản ứng (a) bằng bao nhiêu ? Giải thích dấu của ΔS^o.

– Tăng nhiệt độ và áp suất của hệ (a) có ảnh hưởng như thế nào đến cân bằng?

– Tính K_p của các phản ứng sau ở 1000K :

$$CO(k) \rightleftarrows \frac{1}{2} C_{gr} + \frac{1}{2} CO_2(k) \qquad (b)$$

$$C_{gr} + CO_2(k) \rightleftarrows 2CO(k) \qquad (c)$$

125. Cân bằng

$$N_2O_4(k) \rightleftarrows 2NO_2(k)$$

nhận được xuất phát từ a mol N_2O_4 tinh khiết :

– Gọi α là độ phân li của N_2O_4 :

$$\alpha = \frac{\text{số mol } N_2O_4 \text{ bị phân li}}{\text{số mol } N_2O_4 \text{ ban đầu}}$$

Tính số mol NO_2, N_2O_4 và tổng số mol của hệ khi cân bằng theo a và α.

– Tính áp suất riêng phần của NO_2, của N_2O_4 khi cân bằng theo α và áp suất tổng cộng P của hệ khi cân bằng.

– Thiết lập phương trình hằng số cân bằng K_p phụ thuộc vào P và α.

– Nếu lúc đầu có 1,588 g N_2O_4 trong bình dung tích 0,5 l ở 25°C và P lúc cân bằng là 760 mmHg thì α , K_p, áp suất riêng phần của NO_2, N_2O_4 lúc cân bằng là bao nhiêu ?

Cho biết N = 14, O = 16.

126. NOCl bị phân hủy theo phản ứng :

$$2NOCl(k) \rightleftarrows 2NO(k) + Cl_2(k)$$

Lúc đầu chỉ có NOCl: Khi cân bằng ở 500K có 27% NOCl bị phân hủy và áp suất tổng cộng của hệ là 1 atm. Hãy tính ở 500K :

– K_p và ΔG^o của phản ứng ;

– Áp suất riêng phần của từng chất trong phản ứng khi cân bằng ;

– Nếu hạ áp suất của hệ xuống dưới 1 atm thì sự phân hủy của NOCl tăng hay giảm ? Vì sao ?

127. Ở 1500°C độ phân li α của HI bằng 0,50 theo phản ứng :

$$2HI(k) \rightleftarrows H_2(k) + I_2(k).$$

Hãy tính :

– Hằng số cân bằng K của phản ứng ở 1500°C ;

– Độ phân li α và số mol I_2 được hình thành trong điều kiện sau : đưa 0,1 mol HI vào bình dung tích 4,1 l có chứa hiđro với áp suất bằng 1,773 atm ở 1500°C. Nhiệt độ được duy trì ở 1500°C.

128. PCl_5 phân hủy theo phản ứng :

$$PCl_5(k) \rightleftarrows PCl_3(k) + Cl_2(k) .$$

– Tính K_p của phản ứng, biết rằng độ phân li α của PCl_5 là 0,485 ở 200°C và áp suất tổng cộng của hệ khi cân bằng là 1 atm.

– Tính áp suất của hệ khi cân bằng nếu cho 2,085 g PCl_5 vào bình chân không dung tích 200 cm^3 ở 200°C.

Cho biết : P = 31, Cl = 35,5.

129. Có phản ứng :

$$2HCl(k) \rightleftarrows H_2(k) + Cl_2(k) .$$

– Tính hằng số cân bằng K_p của phản ứng ở 2000K, biết rằng độ phân li α ở nhiệt độ này là $4,1.10^{-3}$.

– Ở 1000K phản ứng có $K_p = 4,9.10^{-11}$. Tính ΔH^o của phản ứng, coi ΔH^o là không đổi trong khoảng nhiệt độ xét.

– Phản ứng :

$$2HI(k) \rightleftarrows H_2(k) + I_2(k)$$

có $K_p = 3,8.10^{-2}$ ở 1000K. Tính K_p của phản ứng sau đây ở 1000K :

$$2HI(k) + Cl_2(k) \rightleftarrows 2HCl(k) + I_2(k) .$$

130. Cho biết phản ứng :

$$CH_4(k) \rightleftarrows C_{gr} + 2H_2(k),\ \Delta H^o_{298} = +74,85\ kJ$$

và các số liệu sau :

	$CH_4(k)$	C_{gr}	$H_2(k)$
S^o_{298} ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	186,19	5,69	130,59
$C^o_{298,p}$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	35,71	8,64	28,84

– Tính K_p của phản ứng ở 25°C.

– Thiết lập phương trình của ΔH° phụ thuộc vào nhiệt độ T, coi C_p^o là không đổi đối với T.

– Tìm phương trình $\ln K_p = f(T)$ và tính K_p ở 1000K.

So sánh giá trị K_p ở 1000K và 298K. Kết quả có phù hợp với nguyên lí Le Châtelier không ?

131. Phản ứng :

$$CO(k) + H_2O(k) \rightleftarrows CO_2(k) + H_2(k)$$

ở 850°C có $K = 1$.

– Tính tỉ lệ chuyển hóa của CO nếu xuất phát từ hỗn hợp đồng phân tử của CO và H_2O ở 850°C.

– Nếu dùng số mol H_2O gấp 99 lần số mol CO thì tỉ lệ chuyển hóa của CO bây giờ là bao nhiêu ? Kết quả này có phù hợp với nguyên lí Le Châtelier không ?

132. Có cân bằng sau :

$$N_2O_4(k) \rightleftarrows 2\ NO_2(k)$$

– Cho 18,4 g N_2O_4 vào bình dung tích 5,904 l ở 27°C. Lúc cân bằng áp suất của hỗn hợp khí trong bình là 1 atm. Tính áp suất riêng phần của NO_2 và N_2O_4 lúc cân bằng.

– Nếu giảm áp suất của hệ lúc cân bằng xuống bằng 0,5 atm thì áp suất riêng phần của NO_2 và N_2O_4 lúc này là bao nhiêu ? Kết quả tìm được có phù hợp với nguyên lí Le Châtelier không ?

Cho biết N = 14, O = 16

133. NH_3 được tổng hợp theo phản ứng :

$$N_2(k) + 3\ H_2(k) \rightleftarrows 2NH_3(k).$$

– Chứng minh rằng ở nhiệt độ và áp suất nhất định nồng độ của NH_3 là lớn nhất nếu xuất phát từ hỗn hợp có tỉ lệ $N_2 : H_2$ là 1 : 3 theo số mol.

– Dùng số liệu nhiệt động dưới đây, tính ΔG° của phản ứng ở 25°C :

	N_2	H_2	NH_3
$\Delta H^\circ_{298,s}$(kJ.mol^{-1})	–	–	–46,19
$S^\circ_{298,s}$(J.K^{-1}mol^{-1})	191,49	130,59	192,51

Nếu coi ΔH° và ΔS° của phản ứng là không đổi đối với nhiệt độ

thì ở nhiệt độ nào phản ứng ở điều kiện chuẩn đổi chiều ?

- Để có hiệu suất NH_3 cao cần áp suất như thế nào ?

- Ở áp suất nào và 450°C thì hiệu suất chuyển hóa là 95% nếu xuất phát từ tỉ lệ $N_2 : H_2 = 1 : 3$ theo số mol ?

134. Phản ứng $2NO_2(k) \rightleftarrows N_2O_4(k)$ có $K_p = 9,18$ ở 25°C. Hỏi ở cùng nhiệt độ phản ứng đi theo chiều nào trong điều kiện sau :

$p_{N_2O_4} = 0,90$ atm ; $p_{NO_2} = 0,10$ atm ;

$p_{N_2O_4} = 0,72$ atm ; $p_{NO_2} = 0,28$ atm ;

$p_{N_2O_4} = 0,10$ atm ; $p_{NO_2} = 0,90$ atm .

Chương VII

QUY TẮC PHA GIBBS

Pha

Pha là phần đồng thể của hệ có thành phần, tính chất lí học, hóa học giống nhau ở mọi điểm của phần đồng thể đó và có bề mặt phân chia với các phần khác của hệ.

Ví dụ : Nước đá, nước lỏng và hơi nước trong một hệ gồm ba pha.

Dung dịch NaCl trong nước và hơi nước trên mặt dung dịch gồm hai pha (pha lỏng và pha hơi).

Cấu tử

Là phần hợp thành của hệ có thể được tách ra khỏi hệ và tồn tại được ngoài hệ.

Ví dụ : Dung dịch KNO_3 trong nước gồm hai cấu tử : KNO_3 và nước.

Số cấu tử độc lập *K*

Là số nhỏ nhất các cấu tử đủ để xác định thành phần của tất cả các pha trong hệ.

Ví dụ : Một hệ gồm ba cấu tử nằm cân bằng với nhau :

$$2HI(k) \rightleftarrows H_2(k) + I_2(k).$$

Vì các cấu tử này phản ứng với nhau, nằm cân bằng với nhau nên nồng độ của chúng có mối liên hệ :

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2}$$

Nên nếu biết được nồng độ của hai cấu tử sẽ suy ra nồng độ của cấu tử thứ ba.

Vậy hệ này có số cấu tử $R = 3$.

Nhưng số cấu tử độc lập $K = 2$.

Nghĩa là : $K = R - q = 3 - 1 = 2$,

q – số phương trình liên hệ giữa nồng độ các cấu tử trong hệ.

Nếu hệ cân bằng trên được thiết lập xuất phát từ HI tinh khiết (lúc đầu không có H_2 và I_2), hoặc từ H_2 và I_2 theo tỉ lệ số mol 1 : 1 thì $q = 2$ vì thêm một phương trình liên hệ nồng độ : $[H_2] = [I_2]$ và

$$K = 3 - 2 = 1.$$

Nếu trong hệ nào đó không có phương trình liên hệ nồng độ các cấu tử thì $q = 0$ nghĩa là $R = K$.

Ví dụ : Dung dịch KNO_3 trong nước có $R = K = 2$

Bậc tự do của hệ C

Là số tối thiểu các thông số trạng thái cường độ xác định trạng thái cân bằng của một hệ

Ví dụ : Cân bằng :

$$\text{Nước lỏng} \rightleftarrows \text{Hơi nước}$$

có bậc tự do bằng 1 vì ở một nhiệt độ xác định thì áp suất hơi nước nằm cân bằng với nước lỏng là xác định, nghĩa là chỉ cần biết một trong hai thông số T, P là xác định được trạng thái cân bằng của hệ.

Điều kiện cân bằng giữa các pha trong hệ

– Nhiệt độ ở các pha phải bằng nhau : cân bằng nhiệt.

– Áp suất ở các pha bằng nhau : cân bằng cơ.

– Thế hóa ở các pha bằng nhau : cân bằng hóa.

Qui tắc pha Gibbs

Giả thiết xét một hệ gồm R cấu tử 1, 2, ..., R được phân bố trong Φ pha $\propto$, β, ..., Φ. Trong trường hợp chung các thông số trạng thái cường độ xác định trạng thái của hệ là nồng độ, nhiệt độ và áp suất :

– Gọi N_i là nồng độ phần mol của cấu tử i trong một pha. Từ đó $N_1 + N_2 + ... + N_i = 1$. Vậy để xác định nồng độ của R cấu tử trong một pha cần biết nồng độ của $R - 1$ cấu tử. Vì có Φ pha, nên để xác định nồng độ của R cấu tử trong Φ pha thì số nồng độ cần biết là $\Phi(R - 1)$. Từ đó số thông số trạng thái cường độ xác định trạng thái của hệ là :

$$\Phi(R - 1) + 2 \quad .$$

Con số 2 trong công thức trên biểu thị cho hai thông số bên ngoài là T và P xác định trạng thái của hệ.

– Vì các pha của hệ nằm cân bằng với nhau, nên các thông số này không thể độc lập với nhau. Thật vậy, thế hóa của cấu tử liên hệ với nồng độ của nó, mà khi cân bằng thế hóa của mỗi cấu tử trong các pha phải bằng nhau (điều kiện cân bằng hóa) :

$$\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta} = \ldots = \mu_1^{\Phi}$$

$$\mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\beta} = \ldots = \mu_2^{\Phi}$$

.

.

.

$$\mu_R^{\alpha} = \mu_R^{\beta} = \ldots = \mu_R^{\Phi}$$

Mỗi cấu tử có $(\Phi - 1)$ phương trình liên hệ, vậy R cấu tử sẽ có $R(\Phi - 1)$ phương trình liên hệ các thông số này với nhau.

Ngoài ra nếu có thêm q phương trình liên hệ nồng độ các cấu tử, ví dụ khi có phản ứng hóa học giữa các cấu tử, thì số phương trình liên hệ các thông số trạng thái cường độ của hệ là :

$$R(\Phi - 1) + q.$$

Hiệu số giữa các thông số trạng thái và số phương trình liên hệ các thông số này chính là bậc tự do C của hệ :

$$C = [\Phi(R - 1) + 2] - [R(\Phi - 1) + q]$$

$$C = R - q - \Phi + 2$$

$$C = K - \Phi + 2 . \qquad (7.1)$$

(7.1) là biểu thức toán học của *qui tắc pha Gibbs*. Khi hệ ở điều kiện T = const hoặc P = const thì (7.1) trở thành :

$$C = K - \Phi + 1.$$

Nếu hệ vừa đẳng nhiệt vừa đẳng áp thì :

$$C = K - \Phi.$$

Ví dụ 1 : Xét hệ một cấu tử ($R = K = 1$), ví dụ nước nguyên chất. Nếu nó trạng thái hơi thì $\Phi = 1$. Vậy :

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2.$$

Trạng thái của hơi nước được xác định bởi hai thống số trạng thái cường độ là T và P.

Nếu hơi nước nằm cân bằng với nước lỏng thì $\Phi = 2$ và

$$C = 1 - 2 + 2 = 1.$$

Trạng thái của hệ gồm nước lỏng và hơi nước được xác định bởi một trong hai thông số là T hoặc P, vì ở một nhiệt độ xác định, áp suất của hơi nước là xác định.

Ví dụ 2 : $NH_4Cl(r) \rightleftarrows NH_3(k) + HCl(k)$.

Hệ có $R = 3$, có một phương trình liên hệ các nồng độ là phương trình hằng số cân bằng K_c nên $K = R - q = 3 - 1 = 2$. Số pha của hệ $\Phi = 2$ (một pha rắn, một pha khí). Vậy :

$$C = 2 - 2 + 2 = 2.$$

Để xác định trạng thái của hệ cần phải biết nhiệt độ và áp suất của hệ. Nếu hệ cân bằng trên được thiết lập xuất phát chỉ từ $NH_4Cl(r)$ hoặc từ hỗn hợp đồng phân tử NH_3 và HCl thì nồng độ $[NH_3] = [HCl]$, nghĩa là ta có thêm một phương trình liên hệ nồng độ các cấu tử nữa : $q = 2$ và $K = 3 - 2 = 1$. Từ đó :

$$C = 1 - 2 + 2 = 1.$$

Nghĩa là nếu biết nhiệt độ của hệ thì sẽ biết áp suất của hệ và ngược lại.

Áp dụng qui tắc pha cho hệ một cấu tử

Xét hệ chỉ gồm một chất nguyên chất. Khi trong hệ có hai pha nằm cân bằng nhau :

Rắn (R)	$\rightleftarrows$	Lỏng (L)
Lỏng (L)	$\rightleftarrows$	Hơi (H)
R	$\rightleftarrows$	H
$R^{(\alpha)}$	$\rightleftarrows$	$R^{(\beta)}$

thì bậc tự do của hệ $C = 1 - 2 + 2 = 1$.

$C = 1$ nghĩa là trạng thái cân bằng giữa hai pha được đặc trưng bởi hoặc nhiệt độ hoặc áp suất. Cụ thể là :

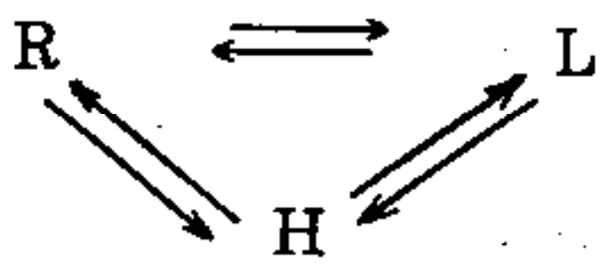
– Ở áp suất nhất định chất nguyên chất nóng chảy, sôi hoặc chuyển dạng tinh thể ở một nhiệt độ nhất định, được gọi là nhiệt độ chuyển pha T_{cf}, nhiệt độ này không bị biến đổi trong suốt quá trình chuyển pha. Khi áp suất biến đổi thì T_{cf} phải biến đổi theo.

Ví dụ : Ở áp suất 1 atm, nước nguyên chất đông đặc ở 0^oC và

sôi ở 100°C, nhưng ở 2 atm thì nó đông đặc ở – 0,0076°C và sôi ở 120°C.

– Ở nhiệt độ nhất định hơi nằm cân bằng với lỏng hoặc rắn có áp suất nhất định được gọi là *áp suất hơi bão hoà*.

Các đường cong biểu thị sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa của pha rắn vào nhiệt độ, của pha lỏng vào nhiệt độ và nhiệt độ nóng chảy vào áp suất cắt nhau tại một điểm, được gọi là điểm ba, ở điểm này ba pha R, L và H nằm cân bằng với nhau.



Khi đó $C = 1 - 3 + 2 = 0$, nghĩa là vị trí của điểm ba không phụ thuộc T và P, nó chỉ phụ thuộc bản chất của chất nghiên cứu.

Ảnh hưởng của áp suất đến nhiệt độ nóng chảy, sôi và chuyển dạng tinh thể của chất nguyên chất

Vì hệ một cấu tử, nên thế hóa đồng nhất với thế đẳng áp mol ($G_i = \mu_i$). Khi T và P không đổi, điều kiện cân bằng giữa hai pha $\propto$ và β là :

$$G^{(\alpha)} = G^{(\beta)}.$$

Vì hệ có $C = 1$ nên nếu một thông số biến đổi, ví dụ, áp suất biến đổi một lượng dP thì muốn hai pha tồn tại cân bằng, nhiệt độ cũng phải biến đổi một lượng dT. Khi đó thế đẳng áp mol phải biến đổi :

$$G^{(\alpha)} \rightarrow G^{(\alpha)} + \mathrm{d}\, G^{(\alpha)}$$

$$G^{(\beta)} \rightarrow G^{(\beta)} + \mathrm{d}\, G^{(\beta)}$$

sao cho :

$$G^{(\alpha)} + \mathrm{d}G^{(\alpha)} = G^{(\beta)} + \mathrm{d}G^{(\beta)} \Rightarrow \mathrm{d}G^{(\alpha)} = \mathrm{d}G^{(\beta)}$$

Thay công thức (5.23) vào ta có :

$$V^{(\alpha)}\mathrm{d}P - S^{(\alpha)}\mathrm{d}T = V^{(\beta)}\mathrm{d}P - S^{(\beta)}\mathrm{d}T$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}P} = \frac{V^{(\alpha)} - V^{(\beta)}}{S^{(\alpha)} - S^{(\beta)}} = \frac{\Delta V}{\Delta S}.$$

Thay ΔS bằng (5.5) :

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{cf}\Delta V}{\Delta H_{cf}} \qquad (7.2)$$

(7.2) là phương trình Clapeyron[1], trong đó nếu ΔH được tính bằng J thì ΔV được tính bằng m^3, T bằng K và P bằng Pa.

– Khi một chất sôi thì $\Delta V = V_h - V_l > 0$ và $\Delta H_{hh} > 0$ (ở đây hh : hóa hơi), nên áp suất bên ngoài tăng thì nhiệt độ sôi tăng theo.

– Khi nóng chảy $\Delta H_{nc} > 0$ và đa số trường hợp $\Delta V = V_l - V_r > 0$, do đó P tăng thì nhiệt độ nóng chảy tăng. Đối với nước $V_l < V_r$ nên $\Delta V < 0$ nghĩa là áp suất tăng thì nhiệt độ nóng chảy của nước giảm. Lí luận tương tự cho sự chuyển dạng tinh thể.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến áp suất hơi bão hòa của chất nguyên chất

Xét các trường hợp $L \rightleftarrows H$

và $R \rightleftarrows H$

Vì V_r và $V_l \ll V_h$ nên $\Delta V = V_h - V_l \approx V_h$ và

$\Delta V = V_h - V_r \approx V_h$.

Nếu hơi được coi là lí tưởng thì đối với 1 mol có :

$$V_h = \frac{RT}{P} .$$

Thay vào (7.2) ta được :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{cf}}{T_{cf}\Delta V} \approx \frac{\Delta H_{cf}}{T_{cf}V_h} = \frac{\Delta H_{cf}}{RT_{cf}^2} P$$

$$\Rightarrow \quad \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

$$\Rightarrow \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (7.3)$$

(7.3) là phương trình Clapeyron – Clausius[2].

Trong khoảng hẹp của nhiệt độ có thể coi ΔH = const, khi đó (7.3) trở thành :

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) . \qquad (7.4)$$

(1) Trong một số tài liệu công thức này được gọi là phương trình Clausius – Clapeyron I.

(2) Còn được gọi là phương trình Clausius – Clapeyron II.

Câu hỏi và bài tập

135. Phát biểu các định nghĩa : pha, cấu tử, số cấu tử độc lập và bậc tự do của hệ. Cho ví dụ .

136. Điều kiện để có cân bằng giữa các pha trong hệ ?

137. Công thức toán học biểu thị qui tắc pha Gibbs ? Lấy ví dụ một vài hệ để minh họa.

138. Áp suất bên ngoài ảnh hưởng như thế nào đến nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và nhiệt độ chuyển dạng tinh thể của chất nguyên chất ? Công thức biểu thị ảnh hưởng này như thế nào?

139. Nhiệt độ ảnh hưởng như thế nào đến áp suất hơi bão hòa của chất rắn và lỏng nguyên chất ? Công thức biểu thị ảnh hưởng này như thế nào ?

140. Tính bậc tự do của những hệ cân bằng sau :

a) $C_{gr} + CO_2(k) \rightleftarrows 2CO(k)$;

b) $2SO_2(k) + O_2(k) \rightleftarrows 2SO_3(k)$;

c) $Fe_3O_4(r) + CO(k) \rightleftarrows 3FeO(r) + CO_2(k)$;

d) $CO_2(k) + H_2(k) \rightleftarrows CO(k) + H_2O(k)$;

e) $NaIO_3 \rightleftarrows NaI + \frac{3}{2} O_2(k)$,

trong đó $NaIO_3$ và NaI hoà tan lẫn hoàn toàn trong nhau tạo thành dung dịch lí tưởng ;

g) $Hg(l) \rightleftarrows Hg(h)$.

141. Tính bậc tự do của các hệ cân bằng sau đây và từ đó tìm điều kiện để có thể thu được một lượng càng lớn sản phẩm phản ứng :

a) $CaCO_3(r) \rightleftarrows CaO(r) + CO_2(k)$, $\Delta H > 0$;

b) $N_2(k) + 3H_2(k) \rightleftarrows 2NH_3(k)$;

phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ không đổi ;

c) $PCl_5(k) \rightleftarrows PCl_3(k) + Cl_2(k)$, $\Delta H > 0$,

cho biết lúc đầu chỉ có PCl_5 :

d) $2NO_2(k) \rightleftarrows N_2O_4(k)$, $\Delta H < 0$

phản ứng được thực hiện ở P = const :

e) $Hg(l) \rightleftarrows Hg(h)$

ở nhiệt độ không đổi.

142. Ở áp suất 1 atm nước đá nóng chảy ở 0^oC. Hỏi ở 3 atm nó nóng

chảy ở nhiệt độ nào, biết rằng $V_r = 1{,}098\ cm^3.g^{-1}$, $V_l = 1{,}001\ cm^3.g^{-1}$ và nhiệt nóng chảy của nước đá ở điều kiện này là 6004 $J.mol^{-1}$.

143. Tính nhiệt hóa hơi trung bình của CH_4 trong khoảng nhiệt độ từ 88,2K đến 112,2K, biết rằng áp suất hơi của CH_4 ở hai nhiệt độ trên lần lượt là 8.10^3 và $1{,}013.10^5$ Pa.

Chương VIII

DUNG DỊCH

Hệ phân tán

Là hệ gồm hai hay nhiều chất trong đó chất này được phân bố trong chất kia dưới dạng những hạt rất nhỏ. Chất bị phân tán được gọi là chất phân tán, còn chất kia được gọi là môi trường phân tán. Ví dụ, đường tan trong nước thì đường là chất phân tán, còn nước là môi trường phân tán.

Huyền phù

Là hệ phân tán trong đó chất phân tán là các hạt rắn có đường kính lớn hơn 10^{-7}m[1] được phân bố trong môi trường phân tán là lỏng, ví dụ, nước phù sa. Hệ này không bền.

Nhũ tương

Hệ này chỉ khác huyền phù ở chỗ chất phân tán là lỏng, ví dụ, sữa trong đó chất phân tán là mỡ.

Dung dịch keo

Là hệ phân tán trong đó các hạt của chất phân tán có đường kính từ $10^{-7} - 10^{-9}$m[1]. Dung dịch keo tương đối bền.

Dung dịch

Dung dịch thật thường được gọi tắt là dung dịch, trong đó chất phân tán và môi trường phân tán được phân bố trong nhau dưới dạng phân tử hoặc ion. Chất phân tán được gọi là chất tan, còn môi trường phân tán là dung môi.

---

(1) Sự phân loại kích thước hạt trong các hệ thường khác nhau trong các tài liệu khác nhau.

Đương lượng

Các chất kết hợp với nhau hoặc thay thế nhau theo khối lượng tỉ lệ với đương lượng của chúng, nên khái niệm đương lượng rất cần thiết. Người ta qui ước đương lượng của hiđro bằng nguyên tử khối của nó, thường được lấy bằng 1 và được kí hiệu là :

$$Đ_H = 1.$$

Từ đó người ta tính được đương lượng của các chất khác.

Định nghĩa : Đương lượng của một nguyên tố hay hợp chất là phần khối lượng của nó kết hợp hoặc thay thế vừa đủ một đương lượng của hiđro.

Vì không phải mọi chất đều phản ứng với hiđro, nên định nghĩa này về sau được mở rộng như sau : đương lượng của một nguyên tố hay hợp chất là phần khối lượng của nó kết hợp hoặc thay thế vừa đủ một đương lượng của một chất bất kì.

Ví dụ : $Cl_2 + H_2 = 2HCl$ và $Zn + Cl_2 = ZnCl_2$

71 phần khối lượng của Cl_2 kết hợp được 2 phần khối lượng của hiđro. Vậy để kết hợp với 1 đương lượng của hiđro chỉ cần một khối lượng của Clo bằng nguyên tử khối của nó . Từ đó $Đ_{Cl} = 35,5$ và suy ra $Đ_{Zn} = 32,7$.

Cách tính đương lượng

– Đương lượng của nguyên tố :

$$Đ = \frac{A}{n} \quad , \qquad (8.1)$$

A – nguyên tử khối ; n – hóa trị của nguyên tố.

Vậy nguyên tố có nhiều hóa trị sẽ có nhiều đương lượng tùy trường hợp phản ứng mà nó tham gia.

– Đương lượng của hợp chất :

$$Đ = \frac{M}{n} \, , \qquad (8.2)$$

M – phân tử khối ; n – tùy trường hợp như sau : đối với phản ứng oxi hóa khử thì n là số electron mà một phân tử trao đổi trong phản ứng ; đối với phản ứng không phải là oxi hóa khử thì n là số điện tích dương hoặc âm mà một phân tử trao đổi trong phản ứng.

Ví dụ : $\overset{+4}{Mn}O_2 + 4H\overset{-1}{Cl} = \overset{+2}{Mn}Cl_2 + \overset{0}{Cl_2} + 2H_2O$.

Một phân tử MnO_2 nhận 2*e* nên :

$$Đ_{MnO_2} = \frac{M}{2}$$

Còn : $$Đ_{HCl} = \frac{M}{1}$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Al(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$$

Một phân tử $Al_2(SO_4)_3$ trao đổi 6 điện tích dương ứng với 6 ion Na^+ nên :

$$Đ_{Al_2(SO_3)_3} = \frac{M}{6}$$

và $$Đ_{NaOH} = \frac{M}{1}$$

$$H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O$$

$$Đ_{H_2SO_4} = \frac{M}{1} \text{ và } Đ_{NaOH} = \frac{M}{1}$$

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$$

$$Đ_{H_2SO_4} = \frac{M}{2} \text{ và } Đ_{NaOH} = \frac{M}{1}$$

Trong trường hợp tính đương lượng của một chất nào đó mà không nói cụ thể cho phản ứng nào thì tính như sau :

$$Đ = \frac{M}{n},$$

đối với axit : *n* là số H axit trong một phân tử ; đối với bazơ *n* là số nhóm 0H bazơ trong một phân tử ; đối với muối : *n* là số điện tích dương hoặc âm mà các ion mang trong một phân tử. Ví dụ Na_2S0_4 có $Đ = \frac{M}{2}$.

Khối lượng mol đương lượng

Khối lượng mol đương lượng của một chất nào đó là khối lượng tính bằng gam của nó có con số bằng đương lượng của chất đó. Ví dụ, khối lượng mol đương lượng của hiđro là 1 g.

Định luật đương lượng

Các chất tác dụng với nhau hoặc thay thế nhau vừa đủ theo các khối lượng tỉ lệ với đương lượng của chúng :

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{Đ_A}{Đ_B} \quad , \qquad (8.3)$$

trong đó m_A – khối lượng chất A kết hợp hoặc thay thế vừa đủ với khối lượng m_B chất B.

Từ (8.3) suy ra :

$$\frac{m_A}{Đ_A} = \frac{m_B}{Đ_B} \qquad (8.4)$$

Nghĩa là n đương lượng chất A phản ứng hoặc thay thế vừa đủ với đúng n đương lượng chất B.

Một số loại nồng độ

– Nồng độ mol đương lượng (N) : là số mol đương lượng chất tan trong $1l$ dung dịch.

Ví dụ : Dung dịch H_2SO_4 0,1 N, nghĩa là trong 1 lít dung dịch có 0,1mol đương lượng H_2SO_4 (tức là 4,9 g) hòa tan.

– Ứng dụng của nồng độ mol đương lượng : Nếu có V lít dung dịch chất A nồng độ mol đương lượng N_A phản ứng vừa đủ với V lít dung dịch chất B nồng độ N_B thì theo (8.4) ta có :

$$V_A N_A = V_B N_B \qquad (8.5)$$

– Nồng độ molan : là số mol chất tan trong 1000 g dung môi, được kí hiệu là $\mathscr{C}$.

Nhiệt hòa tan của một chất

Là lượng nhiệt tỏa ra hay thu vào khi hòa tan 1 mol chất trong một lượng đủ lớn dung môi ở nhiệt độ và áp suất nhất định.

Dung dịch bão hòa và quá bão hòa

– Dung dịch nằm cân bằng với chất hòa tan được gọi là dung dịch bão hòa.

– Trong một số trường hợp ta có thể tạo được dung dịch chứa lượng chất tan lớn hơn so với lượng cần để bão hòa. Dung dịch đó

được gọi là dung dịch quá bão hòa. Dung dịch này không bền, lượng dư chất tan dễ kết tinh lại.

Độ hòa tan

– Độ hòa tan của một chất được tính bằng nồng độ của dung dịch bão hòa chất đó.

– Độ tan của hầu hết các chất rắn tăng khi nhiệt độ tăng.

– Trong đa số trường hợp khi tăng nhiệt độ thì độ tan tương hỗ của các chất lỏng tăng.

– Thường sự hòa tan chất khí trong nước là quá trình tỏa nhiệt, nên độ tan của chất khí trong nước giảm khi nhiệt độ tăng. Dung dịch bão hòa khí có cân bằng sau :

Chất khí + lỏng $\rightleftarrows$ dung dịch bão hòa chất khí.

Từ cân bằng trên ta thấy rằng, sự tăng áp suất sẽ dẫn đến sự chuyển dịch cân bằng sang phải. Nếu tăng áp suất lên n lần thì độ tan của chất khí cũng tăng lên n lần (định luật Henry) :

$$m = k\ P, \qquad (8.6)$$

k – hệ số tỉ lệ phụ thuộc bản chất của chất khí và dung môi, được gọi là hệ số Henry ; P – áp suất riêng phần của chất khí trên mặt chất lỏng.

Nếu trên mặt chất lỏng có một hỗn hợp khí thì độ tan của mỗi khí tỉ lệ với P riêng phần của từng khí. Định luật Henry chỉ đúng cho chất khí có độ tan nhỏ, ở áp suất không lớn và khí không tác dụng hóa học với dung môi.

Dung dịch lý tưởng

Là dung dịch mà thế hóa của nó tuân theo định luật tương tự như đối với khí lí tưởng. Các dung dịch rất loãng là những dung dịch lí tưởng. Thế hóa của cấu tử i trong dung dịch lí tưởng được tính theo công thức (5.35) giống như đối với khí lí tưởng :

$$\mu_{i_T} = \mu^{o}_{i_{T,P}} + RT\ln N_i \ .$$

Tuy nhiên vì áp suất ảnh hưởng rất ít đến tính chất của chất lỏng nên ở đây μ^{o}_{i} và μ_i hầu như chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Định luật Raoult 1. Áp suất hơi của dung dịch lí tưởng

Điều kiện cân bằng của chất lỏng và hơi của nó ở T và P xác định là thế hóa của mỗi cấu tử i trong pha lỏng và pha hơi phải bằng nhau $\mu_i^l = \mu_i^h$.

Theo (5.35) và (5.34) ta có :

$$\mu_i^l = \mu_i^{o,l} + RT\ln N_i$$

$$\mu_i^h = \mu_i^{o,h} + RT\ln P_i \ .$$

Từ đó $$\ln\frac{P_i}{N_i} = \frac{\mu_i^{o,l} - \mu_i^{o,h}}{RT} = \text{const ở } T \text{ xác định,}$$

nghĩa là : $$\frac{P_i}{N_i} = k_i = \text{const} \Rightarrow P_i = k_i N_i$$

khi $N_i = 1$ thì $k_i = P^o{}_i$ là áp suất hơi của cấu tử i nguyên chất.

Từ đó ta có biểu thức của định luật Raoult 1 :

$$P_i = P_i^o N_i \qquad (8.7)$$

Nồng độ phần mol N_i luôn luôn nhỏ hơn 1, do đó nếu dung dịch chứa chất hòa tan không bay hơi thì áp suất hơi của dung dịch luôn luôn nhỏ hơn áp suất hơi của dung môi nguyên chất ở cùng nhiệt độ. Giả sử có dung dịch chứa một chất tan không bay hơi với nồng độ phần mol là N_2 thì áp suất hơi của dung dịch là $P = N_1 P_o$.

Vì $N_1 = 1 - N_2$, ở đây N_1 là nồng độ phần mol của dung môi trong dung dịch nên :

$$P = (1 - N_2)\, P_o$$

$$\Rightarrow \qquad \frac{P_o - P}{P_o} = \frac{\Delta P}{P_o} = N_2$$

$$\Rightarrow \qquad \frac{\Delta P}{P_o} = \frac{n_2}{n_2 + n_1} \ , \qquad (8.8)$$

nếu $n_2 \ll n_1$ thì có thể viết $\dfrac{\Delta P}{P_o} = \dfrac{n_2}{n_1}$, (8.8)'

trong đó ΔP – độ giảm áp suất hơi của dung dịch so với dung môi nguyên chất ; $\frac{\Delta P}{P_o}$ – độ giảm áp suất hơi tương đối của dung dịch ; n_2 – số mol chất hòa tan ; n_1 – số mol dung môi.

Nhiệt độ sôi của chất lỏng

Là nhiệt độ ở đó áp suất hơi bão hòa của chất lỏng bằng áp suất bên ngoài.

Nhiệt độ sôi của dung dịch chứa chất tan không bay hơi

– Xét cân bằng :

$$L \rightleftarrows H$$

$$C = 2 - 2 + 2 = 2 .$$

Vậy nhiệt độ sôi của dung dịch ngoài sự phụ thuộc vào áp suất bên ngoài, còn phụ thuộc vào nồng độ chất hòa tan.

– Ở áp suất bên ngoài như nhau, khi dung môi nguyên chất sôi thì dung dịch chứa chất tan không bay hơi sẽ chưa sôi vì áp suất hơi bão hòa của dung dịch luôn luôn nhỏ hơn áp suất hơi bão hòa của dung môi ở cùng nhiệt độ. Vậy dung dịch chứa chất tan không bay hơi có nhiệt độ sôi cao hơn dung môi nguyên chất.

– Độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch so với dung môi nguyên chất Δt_s được tính theo công thức Raoult 2 :

$$\Delta t_s = k_s \mathscr{C} = k_s \frac{m}{M} , \qquad (8.9)$$

trong đó $\Delta t_s = t_{s,dd} - t_{s,dm}$ ($t_{s,dd}$ – nhiệt độ sôi của dung dịch ; $t_{s,dm}$ – nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất) ; $\mathscr{C}$ – nồng độ molan (số mol chất tan trong 1000 g dung môi) ; k_s – hằng số nghiệm sôi, chỉ phụ thuộc vào bản chất của dung môi.

– Khi dung dịch sôi thì hơi bay ra là của dung môi nên nồng độ dung dịch $\mathscr{C}$ tăng dần, do đó nhiệt độ sôi của dung dịch tăng dần, nhưng khi đạt đến dung dịch bão hòa thì hơi dung môi bay ra làm cho chất hòa tan kết tinh lại, lúc này nồng độ dung dịch không thay đổi và nhiệt độ sôi của dung dịch không biến đổi nữa.

Vận dụng qui tắc pha ta có :

$$C = 2 - 3 + 2 = 1.$$

Nghĩa là khi xuất hiện tinh thể chất tan thì nhiệt độ sôi của dung dịch chỉ còn phụ thuộc vào áp suất bên ngoài.

Nhiệt độ đông đặc của dung dịch chứa chất tan không bay hơi

– Nhiệt độ đông đặc của chất lỏng là nhiệt độ ở đó có cân bằng sau :

$$R \rightleftarrows L \ .$$

Đối với dung dịch ta có :

$$C = 2 - 2 + 2 \ .$$

Nghĩa là nhiệt độ đông đặc của dung dịch phụ thuộc vào áp suất bên ngoài và nồng độ dung dịch.

– Nhiệt độ đông đặc của dung dịch chứa chất tan không bay hơi luôn luôn thấp hơn nhiệt độ đông đặc của dung môi nguyên chất [1] và tuân theo định luật Raoult 2 :

$$\Delta t_đ = k_đ \mathscr{C} = k_đ \frac{m}{M} \ , \qquad (8.10)$$

trong đó $\Delta t_đ = t_{đ,dm} - t_{đ,dd}$; $k_đ$ – hằng số nghiệm lạnh (đông), $k_đ$ chỉ phụ thuộc vào bản chất của dung môi.

– Khi dung dịch loãng đông đặc thì tinh thể rắn tách ra đầu tiên là của dung môi, nên nồng độ dung dịch $\mathscr{C}$ tăng dần và theo (8.10) thì nhiệt độ đông đặc của dung dịch giảm dần, nhưng khi đạt tới dung dịch bão hòa thì tinh thể chất hòa tan kết tinh đồng thời với tinh thể của dung môi. Lúc này nhệt độ giữ nguyên cho tới khi toàn khối dung dịch hóa rắn. Hỗn hợp gồm các tinh thể của dung môi và tinh thể của chất hòa tan được gọi là *hỗn hợp otecti* (hay *otectic*). Nhiệt độ ở đó tạo thành otectic được gọi là *nhiệt độ otecti* và nồng độ ứng với lúc tạo thành otectic được gọi là *nồng độ otecti*. Bậc tự do ở thời điểm này là :

$$C = 2 - 3 + 2 = 1.$$

Nghĩa là nhiệt độ đông đặc của dung dịch lúc này chỉ phụ thuộc vào áp suất bên ngoài.

---

(1) Vì khi hòa tan một lượng chất nào đó vào dung môi nguyên chất thì nồng độ của các phân tử dung môi giảm xuống và cân bằng $R \rightleftarrows L$ bị chuyển dịch từ trái sang phải. Để thiết lập cân bằng mới cần giảm nhiệt độ.

Sự thẩm thấu

Là hiện tượng khuếch tán một chiều của các phân tử dung môi qua màng bán thấm (màng bán thấm là màng chỉ cho các phân tử dung môi đi qua mà không cho các phân tử chất hòa tan lọt qua). Hiện tượng này thấy rất rõ khi hai bên của màng bán thấm chứa dung dịch có nồng độ khác nhau, hoặc một bên là dung dịch còn bên kia là dung môi nguyên chất ; khi đó các phân tử dung môi sẽ khuếch tán từ dung dịch loãng hoặc từ dung môi nguyên chất sang phía bên kia nhiều hơn sự khuếch tán theo quá trình ngược lại, do đó làm tăng thể tích của dung dịch phía bên kia.

Áp suất thẩm thấu

Hiện tượng thẩm thấu làm cho mực dung dịch ở một phía của màng bán thấm dâng lên cao. Chiều cao của cột dung dịch này tạo nên một áp suất làm cho hiện tượng thẩm thấu ngừng lại. Áp suất được tạo ra bởi cột dung dịch này đặc trưng định lượng cho sự thẩm thấu và được gọi là *áp suất thẩm thấu P*. Nó được tính theo công thức :

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT \quad , \qquad (8.11)$$

trong đó V – thể tích của dung dịch ; $n = \frac{m}{M}$ – số mol chất hòa tan ;

R – hằng số khí lí tưởng, giá trị của nó phụ thuộc vào các đơn vị của P, V (xem công thức (4.1)).

Công thức (8.11) cũng như các công thức Raoult ở trên chỉ đúng đối với dung dịch loãng của các chất không điện li.

Câu hỏi và bài tập

144. Định nghĩa hệ phân tán, huyền phù, nhũ tương, dung dịch keo, dung dịch thật. Cho ví dụ.

145. Đương lượng của một nguyên tố, của một hợp chất là gì? Cách tính đương lượng của một nguyên tố và của một hợp chất. Phân biệt đương lượng và khối lượng mol đương lượng. Lấy ví dụ minh họa cho các trường hợp đã nêu.

146. Phát biểu định luật đương lượng và cho ví dụ minh họa.

147. Định nghĩa nồng độ phần trăm, nồng độ mol, nồng độ molan, nồng độ mol đương lượng, nồng độ phần mol. Lấy ví dụ minh họa.

148. Nhiệt hòa tan, độ hòa tan của một chất là gì? cho ví dụ. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan của một chất trong nước. Giải thích.

149. Nêu các định nghĩa : dung dịch bão hòa, dung dịch quá bão hòa, dung dịch lí tưởng.

150. Giải thích tại sao áp suất hơi của dung dịch chứa chất hòa tan không bay hơi lại bé hơn so với áp suất hơi của dung môi nguyên chất ở cùng nhiệt độ?

151. Thế nào là nhiệt độ sôi, nhiệt độ đông đặc của chất lỏng? Sự khác nhau về nhiệt độ sôi, nhiệt độ đông đặc giữa dung môi và dung dịch của chất hòa tan không bay hơi ở những điểm nào ? Giải thích.

152. Hỗn hợp ơtecti, nhiệt độ ơtecti và nồng độ ơtecti là gì? Khi nào thì tạo thành hỗn hợp ơtecti ?

153. Định nghĩa sự thẩm thấu, áp suất thẩm thấu.

154. Tính bậc tự do của các cân bằng L $\rightleftarrows$ R và L $\rightleftarrows$ H đối với dung môi nguyên chất và dung dịch chứa một chất tan không bay hơi. Từ đó rút ra các yếu tố ảnh hưởng đến nhiệt độ đông đặc và nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất và của dung dịch. Tại sao nhiệt độ đông đặc và sôi của dung dịch loãng chứa chất tan không bay hơi không phải là hằng số ? Khi nào chúng mới là hằng số ?

155. Tính đương lượng và khối lượng mol đương lượng của các nguyên tố và hợp chất sau : Na, Ca, $Ba(OH)_2$, H_3PO_4, $Fe_2(SO_4)_3$ (dùng nguyên tử khối trong bảng tuần hoàn).

156. Tính đương lượng của các chất tham gia phản ứng trong các phản ứng sau :

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$

$$2\,Fe + 3\,Cl_2 = 2\,FeCl_3$$

$$2KMnO_4 + 16\,HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 5\,Cl_2 + 8\,H_2O$$

$$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

$$H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3\,H_2O$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Fe(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$$

157. Cần bao nhiêu mililit dung dịch HCl 0,25N để trung hòa hoàn toàn 10 ml dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,1M ?

158. Để phản ứng hoàn toàn với một dung dịch chứa $FeSO_4$ được axit hóa bằng H_2SO_4 loãng cần dùng 20 ml dung dịch $KMnO_4$ 0,1N. Tính lượng $FeSO_4$ có trong dung dịch đó, biết rằng phản ứng tạo ra $MnSO_4$ và $Fe_2(SO_4)_3$.

159. Cần bao nhiêu mililit dung dịch H_2SO_4 96% (d = 1,84 g/cm^3) để điều chế 2 l dung dịch H_2SO_4 20% (d = 1,143 g/cm^3)? Tính nồng độ mol và nồng độ mol đương lượng của dung dịch điều chế được.

160. Ở 20°C và 1 atm độ tan trong 100 ml nước của oxi là $4{,}13.10^{-3}$ g, của nitơ là $1{,}75.10^{-3}$g. Tính độ tan ở 20°C trong 100 ml nước của oxi và nitơ không khí với giả thiết rằng trong không khí chỉ có oxi và nitơ theo tỉ lệ thể tích $O_2 : N_2 = 1 : 4$ và áp suất không khí là 1 atm. So sánh tỉ lệ $O_2 : N_2$ có mặt trong nước và trong không khí.

161. Tính nhiệt hòa tan ΔH^o_{298} của $CaCl_2$(r), biết rằng nhiệt hòa tan của $CaCl_2.6H_2O$(r) là 16,9 kJ.mol^{-1} và nhiệt hiđrat hóa của $CaCl_2$(r) thành $CaCl_2.6H_2O$(r) bằng −98 kJ.mol^{-1}.

162. Ở 25°C áp suất hơi bão hòa của nước là 3 159,68 Pa. Tính áp suất hơi của dung dịch chứa 1,8 g glucoza $C_6H_{12}O_6$ trong 504 g nước ở cùng nhiệt độ. Cho biết C = 12, H = 1 và O = 16.

163. Một dung dịch chứa 17,1 g chất tan không bay hơi trong 500 g nước đông đặc ở − 0,186°C. Tính khối lượng mol của chất tan và nhiệt độ sôi của dung dịch, biết rằng chất tan không điện li. Cho biết $K_đ$ = 1,86 và K_s = 0,52.

164. Nhiệt độ sôi của CS_2 nguyên chất là 319,2K. Dung dịch chứa 0,217 g lưu huỳnh trong 19,31 g CS_2 sôi ở 319,304K. Hằng số nghiệm sôi của CS_2 là 2,37. Xác định số nguyên tử lưu huỳnh trong một phân tử lưu huỳnh khi tan trong CS_2, biết rằng nguyên tử khối của S là 32.

165. Ở 293K áp suất hơi của nước nguyên chất là 2 338,5 Pa, áp suất hơi của dung dịch chất tan không bay hơi, không điện li là 2 295,8 Pa. Xác định áp suất thẩm thấu của dung dịch ở 313K, biết rằng ở nhiệt độ này khối lượng riêng của dung dịch là 1,01 g.cm^{-3}, khối lượng phân tử của chất tan là 60.

Chương IX

DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

Chất điện li

Là chất khi hòa tan trong nước, các phân tử của nó phân li nhiều hay ít thành các ion.

Nguyên nhân cơ bản của sự phân li phân tử thành ion là do tương tác giữa chất điện li và các phân tử dung môi để tạo thành các ion bị hiđrat hóa.

Ví dụ : $NaCl + mH_2O = Na^+.nH_2O + Cl^-(m-n)\ H_2O$.

Các giá trị m, n thường không xác định được và phụ thuộc vào nồng độ và nhiệt độ nên thường được viết :

$$NaCl + aq = Na^+.aq + Cl^-.aq\ ,$$

aq – lượng nước không xác định.

Chất điện li mạnh [1]

Là chất khi tan trong nước, tất cả các phân tử của nó phân li thành ion.

Các axit mạnh, bazơ mạnh và hầu hết các muối là các chất điện li mạnh.

Để chỉ sự điện li mạnh, trong phương trình điện li được ghi dấu bằng (=) .

Ví dụ : $NaCl + aq = Na^+.aq + Cl^-.aq$.

Người ta thường viết phương trình này một cách đơn giản như sau :

$$NaCl = Na^+ + Cl^- .$$

(1) Sự phân chia thành chất điện li mạnh và yếu chỉ là tương đối. vì độ điện li còn phụ thuộc vào nồng độ, ở đây xét dung dịch loãng.

Chất điện li yếu

Là chất khi tan trong nước chỉ một phần các phân tử của nó phân li thành ion.

Các axit yếu, bazơ yếu và một số muối là các chất điện li yếu.

Trong dung dịch chất điện li yếu các phân tử không phân li nằm cân bằng động với các ion của chúng. Để biểu thị cân bằng ta dùng dấu $\rightleftarrows$.

Ví dụ : $HCH_3COO + aq \rightleftarrows H^+.aq + CH_3COO^-.aq$

Phương trình điện li này thường được viết một cách đơn giản như sau :

$$HCH_3COO + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+.$$

Tính chất bất thường của dung dịch chất điện li so với dung dịch chất không điện li

– Dung dịch chất điện li dẫn điện tốt, đó là do trong dung dịch có các phần tử mang điện là các ion.

– Dung dịch chất điện li có độ giảm áp suất hơi $\Delta P'$, độ tăng nhiệt độ sôi $\Delta t'_s$, độ giảm nhiệt độ đông đặc $\Delta t'_đ$ và áp suất thẩm thấu P' đều lớn hơn so với dung dịch chất không điện li cùng nồng độ :

$$\frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta t'}{\Delta t} = \frac{P'}{P} = i > 1 \quad . \qquad (9.1)$$

Tính chất bất thường này là do các phân tử chất điện li phân li thành các ion làm số phần tử trong dung dịch tăng lên. Các tính chất trên của dung dịch phụ thuộc vào nồng độ các phần tử này. Từ đó có thể tính i bằng cách sau :

$$i = \frac{\text{số phần tử có trong dung dịch}}{\text{số phân tử hòa tan}} \quad . \qquad (9.2)$$

Số phần tử trong dung dịch bằng số ion được tạo thành cộng với số phân tử chưa bị phân li thành ion.

Độ điện li α

$$\alpha = \frac{\text{số phân tử bị phân li}}{\text{tổng số phân tử hòa tan}} \quad , \qquad (9.3)$$

$$0 < \alpha \leqslant 1$$

Chất điện li mạnh có $\alpha = 1$, chất điện li yếu có $\alpha < 1$.

Trạng thái của chất điện li mạnh trong dung dịch

Đối với chất điện li mạnh $\alpha = 1$, nhưng bằng thực nghiệm người ta luôn luôn đo được giá trị $\alpha < 1$, chỉ khi dung dịch rất loãng mới đo được $\alpha = 1$. Điều này được giải thích như sau : trong dung dịch loãng khoảng cách giữa các ion lớn, nên sự tương tác tĩnh điện giữa các ion là không đáng kể. Nhưng trong dung dịch đặc phải kể đến lực hút và đẩy giữa các ion, mỗi ion được bao quanh bằng những ion trái dấu tạo thành "khí quyển ion". "Khí quyển ion" ảnh hưởng đến tính chất của dung dịch, nên α đo được nhỏ hơn 1. Giá trị này được gọi là *độ điện li biểu kiến*. Mọi tính chất của dung dịch chất điện li đều được tính từ độ điện li biểu kiến đó.

Ví dụ : Dung dịch chứa 0,2 mol KCl trong 1000 g nước đông đặc ở nhiệt độ nào, biết rằng độ điện li biểu kiến của KCl trong dung dịch này là 0,82. Cho biết $k_d(H_2O) = 1,86$.

Giải : $KCl = K^+ + Cl^-$

$$\alpha = \frac{\text{số phân tử phân li}}{\text{số phân tử hòa tan}} = \frac{\text{số mol phân li}}{\text{số mol hòa tan}} \qquad (9.4)$$

⇒ Số mol phân li = α x 0,2 = 0,82 x 0,2 = 0,164 mol.

Số mol ion được tạo thành : 0,164 x 2 = 0,328.

Số mol KCl "được coi" như không phân li thành ion [1] là :

$$0,2 - 0,164 = 0,036$$

$$i = \frac{0,328 + 0,036}{0,2} = 1,82$$

$$\Delta t' = i\Delta t = 1,82 \times k\mathscr{C} = 1,82 \times 1,86 \times 0,2 = 0,677^oC$$

$$\Delta t' = t_{dm} - t_{dd} \Rightarrow t_{dd} = t_{dm} - \Delta t' = 0 - 0,677 = -0,677^oC.$$

Công thức liên hệ giữa α và i

Nếu gọi N là số phân tử hòa tan, α là độ điện li của nó, q là số ion mà một phân tử phân li ra thì :

(1) "Được coi" như không phân li vì đây là α biểu kiến. KCl là chất điện li mạnh ($\alpha = 1$).

$\propto N$ là số phân tử phân li ra ion

$\propto Nq$ là số ion được tạo thành

$N - \propto N$ là số phân tử không phân li.

Từ đó theo (9.4) ta có :

$$i = \frac{\propto Nq + N - \propto N}{N} = \propto q + 1 - \propto = \propto (q - 1) + 1$$

$$\Rightarrow \quad \propto = \frac{i - 1}{q - 1} \qquad (9.4)$$

Thuyết axit – bazơ của Brönsted

– Axit là tiểu phân (phân tử, ion) có khả năng cho proton (H^+).

– Bazơ là tiểu phân có khả năng nhận proton.

Ví dụ :

$$\underset{\text{axit 1}}{HCl} + \underset{\text{bazơ 2}}{H_2O} = \underset{\text{bazơ 1}}{Cl^-} + \underset{\text{axit 2}}{H_3O^+}.$$

Trong phản ứng này có hai cặp axit – bazơ liên hợp, đó là HCl/Cl^- và H_3O^+/H_2O .

$$\underset{\text{bazơ 1}}{NH_3} + \underset{\text{axit 2}}{HOH} \rightleftarrows \underset{\text{axit 1}}{NH_4^+} + \underset{\text{bazơ 2}}{OH^-}$$

Tích số ion của nước K_{H_2O}

Nước điện li rất yếu theo phương trình :

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Đây là một cân bằng hóa học, nó tuân theo mọi định luật của cân bằng hóa học. Trong nước nguyên chất cũng như dung dịch loãng của các chất trong nước, tích số $[H_3O^+]\ [OH^-]$ hầu như là hằng số ở nhiệt độ xác định và được gọi là tích số ion của nước. Ở 25°C ta có :

$$[H_3O^+]\ [OH^-] = K_{H_2O} = \text{const} = 10^{-14}. \qquad (9.5)$$

pH

$$pH = - \lg [H_3O^+] . \qquad (9.6)$$

Môi trường trung tính, axit, kiềm

– Môi trường trung tính là môi trường trong đó :

$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}M$ ở 25°C ⇒ pH = 7 . (9.7)

– Môi trường axit :

$[H_3O^+] > [OH^-]$, ở 25°C $[H_3O^+] > 10^{-7}M$ ⇒ pH < 7. (9.8)

– Môi trường kiềm :

$[H_3O^+] < [OH^-]$, ở 25°C $[H_3O+] < 10^{-7}M$ ⇒ pH > 7. (9.9)

Hằng số điện li của axit K_a

Vì sự điện li của axit yếu là quá trình thuận nghịch, giữa các phân tử không phân li và các ion của chúng tồn tại cân bằng động, nên có thể áp dụng các định luật của cân bằng hóa học và sự chuyển dịch cân bằng cho nó. Nếu kí hiệu axit yếu là HA thì trong dung dịch có cân bằng sau :

$$HA + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+$$

với $$K_a = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[HA]} = \text{const ở nhiệt độ xác định.}$$

K_a được gọi là hằng số điện li của axit HA .

Hằng số điện li của bazơ K_b

Nếu kí hiệu bazơ yếu là B thì trong dung dịch có cân bằng sau :

$$B + HOH \rightleftarrows BH^+ + OH^-$$

với $$K_b = \frac{[BH^+]\,[OH^-]}{[B]} = \text{const ở nhiệt độ xác định.}$$

K_b được gọi là hằng số điện li của bazơ B.

Công thức liên hệ giữa K_a và K_b của một cặp axit – bazơ liên hợp

Xét cặp axit – bazơ liên hợp NH_4^+/NH_3. Trong dung dịch có các cân bằng sau :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

với $$K_a = \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

và $$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

với $$K_b = \frac{[NH_4^+]\ [OH^-]}{[NH_3]}$$

$$\Rightarrow K_a \cdot K_b = [H_3O^+]\ [OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14} \text{ ở } 25^\circ C \qquad (9.10).$$

Từ công thức (9.10) ta thấy rằng nếu K_a càng lớn thì K_b của bazơ liên hợp với axit càng nhỏ và ngược lại.

Tính pH của dung dịch axit mạnh một bậc

Ví dụ xét dung dịch HCl nồng mol. l^{-1} là C_a. Trong dung dịch có những phản ứng sau :

$$HCl + H_2O = Cl^- + H_3O^+$$

$$2H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3O^+.$$

Căn cứ vào tính trung hòa điện và tích số ion của nước trong dung dịch ta tính được :

$$[H_3O^+] = C_a + \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]}.$$

Giải phương trình bậc hai tìm ra $[H_3O^+]$ rồi từ đó tính pH.

Nếu dung dịch có $C_a > 3{,}16.10^{-7}$ M thì có thể bỏ qua $[H_3O^+]$ do nước điện li ra, nên $[H_3O^+] = C_a$ và $pH = -\lg C_a$.

Tính pH của dung dịch bazơ mạnh một bậc

Xét dung dịch NaOH nồng độ mol.l^{-1} là C_b :

$$NaOH = Na^+ + OH^- \ (1)$$

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-.$$

Bằng cách giống như đối với axit mạnh ta tính được

$$\frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]} = C_b + [H_3O^+]$$

Nếu $C_b > 3{,}16.10^{-7}$M thì có thể bỏ qua $[OH^-]$ do sự điện li của H_2O và $[OH^-] = C_b$. Từ đó $pOH = -\lg[OH^-]$ và $pH = 14 - pOH$ hoặc :

(1) Phương trình điện li của bazơ chứa nhóm OH thường được viết trong đó không có các phân tử H_2O tham gia.

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{C_b} \Rightarrow pH = 14 + \lg C_b.$$

Tính pH của dung dịch axit yếu một bậc

Trong dung dịch axit yếu HA tồn tại hai cân bằng sau :

$$HA + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+$$

$$2H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3O^+ .$$

Dùng nguyên lí trung hòa điện, định luật bảo toàn nồng độ và các hằng số K_a, K_{H_2O} ta tính được :

$$[H_3O^+]^3 + K_a [H_3O^+]^2 - (K_a C_a + K_{H_2O})[H_3O^+] - K_a K_{H_2O} = 0.$$

Tuy nhiên trong đa số các trường hợp không phải giải phương trình bậc ba, mà chỉ cần dùng các phương pháp gần đúng với sai số pH $\leqslant$ 0,05 trong các điều kiện sau : (1)

– Nếu $K_a.C_a > 10^{-12}$ và $0,1 < \frac{C_a}{K_a} < 100$ thì có thể bỏ qua $[H_3O^+]$ do H_2O điện li ra, nghĩa là chỉ cần xét phương trình điện li của axit yếu :

	$HA + H_2O \rightleftarrows$	$A^- +$	H_3O^+
ban đầu :	C_a	0	0
cân bằng :	$C_a - x$	x	x

$K_a = \frac{x^2}{C_a - x}$. Giải phương trình bậc hai tìm ra giá trị của $x = [H_3O^+]$. x phải có điều kiện $0 < x < C_a$.

– Nếu $K_a.C_a > 10^{-12}$ và $\frac{C_a}{K_a} > 100$ thì có thể coi $C_a - x \approx C_a$ và $K_a = \frac{x^2}{C_a} \Rightarrow x = [H_3O^+] = \sqrt{K_a . C_a}$.

(1) Tùy theo độ chính xác yêu cầu mà có các điều kiện gần đúng khác nhau. Ở đây chấp nhận rằng nếu pH của dung dịch axit nhỏ hơn 6,5 và pH của dung dịch kiềm lớn hơn 7,5 thì có thể bỏ qua sự điện li của H_2O.

Tính pH của dung dịch bazơ yếu một bậc

Ví dụ xét dung dịch NH_3 nồng độ $mol.l^{-1}$ là C_b. Các cân bằng trong dung dịch là :

$$NH_3 + HOH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-.$$

Bằng phương pháp giống như đối với axit yếu ở trên ta tính được :
$K_b[H_3O^+]^3 + (K_bC_b + K_{H_2O})[H_3O^+]^2 - K_bK_{H_2O}[H_3O^+] - K_{H_2O}^2 = 0.$

Các phương pháp gần đúng :

– Nếu $K_bC_b > 10^{-12}$ và $0,1 < \frac{C_b}{K_b} < 100$ thì có thể bỏ qua $[OH^-]$ do H_2O điện li ra và chỉ cần xét phương trình điện li của bazơ yếu :

	$NH_3 + HOH$	$\rightleftarrows NH_4^+$	$+ OH^-$
ban đầu :	C_b	0	0
cân bằng :	$C_b - x$	x	x

$K_b = \frac{x^2}{C_b - x}$. Từ đó tính được $x = [OH^-]$

$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{x}$.

Ở đây x phải có điều kiện : $0 < x < C_b$.

– Nếu $K_b.C_b > 10^{-12}$ và $\frac{C_b}{K_b} > 100$ thì có thể coi $C_b - x \approx C_b$ và $x^2 = K_b.C_b \Rightarrow x = [OH^-] = \sqrt{K_b.C_b}$.

Tính pH của dung dịch muối

– Xét dung dịch muối NH_4Cl nồng độ $mol.l^{-1}$ là C. Trong dung dịch, NH_4Cl điện li hoàn toàn :

$$NH_4Cl = NH_4^+ + Cl^-$$

nên $[NH_4^+] = [Cl^-] = C.$

Nhưng ion NH_4^+ là axit liên hợp của bazơ yếu NH_3 nên :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+.$$

Còn Cl^- là bazơ liên hợp của axit mạnh nên không phản ứng với nước.

Vậy dung dịch NH_4Cl nồng độ C được coi như dung dịch của axit yếu NH_4^+ nồng độ C khi tính pH.

- Dung dịch NaF nồng độ C được xét tương tự như trên :

$$NaF = Na^+ + F^-$$

Nồng độ ban đầu của $[Na^+] = [F^-] = C$. Axit Na^+ là axit liên hợp của bazơ mạnh NaOH, không phản ứng với H_2O. F^- là bazơ liên hợp của axit yếu HF nên có phản ứng sau :

$$F^- + HOH \rightleftarrows HF + OH^-.$$

Vậy việc tính pH của dung dịch NaF nồng độ C tương tự như việc tính pH của dung dịch bazơ yếu F^- nồng độ C.

- Xét dung dịch NH_4F. Trong dung dịch có các cân bằng sau :

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$
$$F^- + HOH \rightleftarrows HF + OH^-$$
$$NH_4^+ + F^- \rightleftarrows NH_3 + HF.$$

Nếu K_aC của $NH_4^+ \gg 10^{-14}$ và K_bC của $F^- \gg 10^{-14}$, thì phản ứng chủ yếu trong dung dịch là :

	$NH_4^+ + F^-$	$\rightleftarrows$	$NH_3 + HF$
ban đầu :	$C \quad C$		$0 \quad 0$
cân bằng	$C-x \quad C-x$		$x \quad x$

(C là nồng độ ban đầu của muối NH_4F).

Nghĩa là $[NH_4^+] = [F^-]$ và $[NH_3] = [HF]$.

Đã biết đối với axit yếu NH_4^+ có :

$$K_{a_1} = \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

và đối với axit yếu HF có :

$$K_{a_2} = \frac{[F^-]\,[H_3O^+]}{[HF]}$$

$$\Rightarrow K_{a_1} . K_{a_2} = [H_3O^+]^2 \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1} . K_{a_2}}\ .$$

Vậy trong trường hợp này pH của dung dịch không phụ thuộc vào nồng độ của muối.

Tính pH của dung dịch axit nhiều bậc

Ví dụ xét dung dịch axit yếu hai bậc H_2A. Trong dung dịch, H_2A phản ứng với H_2O như sau ;

$H_2A + H_2O \rightleftarrows HA^- + H_3O^+$ ứng với K_1 của axit

$HA^- + H_2O \rightleftarrows A^{2-} + H_3O^+$ ứng với K_2 của axit

Nếu $K_1 \gg K_2$ có thể bỏ qua nấc điện li thứ hai của axit khi tính pH. Để kiểm tra phép tính gần đúng này ta làm như sau :

Tính gần đúng pH của dung dịch axit yếu H_2A khi chỉ kể nấc điện li đầu tiên của nó, nghĩa là coi H_2A là axit yếu một bậc. Nếu tìm thấy $pH < pK_2 - 1$ thì giả thiết là đúng. Ở đây $pK_2 = -\lg K_2$.

Trường hợp không thỏa mãn điều kiện thì phải kể cả hai nấc điện li (ở đây không xét).

Sự liên hệ giữa hằng số điện li và độ điện li

Giả thiết có dung dịch chất điện li yếu là axit một bậc HA nồng độ $mol.l^{-1}$ là C. Trong dung dịch tồn tại hai cân bằng :

$$2H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3O^+$$

$$HA + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+$$

Trong điều kiện có thể bỏ qua được sự điện li của H_2O thì chỉ cần xét sự điện li của HA :

	$HA + H_2O \rightleftarrows$	$A^- +$	H_3O^+
ban đầu :	C	0	0
cân bằng :	$C - C\alpha$	$C\alpha$	$C\alpha$

($C\alpha$ là số mol HA bị phân li trong 1 lít dung dịch)

Từ đó $$K = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}C \qquad (9.11)$$

$$\Rightarrow \qquad \frac{K}{C} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

Công thức trên cho biết : khi nồng độ HA giảm thì α tăng (vì K = const). Đó là biểu thức toán học của *định luật pha loãng của Ostwald*.

Khi $\propto < 0{,}1$ hoặc $C.K > 10^{-12}$ và $\frac{C}{K} > 100$ có thể coi $1 - \propto \approx 1$ và công thức (9.11) được viết :

$$\propto = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad . \qquad (9.12)$$

Tích số tan *Tt*

Trong dung dịch bão hòa của chất điện li ít tan tồn tại cân bằng giữa phần chất rắn không tan và ion của nó trong dung dịch. Ví dụ :

$AgCl\ (r) \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$ với $K = [Ag^+]\ [Cl^-]$

$CaF_2\ (r) \rightleftarrows Ca^{2+} + 2F^-$ với $K = [Ca^{2+}]\ [F^-]^2$.

Trong trường hợp này hằng số cân bằng K đặc trưng cho tính tan của chúng nên K được gọi là tích số tan và được kí hiệu là Tt :

$$Tt_{AgCl} = [Ag^+]\ [Cl^-]\ ;\ Tt_{CaF_2} = [Ca^{2+}]\ [F^-]^2.$$

Quan hệ giữa tích số tan và độ hòa tan mol.l^{-1}

Nếu độ hòa tan của AgCl trong nước ở một nhiệt độ nào đó là s mol.l^{-1} thì nồng độ Ag^+ và Cl^- nằm cân bằng với AgCl (r) cũng là s mol.l^{-1}. Từ đó :

$$Tt_{AgCl} = s^2 \text{ hoặc } s = \sqrt{Tt_{AgCl}}\ .$$

Một phân tử CaF_2 tan trong nước tạo ra một ion Ca^{2+} và hai ion F^-, nên nếu độ hòa tan của CaF_2 là s mol.l^{-1} thì :

$$[Ca^{2+}] = s \text{ và } [F^-] = 2s$$

và $$Tt_{CaF_2} = s\ (2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{Tt}{4}}\ .$$

Điều kiện kết tủa chất điện li ít tan

Vì dung dịch bão hòa AgCl có $[Ag^+]\ [Cl^-] = Tt_{AgCl}$ nên nếu trong dung dịch nào đó lại có :

$[Ag^+]_{bd}\ [Cl^-]_{bd} > Tt_{AgCl}$ thì sẽ xảy ra sự kết tủa AgCl.

(ở đây bd là các từ ban đầu được viết tắt).

Tương tự như vậy, nếu trộn lẫn hai dung dịch mà có :

$[Ca^{2+}]_{bd}\ [F^-]^2_{bd} > Tt_{CaF_2}$ thì sẽ kết tủa CaF_2.

Điều kiện hòa tan kết tủa chất điện li ít tan

Trong dung dịch $Mg(OH)_2$ bão hòa có cân bằng sau :

$Mg(OH)_2 \downarrow \rightleftarrows Mg^{2+} + 2OH^-$ và $Tt_{Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2$.

Nếu thêm axit HCl chẳng hạn vào dung dịch này thì :

$$HCl + H_2O = Cl^- + H_3O^+.$$

Các ion H_3O^+ sẽ phản ứng với ion OH^- trong dung dịch $Mg(OH)_2$:

$$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$$

làm cho $[OH^-]$ giảm xuống và cân bằng hòa tan $Mg(OH)_2$ bị chuyển dịch từ trái sang phải, nghĩa là $Mg(OH)_2$ bị hòa tan. Hay nói cách khác, muốn hòa tan $Mg(OH)_2$ phải thêm vào dung dịch chứa nó chất có khả năng kết hợp với một trong các ion của $Mg(OH)_2$ làm cho $[Mg^{2+}]\,[OH^-]^2$ luôn luôn nhỏ hơn tích số tan của nó.

Câu hỏi và bài tập

166. Cho biết các định nghĩa sau : chất điện li ; chất điện li mạnh, yếu ; độ điện li α ; hằng số điện li K ; hằng số điện li của axit K_a ; hằng số điện li của bazơ K_b ; tích số ion của nước ; pH ; môi trường trung tính, axit, kiềm ; axit – bazơ theo Brönsted ; cặp axit – bazơ liên hợp ; tích số tan Tt.

167. Phương trình điện li của chất điện li mạnh và yếu khác nhau ở chỗ nào ?

Tại sao nói rằng có thể áp dụng mọi định luật về cân bằng hóa học và sự chuyển dịch cân bằng cho phản ứng điện li của chất điện li yếu và phản ứng hòa tan chất điện li ít tan ? Minh họa bằng ví dụ cụ thể.

168. Kể một số tính chất bất thường của dung dịch chất điện li so với dung dịch chất không điện li. Giải thích.

169. Độ điện li biểu kiến là gì ? Nó khác độ điện li thực ở chỗ nào ? Giải thích nguyên nhân của sự khác nhau này.

170. Tại sao khi pha loãng dung dịch chất điện li yếu thì độ điện li α tăng và dần tiến tới bằng 1. Công thức biểu thị định luật pha loãng Ostwald ?

171. Điều kiện kết tủa và hòa tan kết tủa chất điện li ít tan là gì ? Cho ví dụ.

172. Viết phương trình điện li của các chất sau trong nước :
axit mạnh HNO_3 ; bazơ mạnh KOH ; các axit yếu HNO_2 ; H_2S ; bazơ yếu NH_3 ; các chất điện li ít tan : $BaSO_4$, PbI_2, $Fe(OH)_3$, $Ca_3(PO_4)_2$.
Viết phương trình hằng số cân bằng đối với từng chất điện li yếu và tích số tan đối với từng chất điện li ít tan kể trên.

173. Có các dung dịch các chất sau, mỗi dung dịch chỉ chứa một chất : đường glucoza, NaCl, $MgCl_2$. Chúng đều có cùng nồng độ molan . Độ điện li của NaCl và $MgCl_2$ đều bằng 1. Hãy so sánh độ giảm áp suất hơi ΔP, độ tăng nhiệt độ sôi Δt_s và độ giảm nhiệt độ đông đặc Δt_d giữa ba dung dịch đó.

174. Dung dịch chứa 2,21 g $CaCl_2$ trong 100 g nước ở 293K có áp suất hơi bão hòa là 2 319,8 Pa. Áp suất hơi của nước nguyên chất ở nhiệt độ này là 2 338,5 Pa. Tính độ điện li biểu kiến của $CaCl_2$ trong dung dịch. Biết rằng Ca = 40, Cl = 35,5, H = 1, O = 16.

175. Xác định độ điện li biểu kiến của HIO_3 trong dung dịch chứa 0,506 g HIO_3 trong 22,48 g C_2H_5OH. Dung dịch này sôi ở 351,624K, còn rượu etilic nguyên chất sôi ở 351,46K. Hằng số nghiệm sôi của rượu etilic là 1,19.
Cho biết C = 12, H = 1, O = 16, I = 127 .

176. Tính nhiệt độ đông đặc của dung dịch chứa 7,308 g NaCl trong 0,250 kg nước, biết rằng ở 291K áp suất thẩm thấu của dung dịch này là $2{,}1077.10^6$ Pa, khối lượng riêng của dung dịch là 1 $g.cm^{-3}$.
Cho biết Na = 23, Cl = 35,5, k_d (H_2O) = 1,86.

177. Cho biết những bazơ liên hợp của những axit sau : NH_4^+, HNO_3, $HClO_4$, HCOOH và những axit liên hợp của những bazơ sau : NH_3, OH^-, CN^-, Cl^-.

178. Dung dịch của mỗi chất sau : KBr, NH_4NO_3 và KCH_3COO là môi trường axit, trung tính hay kiềm ? Giải thích bằng phương trình phản ứng.

179. Tính pH của các dung dịch sau :
- 0,01 mol HCl trong 10 cm^3 dung dịch.
- HNO_3 $6{,}3.10^{-8}$ M.
- 8 g NaOH trong 1 lít dung dịch.
- 4.10^{-7} g NaOH trong 1 lít dung dịch.

Cho biết Na = 23, O = 16, H = 1

180. Tính pH của các dung dịch sau :

- CH_3COOH 10^{-4} M, $K_a = 1{,}8{,}10^{-5}$.
- CH_3COOH 10^{-1} M .
- CH_3COONa 10^{-2} M .
- NH_3 10^{-3} M, $K_b = 1{,}8.10^{-5}$
- $H_2C_2O_4$ 0,1 M, $K_{1_a} = 6{,}3.10^{-2}$ và $K_{2_a} = 5.10^{-5}$
- NH_4NO_2 10^{-2}M, K_a của NH_4^+ là $6{,}3.10^{-10}$ và K_b của NO_2^- là 2.10^{-11}.
- $NaHCO_3$ 2.10^{-2}M, biết rằng K_1 và K_2 của H_2CO_3 lần lượt là $10^{-6{,}35}$ và $10^{-10{,}33}$.

181. Tính độ điện li $\propto$ và pH của dung dịch HCOOH 1M và dung dịch HCOOH 10^{-2} M, biết rằng K_a của HCOOH là $1{,}7.10^{-4}$. So sánh $\propto$ của HCOOH ở hai dung dịch. Giải thích.

182. Có dung dịch CH_3COOH 0,1 M, K_a (CH_3COOH) = $1{,}58.10^{-5}$. Hỏi :

- Cần phải thêm bao nhiêu mol CH_3COOH vào 1 lít dung dịch đó để $\propto$ của axit giảm đi một nửa (coi thể tích không biến đổi khi thêm). Tính pH của dung dịch mới này.
- Nếu thêm vào 1 lít dung dịch CH_3COOH 0,1 M một lượng HCl là 0,05 mol (thể tích dung dịch không biến đổi) thì pH của dung dịch là bao nhiêu ? Nếu chỉ thêm 10^{-3} mol HCl thì pH bằng mấy ?

183. Tính lượng NaF có trong 100 ml dung dịch HF 0,1 M, biết rằng dung dịch có pH = 3, K_a của HF là $3{,}17.10^{-4}$ và nguyên tử khối của F là 19, của Na là 23.

184. Có dung dịch NH_3 10^{-2}M, K_b của NH_3 là $1{,}8.10^{-5}$:

- Tính pH của dung dịch.
- Nếu trong 100 ml dung dịch trên có 0,535 g NH_4Cl hòa tan thì pH sẽ là bao nhiêu ? Cho biết N = 14, H = 1, Cl = 35,5 .

185. Tính độ hòa tan ($mol.l^{-1}$) của $BaSO_4$:

- trong nước nguyên chất ;
- trong dung dịch $BaCl_2$ 10^{-2}M.

Biết rằng $Tt_{BaSO_4} = 10^{-10}$.

186. Có tạo kết tủa $Mg(OH)_2$ không khi :

- Trộn 100 ml dung dịch $Mg(NO_3)_2$ $1,5.10^{-3}$ M với 50 ml dung dịch NaOH 3.10^{-5}M.

- Trộn hai thể tích bằng nhau của hai dung dịch $Mg(NO_3)_2$ 2.10^{-3}M và NH_3 4.10^{-3}M.

Biết rằng $Tt_{Mg(OH)_2} = 10^{-11}$ và K_b (NH_3) = $1,58.10^{-5}$.

187. Có 0,768 g CaC_2O_4. Tích số tan của CaC_2O_4 ở 20°C là $3,6.10^{-9}$:

- Tính thể tích tối thiểu của nước nguyên chất cần để hòa tan hoàn toàn lượng CaC_2O_4 trên (sự biến đổi thể tích khi hòa tan là không đáng kể).

- Nếu dùng dung dịch $CaCl_2$ 0,06 M để hòa tan hoàn toàn lượng CaC_2O_4 trên thì cần thể tích tối thiểu là bao nhiêu ?

Cho biết Ca = 40, C =12, 0 = 16, $\propto_{CaC_2O_4} = 1$.

188. Cation Fe^{3+} là axit, phản ứng với nước theo phương trình :

$$Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H_3O^+.$$

K_a của Fe^{3+} là $10^{-2,2}$. Hỏi ở nồng độ nào của $FeCl_3$ thì bắt đầu có kết tủa $Fe(OH)_3$. Tính pH của dung dịch đó. Biết rằng $Tt_{Fe(OH)_3} = 10^{-38}$.

189. Dung dịch bão hòa AgCl có pH = 7. Trộn 950 ml dung dịch bão hòa AgCl với 50 ml dung dịch HCl 1M. Tính pH của dung dịch và nồng độ của Ag^+ sau khi trộn, biết rằng $Tt_{AgCl} = 1,77.10^{-10}$.

190. Độ hòa tan của $Mg(OH)_2$ trong nước nguyên chất ở 25°C và 100°C lần lượt là $8,99.10^{-3}$ và $4,002.10^{-2}$ $g.l^{-1}$:

- Tính tích số tan của $Mg(OH)_2$ ở hai nhiệt độ trên.

- Tính pH của dung dịch bão hòa $Mg(OH)_2$ ở 25°C.

- Tính ΔH^o của phản ứng hòa tan $Mg(OH)_2$, coi ΔH^o là hằng số trong khoảng nhiệt độ xét.

- Tính ΔG^o và ΔS^o của phản ứng hòa tan $Mg(OH)_2$ ở nhiệt độ 25°C. Cho biết Mg = 24, O = 16, H = 1.

Chương X

ĐỘNG HÓA HỌC

Vận tốc phản ứng *v*

Là đại lượng đặc trưng cho độ nhanh chậm của sự xảy ra phản ứng.

Vận tốc phản ứng thường được đo bằng độ biến thiên nồng độ của một trong các chất tham gia hoặc tạo thành trong một đơn vị thời gian :

$$\bar{v} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad , \qquad (10.1)$$

$\bar{v}$ – vận tốc trung bình trong khoảng thời gian từ t_1 đến t_2 ; ΔC – sự biến thiên nồng độ $mol.l^{-1}$ của chất khảo sát từ C_1 đến C_2. Dấu cộng ứng với việc xác định v theo sự biến thiên nồng độ chất tạo thành, còn dấu trừ ứng với chất tham gia.

Khi $\Delta t \to 0$ thì v tức thời là :

$$v = \pm \frac{dC}{dt} \quad . \qquad (10.2)$$

Ảnh hưởng của nồng độ đến *v*, định luật tác dụng khối lượng

– ***Phản ứng đồng thể*** : v tỉ lệ thuận với tích số nồng độ (với số mũ thích hợp) của các chất tham gia phản ứng (định luật tác dụng khối lượng Guldberg và Waage).

Ví dụ : $aA + bB \to pC$

$$v = k\,[A]^m[B]^n, \qquad (10.3)$$

[A], [B] – nồng độ $mol.l^{-1}$ của chất A và B ở thời điểm tính v ; m, n – những con số, nói chung $m \neq a$ và $n \neq b$ và chúng được xác định bằng thực nghiệm ; tổng $m + n$ được gọi là *bậc của phản ứng*,

trong đó *m là bậc theo A* và *n là bậc theo B* ; k – hệ số tỉ lệ, phụ thuộc bản chất của các chất tham gia và nhiệt độ. Đối với phản ứng xác định và nhiệt độ không đổi, k = const và được gọi là *hằng số vận tốc*. Khi [A] = [B] = 1 mol.l^{-1} thì $v = k$, nên k còn được gọi là vận tốc riêng của phản ứng.

Phương trình (10.3) được gọi là *phương trình động học* của phản ứng, nó là phương trình cơ bản của động học hình thức.

– ***Phản ứng dị thể*** : Trong trường hợp phản ứng có chất rắn tham gia thì trong phương trình động học không có mặt nồng độ chất rắn, vì nồng độ chất rắn được coi là có giá trị không đổi và được đưa vào hằng số vận tốc.

Ví dụ : $C(r) + O_2(k) \rightarrow CO_2(k)$

$v = k'.\text{const}.[O_2] = k[O_2]$.

Bậc phản ứng, phân tử số và cơ chế phản ứng

– Bậc phản ứng được xác định bằng tổng $m + n$ trong phương trình (10.3) :

$m + n = 1$: phản ứng bậc một

$m + n = 2$: phản ứng bậc hai

$m + n = 3$: phản ứng bậc ba.

Ngoài ra người ta còn gặp phản ứng bậc không và phản ứng bậc là phân số.

– Phản ứng hóa học mà chúng ta thường viết nói chung là phản ứng tổng cộng của nhiều giai đoạn trung gian. Mỗi gian đoạn trung gian được gọi là một *giai đoạn sơ cấp*. Vận tốc của giai đoạn sơ cấp nào xảy ra chậm nhất sẽ quyết định v của cả quá trình phản ứng.

Ví dụ : $H_2O_2 + 2\,HI \rightarrow 2H_2O + I_2$ (a)

Phản ứng này xảy ra theo hai giai đoạn sơ cấp sau :

$H_2O_2 + HI \rightarrow HIO + H_2O$ (b) xảy ra chậm

$HIO + HI \rightarrow I_2 + H_2O$ (c) xảy ra nhanh

Từ đó vận tốc của phản ứng (a) là :

$$v = k[H_2O_2]\,[HI]$$

Trong trường hợp này các giá trị m và n trùng với các hệ số của

H_2O_2 và HI trong phản ứng (b), là giai đoạn quyết định v của cả quá trình. Bậc của phản ứng (a) là hai.

Bằng thực nghiệm người ta xác định được phương trình động học của phản ứng, từ đó đề xuất các giai đoạn sơ cấp của phản ứng, nghĩa là đề xuất *cơ chế của phản ứng*.

– Số các phân tử tham gia vào một giai đoạn sơ cấp được gọi là *phân tử số* phản ứng của giai đoạn đó. Ví dụ phản ứng (b) và (c) ở trên đều có phân tử số bằng 2. Phân tử số của giai đoạn (b) chậm nhất xác định bậc chung của phản ứng (a).

Phản ứng có phân tử số bằng 1 được gọi là phản ứng một phân tử, bằng 2 là phản ứng hai phân tử. Phản ứng ba phân tử trở lên rất hiếm.

Qui tắc Van't Hoff về ảnh hưởng của nhiệt độ đến *v*

Bằng thực nghiệm Van't Hoff nhận thấy rằng cứ tăng thêm 10^oC thì vận tốc phản ứng tăng γ lần, γ thường có giá trị từ 2 đến 4. γ được gọi là hệ số nhiệt độ của vận tốc phản ứng :

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma \quad .$$

Từ đó rút ra :

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \qquad (10.4)$$

Phương trình (10.4) gần đúng trong khoảng nhiệt độ không cao.

Phương trình Arrhénius về ảnh hưởng của nhiệt độ đến *v*

Bằng thực nghiệm Arrhénius rút ra phương trình về ảnh hưởng của nhiệt độ đến v chính xác hơn :

$$\ln k = \frac{A}{T} + \ln\beta, \qquad (10.5)$$

A và β – những hằng số đặc trưng cho mỗi phản ứng. Giá trị của A có thể được xác định theo đồ thị $\ln k - \frac{1}{T}$ với $tg\alpha = A$ hoặc dựa vào các giá trị k ở hai nhiệt độ khác nhau :

$$-\begin{cases} \ln k_2 = \dfrac{A}{T_2} + \ln \beta \\ \ln k_1 = \dfrac{A}{T_1} + \ln \beta \end{cases}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = A\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (10.6)$$

Thuyết va chạm hoạt động

Giả thiết có phản ứng :

$$A(k) + B(k) \rightarrow AB(k) \quad .$$

Để phản ứng có thể xảy ra thì các phân tử A và B phải va chạm vào nhau, nhưng không phải mọi va chạm đều gây ra phản ứng, mà chỉ những *va chạm có hiệu quả* mới gây ra phản ứng. Sự va chạm có hiệu quả chỉ xảy ra giữa các phân tử có năng lượng đủ lớn được gọi là các *phân tử hoạt động*(1).

Trong một chất ở nhiệt độ thường số phân tử hoạt động thường rất ít so với tổng số các phân tử. Đối với khí lí tưởng, theo định luật phân bố Boltzman số phân tử hoạt động N^* trong tổng số phân tử N là :

$$\frac{N^*}{N} = e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad , \qquad (10.7)$$

E_A – năng lượng cần thiết để chuyển một mol khí A có năng lượng trung bình trở thành hoạt động, được gọi là năng lượng hoạt hóa khí A, $J.mol^{-1}$; R – hằng số khí lí tưởng $R = 8{,}314\ J.K^{-1}\ mol^{-1}$.

Công thức (10.7) dùng được cho cả những loại hạt có tính chất tương tự như các phân tử khí lí tưởng.

ý nghĩa của hằng số A trong phương trình Arrhénius

Xét phản ứng :

$$A(k) + B(k) \rightarrow AB(k)$$

có vận tốc phản ứng :

$$v = k\ C_A.C_B \quad . \qquad (10.8)$$

---

(1) Vậy nhiệt độ tăng có tác dụng làm tăng số va chạm có hiệu quả, mà nguyên nhân chính lả do tăng số phân tử hoạt động.

Theo thuyết va chạm hoạt động thì chỉ những phân tử hoạt động mới gây ra phản ứng, nên :

$$v = \beta\, C_A^*\, C_B^* \quad , \qquad (10.9)$$

β – hệ số tỉ lệ ; C_A^*, C_B^* – nồng độ $mol.l^{-1}$ của các phân tử hoạt động A, B.

$$\text{Theo (10.7) } C_A^* = C_A\, e^{-\frac{E_A}{RT}} \text{ và } C_B^* = C_B\, e^{-\frac{E_B}{RT}} \quad . \qquad (10.10)$$

Thay (10.10) vào (10.9) và đặt $E_A + E_B = E_a$ ta có :

$$v = \beta\, e^{-\frac{E_A + E_B}{RT}} \,.\, C_A.C_B = \beta\, e^{-\frac{E_a}{RT}} \,.\, C_A C_B \quad . \qquad (10.11)$$

So sánh (10.8) và (10.11) ta thấy :

$$k = \beta\, e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\Rightarrow \qquad \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln \beta \quad . \qquad (10.12)$$

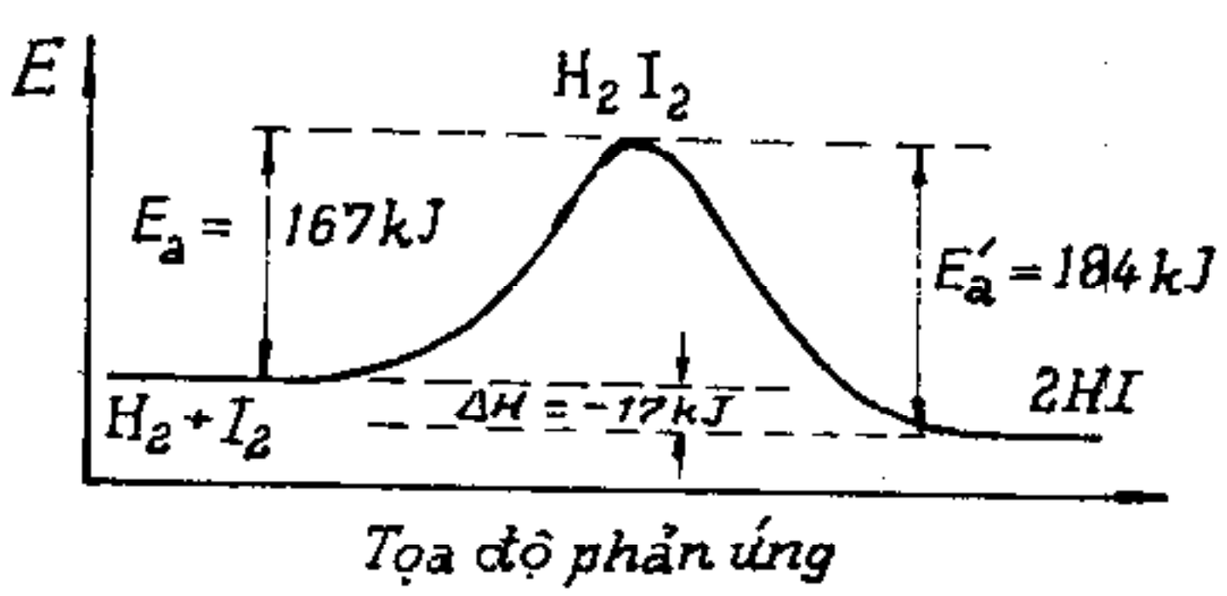
Từ (10.5) và (10.12) ta rút ra :

$$A = -\frac{E_a}{R} \quad . \qquad (10.13)$$

Vậy theo (10.12) thì E_a càng nhỏ, phản ứng sẽ có vận tốc càng lớn. *E_a là năng lượng hoạt hóa của phản ứng* xét ở trên. Nó cũng thường được tính bằng $J.mol^{-1}$. Ta có thể thấy rõ ý nghĩa của E_a qua giản đồ năng lượng của phản ứng :

$$H_2(k) + I_2(k) \rightleftarrows 2HI(k)$$

trên hình 10.1. Nó chính là hàng rào thế năng mà các chất tham gia phản ứng phải vượt qua để hình thành các sản phẩm phản ứng.



Hình 10.1. Giản độ năng lượng của phản ứng (ở 600 - 800K)

Trên hình 10.1, E_a là năng lượng hoạt hóa của phản ứng thuận, E'_a là năng lượng hoạt hóa của phản ứng nghịch, hiệu số $E_a - E'_a = \Delta H$ là hiệu ứng nhiệt của phản ứng thuận.

Thuyết trạng thái chuyển tiếp

Theo thuyết này khi các phân tử hoạt động va chạm vào nhau phải có định hướng thuận lợi mới gây ra phản ứng. Khi đó các mối liên kết trong các phân tử tham gia phản ứng bị yếu đi, đứt ra và hình thành chất trung gian không bền có năng lượng lớn. Chất trung gian này được gọi là *phức chất hoạt động* và trạng thái trung gian này được gọi là *trạng thái chuyển tiếp*. Phức chất hoạt động chỉ tồn tại trong một thời gian rất ngắn, sau đó phân hủy thành sản phẩm phản ứng kèm theo sự giải phóng năng lượng.

Như vậy *theo thuyết này E_a chính là năng lượng cần thiết để chuyển các chất tham gia phản ứng thành phức chất hoạt động*. Phức chất hoạt động trong trường hợp phản ứng $H_2 + I_2$ là H_2I_2 (h.10.1).

Chất xúc tác

Là chất làm biến đổi vận tốc phản ứng, nhưng nó không có trong thành phần của sản phẩm cuối cùng của phản ứng.

Chất xúc tác thuận (dương) : chất làm tăng v.

Chất xúc tác nghịch (âm) : chất làm giảm v [1] .

Sự xúc tác

Là hiện tượng làm biến đổi vận tốc phản ứng dưới tác dụng của chất xúc tác.

Xúc tác đồng thể : chất xúc tác và các chất tham gia phản ứng ở cùng một pha.

Xúc tác dị thể : chất xúc tác và các chất phản ứng ở các pha khác nhau.

Xúc tác men : sự xúc tác dưới tác dụng của men.

Vài đặc tính của chất xúc tác

– Tính chọn lọc : một chất xúc tác có thể làm xúc tác cho phản ứng này nhưng chưa chắc đã làm xúc tác cho phản ứng khác.

---

(1) Trong một số tài liệu gọi là chất úc chế phản ứng . Như vậy chất xúc tác là chất làm tăng vận tốc phản ứng.

– Chất xúc tác thuận có tác dụng làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

– Chất xúc tác không làm chuyển dịch cân bằng, nó chỉ làm cho phản ứng chóng đạt tới cân bằng (xúc tác thuận).

– Trong xúc tác đồng thể, tác dụng của xúc tác tỉ lệ với nồng độ chất xúc tác.

Chất độc của xúc tác

Là chất làm giảm hoặc ngừng hoạt tính của chất xúc tác.

Chất kích thích xúc tác

Là chất làm tăng hoạt tính của chất xúc tác.

Chất mang chất xúc tác

Là chất có bề mặt riêng lớn có tác dụng mang chất xúc tác trên bề mặt để làm tăng tác dụng của chất xúc tác.

Cơ chế của xúc tác đồng thể

Thường được giải thích bằng thuyết hợp chất trung gian. Nếu phản ứng giữa A và B xảy ra chậm, nhưng khi có mặt chất xúc tác X xảy ra nhanh, thì cơ chế của xúc tác như sau :

$$A + X = AX$$

$$AX + B = AB + X$$

Cả hai phản ứng đều xảy ra nhanh do tạo thành hợp chất trung gian AX. Một số phản ứng xúc tác dị thể cũng được giải thích bằng thuyết này.

Cơ chế của xúc tác dị thể

Thường được giải thích bằng thuyết hấp phụ : chất xúc tác hấp phụ các chất phản ứng làm tăng nồng độ và đặc biệt làm tăng hoạt tính của các chất phản ứng.

Phản ứng phức tạp

Là phản ứng gồm nhiều giai đoạn trung gian hoặc cùng một lúc phản ứng đi theo nhiều hướng khác nhau, phổ biến nhất là các phản ứng nối tiếp, song song, thuận nghịch, dây chuyền, v.v.

Câu hỏi và bài tập

191. Định nghĩa vận tốc phản ứng, vận tốc trung bình và vận tốc tức thời của phản ứng.

192. Bậc phản ứng, phân tử số của phản ứng là gì? Viết phương trình động học của các phản ứng sau đây và cho biết bậc phản ứng của chúng :

$$2ICl + {}^{*}H_2 \rightarrow 2HCl + I_2$$

có bậc 1 theo ICl và bậc 1 theo H_2.

$$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$$

có bậc 2 theo NO và bậc 1 theo Br_2

Phát biểu định luật tác dụng khối lượng Guldberg và Waage.

193. Phản ứng $2ICl + H_2 \longrightarrow 2HCl + I_2$

xảy ra theo cơ chế hai giai đoạn sau :

$$ICl + H_2 \rightarrow HI + HCl$$
$$ICl + HI \rightarrow HCl + I_2.$$

Dựa vào số liệu ở bài 192 hãy cho biết giai đoạn nào quyết định vận tốc của cả quá trình phản ứng?

194. Nội dung của qui tắc Van't Hoff về ảnh hưởng của nhiệt độ đến vận tốc phản ứng là gì? Tại sao khi nhiệt độ tăng thì vận tốc phản ứng tăng?

195. Phương trình Arrhénius về ảnh hưởng của nhiệt độ đến vận tốc phản ứng. Ý nghĩa của mỗi đại lượng trong phương trình đó.

196. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng là gì? Có cách nào để làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng không? Công thức tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng thuận nghịch dựa vào năng lượng hoạt hóa.

197. Nội dung của thuyết va chạm hoạt động và thuyết trạng thái chuyển tiếp như thế nào ?

198. Định nghĩa chất xúc tác, sự xúc tác, chất độc xúc tác, chất kích thích xúc tác, chất mang xúc tác, sự xúc tác đồng thể, dị thể, xúc tác men, phản ứng phức tạp.

199. Đặc tính của chất xúc tác. Cơ chế của xúc tác đồng thể và dị thể.

200. Có phản ứng xảy ra trong dung dịch :

$$S_2O_8^{2-} + 2\,I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2.$$

Nếu tăng nồng độ của $S_2O_8^{2-}$ lên gấp hai lần thì vận tốc ban đầu của phản ứng tăng lên hai lần. Tương tự như vậy khi tăng nồng độ của I^- lên hai lần. Cho biết bậc của phản ứng.

201. Khí NO tác dụng với khí H_2 theo phản ứng :

$$2NO + 2H_2 \rightarrow 2H_2O + N_2$$

có bậc bằng bao nhiêu? Biết rằng nếu dùng một lượng dư lớn H_2 thì vận tốc phản ứng là bậc 2 đối với NO, nếu dùng lượng dư lớn NO thì v là bậc 1 đối với H_2.

202. Có phản ứng sau :

$$2\ N_2O_5 = 4\ NO_2 + O_2.$$

Hãy cho biết mối liên quan giữa vận tốc phân hủy N_2O_5, vận tốc hình thành NO_2, O_2 và vận tốc của phản ứng.

203. Có phản ứng sau xảy ra trong dung dịch :

$$C_2H_5Br + KOH \rightarrow C_2H_5OH + KBr$$

Nồng độ ban đầu của KOH là 0,07 N. Sau 30 phút người ta lấy ra 10 ml dung dịch hỗn hợp phản ứng thì thấy nó phản ứng vừa đủ với 12,84 ml dung dịch HCl 0,05N. Tính vận tốc trung bình của phản ứng trong khoảng thời gian trên.

204. Phản ứng :

$$H_2(k) + I_2(k) \rightarrow 2HI(k)$$

có bậc theo hiđro là 1, theo iot là 1. Lúc đầu chỉ có 2,5 mol H_2 và 2,5 mol I_2 trong bình dung tích 10 lit. Sau 20 giây chỉ còn lại 2,4 mol I_2. Tính vận tốc ban đầu và vận tốc sau 20 giây của phản ứng, biết rằng hằng số vận tốc $k = 8{,}33.10^{-3}\ mol^{-1}.l.s^{-1}$.

205. Có phản ứng bậc 1 sau :

$$CCl_3COOH\ (k) \rightarrow CHCl_3\ (k) + CO_2(k)\ .$$

Hằng số vận tốc ở 44°C là $2{,}19.10^{-7}s^{-1}$ và ở 100°C là $1{,}32.10^{-3}s^{-1}$. Viết phương trình động học của phản ứng và tính hệ số nhiệt độ của vận tốc phản ứng.

206. Có phản ứng sau :

$$H_2(k) + Cl_2(k) \rightleftarrows 2HCl\ (k)\ .$$

Năng lượng hoạt hóa của phản ứng thuận $E_a = 154{,}8\ kJ.mol^{-1}HCl$. Nang lượng hoạt hóa của phản ứng nghịch

$$E'_a = 247{,}3\ \text{kJ.mol}^{-1}\text{HCl}.$$

Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng trên.

207. Có phản ứng phân hủy sau :

$$CH_3 - CH_3\ (k) \rightarrow CH_2 = CH_2\ (k) + H_2(k)\ .$$

Ở 507°C , hằng số vận tốc phản ứng $k_1 = 2{,}3.10^{-4}s^{-1}$. Ở 527°C thì vận tốc phản ứng tăng lên gấp đôi :

– tính các hằng số A và $\ln\beta$ trong phương trình Arrhénius ;

– tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng ;

– vận tốc của phản ứng trên được tính bằng công thức sau :

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC_{CH_3-CH_3}\ .$$

Hãy thiết lập phương trình liên hệ giữa hằng số vận tốc k, thời gian phản ứng t và nồng độ chất phản ứng. Từ đó tính thời gian để một nửa nồng độ ban đầu của $CH_3 - CH_3$ bị phân hủy ở 527°C.

208. Có phản ứng xảy ra trong dung dịch :

$$C_2H_5I + NaOH \rightarrow C_2H_5OH + NaI.$$

Nồng độ ban đầu của hai chất tham gia phản ứng bằng nhau. Để một nửa lượng ban đầu của các chất phản ứng chuyển thành sản phẩm ở 32°C cần 906 phút. Hỏi ở 60°C thì cần bao lâu, biết rằng hệ số nhiệt độ của vận tốc phản ứng là 2,83 :

– tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng ;

– vận tốc của phản ứng trên được tính bằng công thức sau :

$$-\frac{dC}{dt} = kC_{C_2H_5I} \cdot C_{NaOH} = kC^2$$

Hãy thiết lập phương trình liên hệ giữa hằng số vận tốc k, thời gian phản ứng t và nồng độ chất phản ứng. Từ đó tính hằng số vận tốc k ở hai nhiệt độ đã nêu ở trên, nếu nồng độ ban đầu của mỗi chất tham gia phản ứng đều bằng 0,05M.

Chương XI

CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN HÓA [1]

Điện cực kim loại

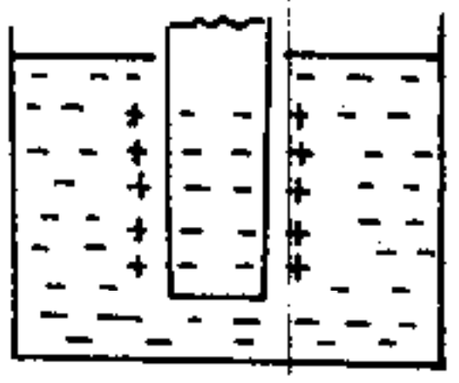
Khi nhúng một thanh kim loại vào trong nước thì do tác dụng của các phân tử có cực của nước, các ion kim loại bị tách ra khỏi bề mặt kim loại tạo thành ion hiđrat hóa, còn các electron ở lại trong thanh kim loại. Tuy nhiên quá trình này bị ngừng ngay vì điện tích trong kim loại và dung dịch là khác dấu. Kết quả tạo nên cân bằng động sau :

$$M + mH_2O \rightleftarrows M^{n+}.mH_2O + ne \text{ (trong kim loại)},$$

M – kí hiệu nguyên tử kim loại trong kim loại rắn ; $M^{n+}.mH_20$ – ion kim loại hiđrat hóa.

Nếu hòa tan một lượng muối kim loại chứa M^{n+} vào nước, thì cân bằng trên bị chuyển dịch từ phải sang trái, nghĩa là một số ion M^{n+} trở lại vào thanh kim loại. Vậy cân bằng trên vẫn được thiết lập khi nhúng kim loại vào dung dịch muối của nó và khi đó ta có một *điện cực kim loại*.

Ở ranh giới kim loại và dung dịch của điện cực có một *lớp điện tích kép* (h.11.1), do đó sinh ra một *hiệu số điện thế* giữa chúng. Giá trị của hiệu số điện thế này phụ thuộc vào bản chất của kim loại, bản chất của dung môi, nồng độ ion M^{n+} và nhiệt độ, nghĩa là phụ thuộc vào lớp điện tích kép trên.



Hình 11.1. Lớp điện tích kép ở ranh giới kim loại và dung dịch

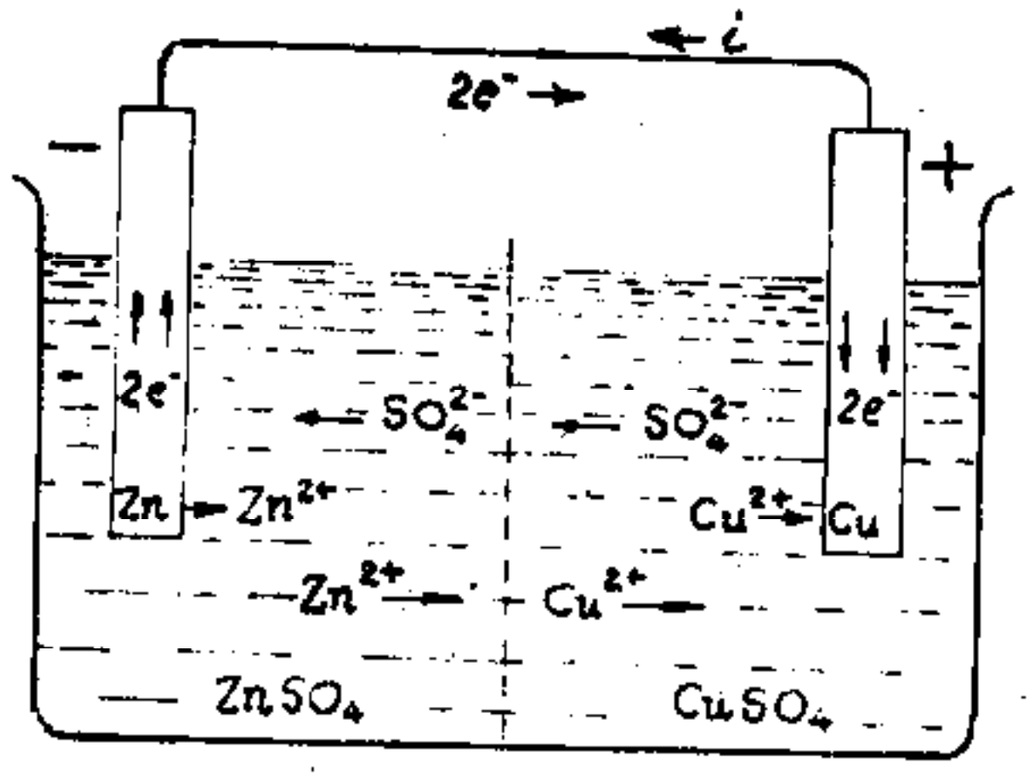
Ví dụ : So sánh điện cực kẽm và điện cực đồng trong cùng điều kiện : ion Zn^{2+} từ thanh kim loại đi ra dung dịch nhiều hơn so với ion Cu^{2+} đi ra dung dịch, do đó số electron dư trên thanh kẽm nhiều hơn trên thanh đồng và hai điện cực này có hiệu số điện thế giữa kim loại và dung dịch là khác nhau.

---

(1) Trong chương này chỉ xét các quá trình xảy ra trong dung môi là nước.

Pin

Khi nối hai thanh kim loại của hai điện cực bằng một dây dẫn điện và cho hai dungdịch tiếp xúc với nhau, nhưng để tránh sự trộn lẫn người ta ngăn cách chúng bằng một màng ngăn được làm bằng nguyên liệu xốp thì sẽ tạo thành một pin. Ví dụ pin kẽm – đồng (h.11.2).



Hình 11.2. Pin kẽm-đồng (Kí hiệu của pin này là : $Zn|ZnSO_4||CuSO_4|Cu$)

Trong pin kẽm–đồng, ở thanh kẽm có dư điện tích âm (các electron) hơn so với ở thanh đồng, nên khi pin hoạt động các electron sẽ chuyển từ điện cực kẽm sang điện cực đồng theo dây dẫn, còn dòng điện di chuyển ngược với dòng electron. Điện cực âm của pin sẽ là điện cực có dư điện tích âm hơn, ở đây là điện cực kẽm, còn điện cực dương là điện cực đồng. Trong quá trình hoạt động của pin, kim loại kẽm mất electron nên bị mòn dần :

$$Zn - 2e = Zn^{2+},$$

còn ở điện cực đồng lại tích tụ đồng kim loại do :

$$Cu^{2+} + 2e = Cu .$$

Hóa năng của phản ứng trong pin :

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

đã *chuyển thành điện năng*.

Vậy để tạo thành một pin phải có hai điện cực khác nhau, một điện cực âm hơn điện cực kia, hay nói cách khác : giữa hai điện cực phải có hiệu số điện thế khác không, nghĩa là hiệu số điện thế giữa kim loại và dung dịch muối của nó ở hai điện cực phải khác nhau.

Điện cực trơ nhúng trong dung dịch chứa cặp oxi hóa-khử

Điện cực trơ là điện cực mà ion của nó không chuyển vào dung dịch, đó là điện cực làm bằng các kim loại rất bền về mặt hóa học như platin, vàng. Khi nhúng ví dụ kim loại platin vào dung dịch chứa một cặp oxi hóa khử, chẳng hạn $FeCl_3 - FeCl_2$, thì ion Fe^{3+} sẽ lấy electron của platin theo quá trình :

$$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+} .$$

Thanh platin sẽ tích điện dương, còn dung dịch dư ion Cl^- sẽ tích điện âm. Điện tích dương trên thanh platin ngăn cản ion Fe^{3+} tiếp tục lấy electron, mặt khác thanh platin tích điện dương có khả năng lấy electron của Fe^{2+} để biến nó thành Fe^{3+}. Kết quả thành lập cân bằng động :

$$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$$

Vậy giữa kim loại và dung dịch cũng xuất hiện một hiệu số điện thế và để tạo một pin người ta cũng có thể dùng loại điện cực này.

Điện cực khí

Là điện cực tiếp xúc với khí và dung dịch chứa dạng oxi hóa (hoặc dạng khử) của nó. Vật liệu dùng làm điện cực phải không được chuyển ion của nó vào dung dịch và không tác dụng hóa học với khí, nhưng có khả năng hấp phụ khí và làm xúc tác cho phản ứng :

dạng oxi hóa + ne $\rightleftarrows$ khử của khí đó.

Ví dụ điện cực hiđro được làm bằng platin có phủ một lớp muội platin có khả năng hấp phụ một lượng lớn khí H_2, được nhúng trong dung dịch H_2SO_4 (chứa ion H_3O^+ là dạng oxi hóa của H_2). Ở điện cực này có cân bằng :

$$2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows H_2(k) + 2H_2O.$$

Vậy giữa điện cực và dung dịch xuất hiện một hiệu số điện thế tương tự như hai loại điện cực đã xét ở trên.

Điện cực chuẩn hiđro

Vì không thể xác định được giá trị tuyệt đối của hiệu số điện thế giữa điện cực và dung dịch, nên phải qui ước lấy một điện cực nào đó làm chuẩn và gán cho nó một giá trị hiệu số điện thế. Người ta qui ước lấy điện cực chuẩn hiđro làm chuẩn. Đó là điện cực khí đã được mô tả ở trên với những điều kiện như sau :

– áp suất (chính xác hơn là hoạt áp) của H_2 khí bằng 1 atm ;

– nồng độ (chính xác hơn là hoạt độ) của ion H_3O^+ bằng 1 $mol.l^{-1}$.

Trong những điều kiện như vậy, hiệu số điện thế của điện cực với dung dịch ở nhiệt độ bất kì được qui ước bằng 0,00V và được kí hiệu là $\varepsilon^o_{H_3O^+/H_2} = 0,00V$, nghĩa là hiệu số điện thế này ứng với quá trình cân bằng ở điện cực như sau :

$$2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows H_2(k) + 2H_2O(l).$$

Giá trị của hiệu số điện thế này bây giờ được gọi là *thế điện cực chuẩn của hidro* hoặc *thế khử chuẩn của hidro*.

Điều kiện chuẩn của các loại điện cực

Một điện cực được coi là ở điều kiện chuẩn khi :

- nồng độ (đúng hơn là hoạt độ) của ion hoặc phân tử tham gia phản ứng điện cực bằng 1M, nếu là chất khí thì áp suất (đúng hơn là hoạt áp) riêng phần của khí đó bằng 1atm ;

- ở nhiệt độ xác định.

Ví dụ : Điện cực chuẩn của kẽm là thanh kẽm nhúng trong dung dịch chứa ion Zn^{2+} có nồng độ là 1M. Điện cực chuẩn của cặp Fe^{3+}/ Fe^{2+} là điện cực gồm dây platin nhúng trong dung dịch có $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 1M$.

Có những điện cực mà chất tham gia phản ứng điện cực tan ít trong nước, ví dụ điện cực bạc nhúng trong dung dịch AgCl. Phản ứng điện cực của điện cực này như sau :

$$AgCl\downarrow + e \rightleftarrows Ag + Cl^- ,$$

và điều kiện chuẩn của điện cực là :

- dung dịch bão hòa AgCl trong điều kiện $[Cl^-] = 1M$ (vì Cl^- cũng là ion tham gia phản ứng điện cực) ;

- ở nhiệt độ xác định.

Thế khử chuẩn (thế điện cực chuẩn)

Với mục đích so sánh người ta qui ước rằng các phản ứng điện cực được viết dưới dạng quá trình khử như sau :

$$\text{oxi hóa} + ne \rightleftarrows \text{khử} .$$

Ví dụ :

$$Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn$$

$$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}.$$

Trên cơ sở qui ước này người ta xác định thế điện cực của các điện cực chuẩn khi so sánh với điện cực chuẩn hidro bằng cách ghép điện cực cần xác định thế với điện cực chuẩn hidro thành pin và xác định hiệu số điện thế lớn nhất giữa hai điện cực (nghĩa là đo trong điều kiện pin không làm việc). Nó có giá trị dương nếu thế của điện cực được xác định cao hơn thế của điện cực hidro và ngược lại nó có

giá trị âm (vì thế điện cực chuẩn của hiđro được qui ước bằng 0,00V). Giá trị xác định được trong điều kiện này được gọi là *thế khử chuẩn*[1] (hoặc *thế điện cực chuẩn*) và được kí hiệu là $\varepsilon^{o}_{ox/kh}$[1], nghĩa là ứng với quá trình khử sau :

$$\text{dạng oxi hóa(ox)} + ne \rightleftarrows \text{dạng khử (kh)}$$

Ví dụ : Ở 25°C :

$\varepsilon^{o}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76$ V nghĩa là ứng với quá trình :

$$Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn\ .$$

Chú ý rằng khi viết phản ứng điện cực dưới dạng quá trình oxi hóa thì thế điện cực chuẩn có dấu ngược lại. Ví dụ :

$$Zn - 2e \rightleftarrows Zn^{2+}\ ,\quad \varepsilon^{o}_{Zn/Zn^{2+}} = +\ 0,76\ V,$$

và được gọi là *thế oxi hóa*, khi đó kí hiệu được viết $\varepsilon^{o}_{kh/ox}$.

Suất điện động của pin (SĐĐ)

Là giá trị (trị số tuyệt đối) của hiệu số điện thế lớn nhất giữa hai điện cực của pin. Nó được tính bằng công thức :

$$E = \varepsilon_{+} - \varepsilon_{-}\ , \qquad (11.1)$$

E – suất điện động (SĐĐ) của pin, V ; ε_{+} – thế khử của điện cực dương (bằng von) của pin ; ε_{-} – thế khử của điện âm (bằng von) của pin.

Vì thế khử của điện cực dương luôn luôn lớn hơn thế khử của điện cực âm nên SĐĐ của pin luôn luôn dương.

Nếu pin được cấu tạo bởi hai điện cực chuẩn thì SĐĐ chuẩn của pin là :

$$E^{o} = \varepsilon^{o}_{+} - \varepsilon^{o}_{-} \qquad (11.2)$$

Các yếu tố ảnh hưởng đến sức điện động của pin. Công th ức Nernst

Xét ví dụ pin sau :

$$Pt \,\big|\, Sn^{4+}, Sn^{2+} \,\big\|\, Fe^{3+}, Fe^{2+} \,\big|\, Pt$$

$\ominus$ $\oplus$

(1) Trong một số tài liệu người ta gọi là điện thế oxi hóa khử chuẩn và cách kí hiệu có thể khác.

Phản ứng xảy ra trong pin là :

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2Fe^{2+} \quad (a)$$

($2e$)

Giả sử pin làm việc một cách thuận nghịch nhiệt động học ở áp suất và nhiệt độ không đổi thì sự biến thiên entanpi tự do của hệ bằng công có ích lớn nhất (công điện) mà pin có thể thực hiện :

$$\Delta G = -nFE \Rightarrow E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad , \qquad (11.3)$$

n – số electron trao đổi giữa chất khử và chất oxi hóa trong phản ứng (ở đây theo phản ứng (a) thì $n = 2$) ; F – hằng số Faraday, $F = 96500\ C.mol^{-1}$; E – suất điện động của pin, V.

Nếu pin được cấu tạo bởi hai điện cực chuẩn thì :

$$\Delta G^o = -nFE^o \Rightarrow E^o = -\frac{\Delta G^o}{nF} \qquad (11.4)$$

Mặt khác theo (6.1) đối với phản ứng (a) ta lại có :

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{[Sn^{4+}]\,[Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}]\,[Fe^{3+}]^2} \quad .$$

Chia hai vế cho $-nF$ ta được :

$$-\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^o}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Sn^{4+}]\,[Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}]\,[Fe^{3+}]^2} \quad .$$

So sánh với (11.3) và (11.4) ta có :

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Sn^{2+}]\,[Fe^{3+}]^2}{[Sn^{4+}]\,[Fe^{2+}]^2} \qquad (11.5)$$

Một cách tổng quát, nếu phản ứng xảy ra trong pin như sau :

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

A,B,C,D là những chất tan trong dung dịch (có thể dưới dạng ion) thì :

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a\,[B]^b}{[C]^c\,[D]^d} \quad . \qquad (11.5)'$$

Nếu $T = 298$ K thì :

$$E = E^{o} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \quad , \qquad (11.6)$$

(11.5) và (11.5)' là công thức Nernst về ảnh hưởng của nhiệt độ và nồng độ đến SĐĐ của pin.

Các yếu tố ảnh hưởng đến thế khử

Thay (11.1) và (11.2) vào (11.5) :

$$\varepsilon_+ - \varepsilon_- = \varepsilon_+^o - \varepsilon_-^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2} =$$

$$= \varepsilon_+^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2} - \left(\varepsilon_-^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} \right) .$$

Từ đó rút ra :

$$\varepsilon_+ = \varepsilon_+^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2}$$

và

$$\varepsilon_- = \varepsilon_-^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} .$$

Trường hợp tổng quát của một cặp oxi hóa – khử :

$$ox + ne \rightleftarrows kh \quad ,$$

thì

$$\varepsilon_{ox/kh} = \varepsilon_{ox/kh}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[kh]} \qquad (11.7)$$

Ở 25°C, công thức (11.7) trở thành :

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[kh]} . \qquad (11.8)$$

(11.7) là công thức Nernst biểu thị ảnh hưởng của nhiệt độ và nồng độ đến thế khử của một cặp oxi hóa khử.

Ví dụ 1 : $Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn$

công thức Nernst có dạng (ở 25°C) :

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{0,059}{2} \lg [Zn^{2+}]$$

Zn là chất rắn nên nồng độ của nó không có mặt trong công thức tính.

Ví dụ 2 : $2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows H_2(k) + 2H_2O$

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[H_3O^+]^2}{p_{H_2}}$$

p_{H_2} – áp suất riêng phần của hiđro (atm) vì H_2 là chất khí .

Ví dụ 3 : $MnO_4^- + 5e + 8H_3O^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 12H_2O$

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]\,[H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]} .$$

Trong trường hợp này [ox] = $[MnO_4^-][H_3O^+]^8$ vì tham gia phản ứng điện cực ngoài dạng oxi hóa MnO_4^- còn có cả $8H_3O^+$.

Chiều của phản ứng oxi hóa khử (xảy ra trong dung dịch nước)

Chiều của phản ứng oxi hóa khử được xét dựa vào công thức sau :

$$\Delta G = - nFE \quad , \qquad (11.9)$$

n và F có giá trị giống như trong công thức (11.3).

$\Delta G < 0$ khi $E > 0$. Ở đây E được tính khác với (11.3) :

$$E = \varepsilon_{ox} - \varepsilon_{kh} .$$

ε_{ox} là thế khử của cặp oxi hóa khử trong phản ứng có dạng oxi hóa tham gia phản ứng, còn ε_{kh} là thế khử của cặp oxi hóa khử có dạng khử tham gia phản ứng.

Vậy để có $\Delta G < 0$ chỉ cần $\varepsilon_{ox} > \varepsilon_{kh}$.

Nếu phản ứng ở điều kiện chuẩn thì (11.9) có dạng :

$$\Delta G^o = - nFE^o, \qquad (11.10)$$

ở đây $E^o = \varepsilon^o_{ox} - \varepsilon^o_{kh}$

Ví dụ : Xét phản ứng ở điều kiện chuẩn và 25°C :

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu$$

(2e)

Dạng oxi hóa tham gia phản ứng này là Cu^{2+}, còn dạng khử tham gia phản ứng là Zn. Ta có ở 25°C :

$$\varepsilon^{o}_{Cu^{2+}/Cu} = + 0,34\ V > \varepsilon^{o}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76\ V$$

nên phản ứng đi theo chiều thuận.

Trạng thái cân bằng của phản ứng oxi hóa khử

Khi phản ứng oxi hóa khử ở trạng thái cân bằng thì :

$$\Delta G = -nFE = 0 \quad ,$$

nghĩa là $\varepsilon_{ox} = \varepsilon_{kh}$.

Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa khử

Từ công thức (6.4) và (11.10) ta có :

$$\Delta G^{o} = -RT\ln K^{(1)} = -nFE^{o},$$

và ta rút ra :

$$\ln K = \frac{nFE^{o}}{RT} \qquad (11.11)$$

Ở 25°C thì :

$$\lg K = \frac{nE^{o}}{0,059} \qquad (11.12)$$

n và E^{o} được tính giống như trong công thức (11.10).

Sự điện phân

Là quá trình oxi hóa và quá trình khử xảy ra trên bề mặt các điện cực khi cho dòng điện một chiều đi qua chất điện li nóng chảy hay đi qua dung dịch chất điện li.

Vậy sự điện phân là quá trình biến điện năng thành hóa năng.

Sự phân cực

Khi điện phân luôn luôn xuất hiện hiệu số điện thế giữa các điện cực ngược chiều với điện thế của dòng điện dùng để điện phân. Hiện tượng đó được gọi là sự phân cực. Như vậy khi bị phân cực thế của mỗi điện cực sẽ khác với thế cân bằng của nó. Nếu thế của điện cực chuyển dịch về phía dương hơn so với thế cân bằng của nó thì được gọi là *sự phân cực anôt* và ngược lại được gọi là *sự phân cực catôt*.

(1) Khi $\Delta n = 0$ thì $K_p = K_c = K_n = K_N$.

Sự phân cực nồng độ

Sự phân cực nồng độ xuất hiện do nồng độ của chất điện li ở gần anôt và catôt trở nên khác nhau khi điện phân. Để giảm sự phân cực này phải khuấy mạnh dung dịch.

Sự phân cực hóa học

Khi điện phân các sản phẩm thoát ra ở điện cực dẫn tới sự tạo thành pin có dòng điện ngược chiều với dòng điện điện phân. Hiện tượng đó được gọi là sự phân cực hóa học.

Sự phân cực điện hóa

Khi nhúng hai điện cực của dòng điện một chiều vào dung dịch chất điện li thì do tác dụng của dòng điện các electron sẽ dời anôt đến catôt, nhưng các electron không tự đi qua được dung dịch, nên nếu trên các điện cực không xảy ra các quá trình điện hóa thì một điện cực sẽ tích điện dương do thiếu electron, còn điện cực kia sẽ dư điện tích âm làm cho các lớp điện tích kép ở hai điện cực bị biến đổi. Kết quả là giữa hai điện cực sinh ra một hiệu số điện thế có chiều ngược với chiều của nguồn điện bên ngoài. Hiện tượng đó được gọi là sự phân cực điện hóa.

Thế phân hủy

Là điện áp cần thiết tối thiểu của nguồn điện giữa hai điện cực để sự điện phân bắt đầu xảy ra.

Quá thế

Về lí thuyết, thế phân hủy bằng SĐĐ của pin tạo bởi các chất thoát ra ở các điện cực khi điện phân. Tuy nhiên, thường thế phân hủy có giá trị lớn hơn. Hiệu số giữa thế phân hủy và SĐĐ đó được gọi là quá thế.

Điện phân chất điện li nóng chảy

Khi điện phân các cation đi về phía catôt, các anion về phía anôt và ở đó xảy ra sự khử và sự oxi hóa chúng.

Điện phân chất điện li trong dung dịch nước

Trong dung dịch, ngoài cation và anion của chất điện li còn H_3O^+

và OH^- của nước, nên quá trình điện phân xảy ra phức tạp hơn :

- Quá trình xảy ra ở catôt : Khi điện phân ở catôt xảy ra sự khử hoặc cation của chất điện li hoặc ion H_3O^+ của nước tùy thuộc vào khả năng oxi hóa của các ion này trên điện cực xét. Khả năng này không những phụ thuộc vào thế khử của các ion xét, mà còn phụ thuộc vào quá thế của chúng.

Nói chung, khi điện phân trong dung dịch nước thì những ion kim loại đứng sau nhôm, trong dãy thế khử mới bị khử ở catôt, còn những ion kim loại từ nhôm trở về trước không bị khử mà ion H_3O^+ bị khử theo quá trình :

$$2H_3O^+ + 2e \rightarrow H_2 + 2H_2O.$$

- Quá trình xảy ra ở anôt : Nếu anôt được làm bằng vật liệu trơ (ví dụ, graphit) thì khi điện phân sẽ xảy ra hoặc sự oxi hóa anion của chất điện li hoặc ion OH^- của nước tùy thuộc vào khả năng khử của chúng ở anôt.

Nói chung khả năng khử giảm theo thứ tự : anion không chứa oxi-ion OH^- - anion chứa oxi.

Nếu anôt làm bằng kim loại, thì khả năng khử của kim loại mạnh nhất, nghĩa là kim loại được dùng làm anôt nhường electron chuyển thành ion kim loại còn các anion trong dung dịch không bị biến đổi.

Câu hỏi và bài tập

209. Nguyên nhân, xuất hiện hiệu số điện thế giữa kim loại được dùng làm điện cực và dung dịch là gì ? Giá trị của hiệu số điện thế này phụ thuộc vào những yếu tố nào ?

210. Để thiết lập một pin cần những gì ? Tại sao nói pin là dụng cụ biến hóa năng thành điện năng ?

211. Điều kiện chuẩn của các điện cực là gì ? Hãy mô tả và vẽ sơ đồ điện cực chuẩn hiđro.

212. Hãy thiết lập một pin gồm điện cực hiđro và điện cực kẽm ở điều kiện chuẩn. Chỉ rõ chiều electron di chuyển, chiều dòng điện, điện cực âm và điện cực dương của pin, biết rằng phản ứng xảy ra trong pin là :

$$Zn + 2H_3O^+ = Zn^{2+} + H_2 + 2H_2O$$

213. Thế khử chuẩn là gì ? Cho ví dụ.

214. Suất điện động của pin là gì ? Tính và đo SĐĐ của pin như thế nào? Các yếu tố ảnh hưởng đến SĐĐ của pin?

215. Công thức Nernst cho biết những yếu tố gì ảnh hưởng đến thế khử? Hãy viết công thức Nernst để tính thế khử của các cặp sau ở 25°C :

$$Fe^{2+} + 2e \rightleftarrows Fe$$

$$Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+}$$

$$Cr_2O^{2-}_7 + 6e + 14\,H_3O^+ \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 21\,H_2O$$

216. Viết các công thức dùng để xét chiều của phản ứng oxi hóa khử ở điều kiện chuẩn, và ở điều kiện bất kì. Nêu ý nghĩa của mỗi đại lượng trong các công thức đó. Hãy cho biết chiều của các phản ứng sau ở điều kiện chuẩn :

$$Cu + Fe^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + Fe$$

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftarrows 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Cho biết ở 25°C :

$\varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34\,V$ $\qquad$ $\varepsilon^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V$

$\varepsilon^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77\,V$ $\qquad$ và $\qquad$ $\varepsilon^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = +0,15V$

217. Khi nào phản ứng oxi hóa khử ở trạng thái cân bằng? Công thức tính hằng số cân bằng K dựa vào thế khử? Hãy viết các phương trình hằng số cân bằng K_c cho hai phản ứng ở câu hỏi 216. Tính K_c của chúng ở 25°C.

218. Định nghĩa sự điện phân, sự phân cực, sự phân cực anôt, sự phân cực catôt, sự phân cực nồng độ, điện hóa và hóa học, thế phân hủy và quá thế.

219. Nêu sự giống nhau và khác nhau giữa sự điện phân chất điện li nóng chảy và chất điện li trong dung dịch nước.

220. Cho biết thế khử chuẩn ở 25°C của các cặp sau :

$Sn^{2+} + 2e \rightleftarrows Sn$ là - 0,14V

$Sn^{4+} + 4e \rightleftarrows Sn$ là + 0,005V

- Tính thế khử chuẩn ở 25°C của cặp Sn^{4+} - Sn^{2+}
- Có một pin sau ở điều kiện chuẩn và 25°C :

$$Sn \,|\, Sn^{2+} \,\|\, Sn^{4+}, Sn^{2+} \,|\, Pt$$

Hãy viết phương trình phản ứng xảy ra trong pin, chỉ rõ điện cực âm, điện cực dương của pin. Tính SĐĐ chuẩn của pin và ΔG^o của phản ứng xảy ra trong pin ở 25°C.

221. Suất điện động của pin sau ở 25°C bằng 0,303 V :

$$Pt,H_2 \,|\, NH_4^+ \ 0{,}1M \,\|\, H_3O^+ \ 1M \,|\, H_2,Pt$$

Áp suất của H_2 ở hai điện cực đều bằng 1 atm.

Xác định K_a của NH_4^+.

222. Độ hòa tan của Ag_2SO_4 trong nước nguyên chất ở 25°C là $1{,}4.10^{-2}$ mol. l^{-1}. Tính suất điện động của pin sau ở 25°C :

$$Ag \,|\, \text{dd bão hòa } Ag_2SO_4 \,\|\, AgNO_3 \ 2M \,|\, Ag$$

Viết phương trình phản ứng xảy ra trong pin. Biết rằng :

$$\varepsilon^o_{Ag^+/Ag} = +\ 0{,}80 \text{ V ở } 25^oC.$$

223. Có một pin sau ở 25°C :

$$Pt \,|\, Fe^{3+} \ 0{,}1M,\ Fe^{2+} \ 0{,}2M \,\|\, Fe^{3+} \ 0{,}2M,\ Fe^{2+} \ 0{,}1M \,|\, Pt$$

– Tính ΔG của phản ứng xảy ra trong pin.

– Tính nồng độ các ion Fe^{3+} và Fe^{2+} ở các điện cực khi cân bằng, cho biết thế khử chuẩn của cặp $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ là 0,77 V ở 25°C.

224. Để nghiên cứu cân bằng sau ở 25°C :

$$Cu(r) + 2Fe^{3+} \rightleftarrows Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$$

người ta chuẩn bị một dung dịch gồm $CuSO_4$ 0,5M, $FeSO_4$ 0,025M,

$Fe_2(SO_4)_3$ 0,125M và thêm vào một ít mảnh kim loại Cu :

– Cho biết chiều của phản ứng.

– Tính hằng số cân bằng của phản ứng.

– Tính tỉ lệ $\dfrac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ có giá trị tối thiểu để phản ứng đổi chiều.

Cho biết ở 25°C có $\varepsilon^o_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34$ V, $\varepsilon^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77$ V.

225. Cho biết thế khử chuẩn ở 25°C của các cặp sau :

$$Cl_2(k) + 2e \rightleftarrows 2Cl^-.aq \quad , \quad \varepsilon^o = 1{,}359 \text{ V}$$

$$Cl_2.aq + 2e \rightleftarrows 2Cl^-.aq \quad , \quad \varepsilon^o = 1{,}395 \text{ V}.$$

Tính K của cân bằng :

$$Cl_2(k) \rightleftarrows Cl_2.ap$$

226. Cho biết thế khử chuẩn ở 25°C của các cặp sau :

$$Sn^{4+} + 4e \rightleftarrows Sn \quad \varepsilon^o = 0{,}005\ V$$

$$Sn^{2+} + 2e \rightleftarrows Sn \quad \varepsilon^o = -0{,}14V$$

Tính thế khử chuẩn ở 25°C của cặp Sn^{4+} - Sn^{2+}. Từ giá trị thu được hãy xét xem phản ứng sau có xảy ra ở điều kiện chuẩn và 25°C không :

$$Sn + Sn^{4+} \rightleftarrows 2Sn^{2+}$$

Tính ΔG^o_{298} của phản ứng đó.

227. Một dung dịch chứa $CuSO_4$ 0,1M ; NaCl 0,2M ; Cu dư và CuCl dư. Chứng minh rằng xảy ra phản ứng sau ở 25°C :

$$Cu + Cu^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows 2CuCl\downarrow$$

Biết rằng $Tt_{CuCl} = 10^{-7}$ và thế khử chuẩn ở 25°C của Cu^{2+}/Cu^+ và Cu^+/Cu lần lượt là 0,15V và 0,52V. Tính hằng số cân bằng của phản ứng trên và nồng độ của các ion Cu^{2+} và Cl^- khi cân bằng.

Chương XII

HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT - DUNG DỊCH KEO

Hiện tượng bề mặt

Mỗi phần tử trong lòng pha ngưng tụ (lỏng, rắn) chịu lực tương tác về mọi phía là như nhau, còn mỗi phần tử trên mặt thoáng, ví dụ tiếp xúc với không khí, thì chịu lực hút vào trong lòng pha ngưng tụ lớn hơn lực kéo ra ngoài bề mặt pha ngưng tụ. Vậy tính chất của lớp bề mặt khác với tính chất ở trong lòng của pha ngưng tụ.

Năng lượng bề mặt

Năng lượng bề mặt hoặc sức căng bề mặt σ là công thuận nghịch, đẳng nhiệt cần thiết để tạo ra một đơn vị diện tích bề mặt ở ranh giới hai pha.

Gọi ΔG_s là sự biến thiên entanpi tự do trong quá trình tạo thành diện tích bề mặt s một cách thuận nghịch, đẳng nhiệt thì :

$$\sigma = \frac{\Delta G_s}{s} \Rightarrow \Delta G_s = \sigma.s \qquad (12.1)$$

Đơn vị của ΔG_s là J, còn của s là m^2, nên σ có đơn vị là $J.m^{-2}$ hoặc $N.m^{-1}$ (vì J = N.m).

Hiện tượng bề mặt chỉ xảy ra khi $\Delta G_s < 0$, nghĩa là σ hoặc s phải giảm.

Các yếu tố ảnh hưởng đến năng lượng bề mặt

- Bản chất của pha ngưng tự và pha tiếp xúc với nó : lực tương tác giữa các phần tử trong pha ngưng tụ càng lớn và lực tương tác giữa các phần tử trong pha tiếp xúc càng nhỏ thì năng lượng bề mặt của pha ngưng tụ càng lớn.

- Nhiệt độ : nhiệt độ tăng thì năng lượng bề mặt giảm ; vì khi

nhiệt độ tăng lực tương tác giữa các phần tử giảm. Nhiệt độ tăng đến một mức nào đó thì $\sigma = 0$, khi đó không còn ranh giới giữa lỏng và hơi. Người ta gọi nhiệt độ ở đó $\sigma = 0$ là *nhiệt độ tới hạn*.

Sự hấp phụ và hấp thụ

Sự hấp phụ là quá trình thu hút các phân tử khí, hơi hoặc các phân tử, ion của chất tan lên *bề mặt* pha ngưng tụ làm cho năng lượng bề mặt pha ngưng tụ giảm xuống.

Nếu chất bị hấp phụ thâm nhập sâu vào *trong lòng* pha ngưng tụ thì quá trình này được gọi là sự hấp thụ.

Hấp phụ lí học và hóa học

– Nếu sự hấp phụ xảy ra là do lực Van der Waals, có thể do cả liên kết hiđro, thì được gọi là sự hấp phụ lí học. Loại hấp phụ này ít có tính chất chọn lọc và là thuận nghịch, nhiệt lượng tỏa ra trong quá trình này nhỏ và khi nhiệt độ tăng sự hấp phụ giảm.

– Nếu lực hấp phụ có bản chất hóa học (tạo hợp chất hóa học) thì sự hấp phụ được gọi là hấp phụ hóa học. Loại hấp phụ hóa học có tính chất chọn lọc và không thuận nghịch. Nhiệt lượng tỏa ra trong quá trình hấp phụ này lớn hơn nhiều so với hấp phụ lí học và khi nhiệt độ tăng sự hấp phụ tăng.

Chất hoạt động bề mặt

Chất bị hấp phụ trên lớp bề mặt dung môi, làm giảm sức căng bề mặt của dung môi được gọi là chất hoạt động bề mặt. Nó phải có sức căng bề mặt nhỏ hơn dung môi và ít hòa tan trong dung môi. Các chất hoạt động bề mặt được dùng làm bền các hệ nhũ tương, huyền phù, làm chất tẩy rửa, chất làm chậm ăn mòn, v.v.

Sự hấp phụ ở ranh giới rắn – khí và rắn – dung dịch

– Bề mặt vật rắn là không đồng nhất, nên khả năng hấp phụ ở các điểm khác nhau là không giống nhau. Ở các cạnh, góc, khe, chỗ lệch mạng, sai hỏng cấu trúc tinh thể, khả năng hấp phụ mạnh hơn và người ta gọi các chỗ đó là căc trung tâm hoạt động.

– Bề mặt riêng của vật rắn càng lớn thì khả năng hấp phụ của nó càng mạnh.

– Khí càng dễ hóa lỏng thì càng dễ bị hấp phụ.

– Chất có độ hòa tan càng nhỏ thì càng dễ bị hấp phụ từ dung dịch.

Sự hấp phụ chọn lọc được ứng dụng rộng rãi trong thực tế : mặt nạ phòng khí độc, làm sạch nước, làm sạch các dung dịch, phương pháp sắc kí, v.v.

– Hiệu ứng Rebinđe : khi vật rắn hấp phụ chất hoạt đồng bề mặt từ dung dịch thì độ bền của nó bị giảm xuống. Hiệu ứng này được gọi là hiệu ứng Rebinđe. Nó được dùng trong quá trình khoan đất đá, gia công kim loại, nghiền, v.v.

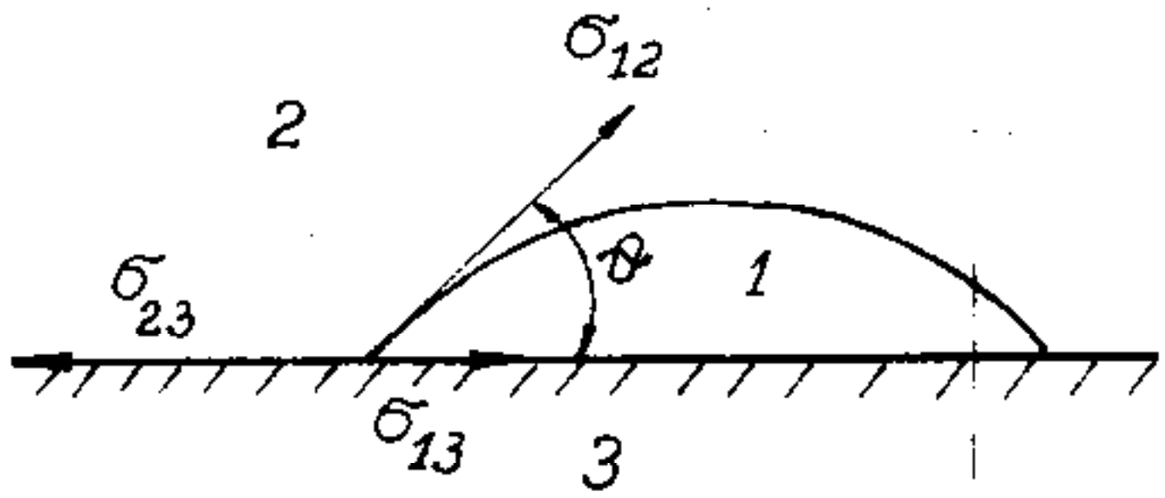
Sự thấm ướt

Khi nhỏ một chất lỏng lên bề mặt vật rắn có thể xảy ra :

– chất lỏng chảy lan ra trên mặt vật rắn, ta nói chất lỏng thấm ướt vật rắn. Trường hợp này xảy ra nếu lực tương tác giữa các phân tử chất lỏng với bề mặt vật rắn lớn hơn giữa chúng với nhau ;

– chất lỏng co lại thành giọt trên bề mặt vật rắn, ta nói chất lỏng không thấm ướt vật rắn, đó là do lực tương tác giữa các phân tử chất lỏng lớn hơn so với sự tương tác giữa chúng với bề mặt vật rắn ;

– thường xảy ra sự thấm ướt không hoàn toàn, khi đó giọt chất lỏng tạo với bề mặt vật rắn một góc θ và được gọi là góc thấm ướt (h.12.1). Giữa góc thấm ướt và sức căng bề mặt có mối liên hệ sau :



Hình 12.1. Góc thấm ướt θ :
1- chất lỏng ; 2- không khí ; 3- vật rắn

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{23} - \sigma_{13}}{\sigma_{12}}, \qquad (12.2)$$

trong đó σ_{12}, σ_{13} và σ_{23} lần lượt là sức căng bề mặt ở ranh giới lỏng–không khí, rắn–lỏng và rắn–không khí.

Từ (12.2) thấy rằng chất lỏng có sức căng bề mặt càng nhỏ sẽ thấm ướt bề mặt vật rắn càng tốt. Vậy để tăng sự thấm ướt cần thêm chất hoạt động bề mặt vào.

Sự thấm ướt có vai trò quan trọng trong quá trình nhuộm, tẩy trắng, giặt, tẩm, bám dịch thuốc trừ sâu trên lá, trong quá trình hàn, dán, tuyển nổi quặng.

Dung dịch keo

Là hệ phân tán trong đó các hạt của chất phân tán có đường kính cỡ 10^{-7} đến 10^{-9}m.

Điều chế dung dịch keo

– Dùng cối xay keo nghiền các hạt lớn đến kích thước xác định.

– Phóng tia lửa điện giữa hai đầu của kim loại trong nước, kim loại bị bay hơi và ngưng tụ lại, khi đó chúng hấp phụ các ion OH^- và tạo thành dung dịch keo kim loại.

– Phương pháp ngưng tụ : kết hợp các phân tử, nguyên tử, ion thành các tập hợp lớn hơn. Ví dụ nhỏ từng giọt dung dịch $FeCl_3$ vào nước sôi, khi đó xảy ra sự thủy phân $FeCl_3$ tạo thành dung dịch keo sắt hidroxit.

Tính chất của dung dịch keo

– Các hạt keo không bị giấy lọc giữ lại, nhưng bị các màng bong bóng động vật và giấy da cừu giữ lại, trong khi đó các phân tử và ion lọt qua chúng được. Dựa vào tính chất này người ta làm sạch keo khỏi chất điện li.

– Hiệu ứng Tyndall : Khi tia sáng đập vào hạt keo thì nó sẽ khuếch tán ánh sáng đi mọi phía, chính vì vậy mà ta có thể quan sát được đường đi của tia sáng qua dung dịch keo, hiện tượng này được gọi là hiệu ứng Tyndall. Nhờ tính chất này mà ta có thể quan sát được các hạt keo dưới kính siêu hiển vi.

– Áp suất thẩm thấu, độ giảm áp suất hơi bão hòa, độ tăng nhiệt độ sôi, độ giảm nhiệt độ đông đặc nhỏ hơn so với dung dịch thật vì sự tạo thành các hạt keo làm cho số phần tử trong dung dịch giảm xuống.

– Keo ưa lỏng (liophil) là keo hấp phụ các phân tử của môi trường, trong trường hợp môi trường là nước thì được gọi là keo ưa nước (hidrophil). Anbumin, axit silicic, hồ tinh bột ... thuộc loại keo này.

– Keo kị lỏng (liophob) là keo hầu như không hấp phụ các phân tử của môi trường. Nếu môi trường là nước thì keo loại này được gọi là keo kị nước (hiđrophob), ví dụ như keo kim loại, sunfua kim loại, các muối.

Các keo hiđroxit kim loại chiếm vị trí trung gian giữa hai loại keo trên.

Cấu tạo của hạt keo

Xét ví dụ keo sắt (III) hiđroxit. Hạt keo này tích điện dương như sau :

$$\left\{[Fe(OH)_3]_m \cdot nFe^{3+}, x\,Cl^-\right\}^{(3n-x)+}$$

trong đó $[Fe(OH)_3]$ – nhân keo, nFe^{3+} – lớp ion bị hấp phụ ; xCl^- – lớp đối ion bị hấp phụ.

Ở xa nhân keo có một phần đối ion Cl^- được gọi là lớp đối ion khuếch tán. Hạt keo và lớp đối ion khuếch tán được gọi là mixen.

Các hạt keo sắt (III) hiđroxit tích điện dương nên đẩy nhau làm cho dung dịch keo bền. Khi khuấy đất sét với nước, các hạt keo sắt oxit tích điện dương, còn các hạt keo đất sét tích điện âm, nên khi cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch, đất sét nguyên chất sẽ tách ra ở cực đương. Đó là hiện tượng *điện chuyển* được dùng để tách sắt oxit khỏi đất sét trong các nhà máy sứ.

Đối với keo ưa nước, tính bền vững của dung dịch keo loại này chủ yếu do lớp vỏ hiđrat ngăn cản các hạt keo dính lại.

Sự đông tụ keo

Là quá trình làm các hạt keo dính lại và lắng xuống :

– Dùng chất điện li : Hòa tan chất điện li vào dung dịch keo, keo kị nước hấp phụ thêm các ion ngược dấu làm điện tích hạt keo giảm xuống và đông tụ lại. Đối với keo ưa nước, phải cần một lượng lớn chất điện li mới phá được lớp vỏ hiđrat và làm đông tụ keo lại.

– Dùng keo tích điện trái dấu với tỉ lệ xác định, ví dụ dùng phèn nhôm làm trong nước : keo nhôm hiđroxit tích điện dương, các hạt cát, đất sét trong nước tích điện âm, khi gặp nhau chúng lắng xuống.

– Đun nóng : một số keo dễ đông tụ khi đun nóng, vì nhiệt độ tăng sự hấp phụ ion bị giảm làm điện tích hạt keo giảm.

Keo thuận nghịch

Là keo mà kết tủa của nó khi tiếp xúc với nước lại chuyển thành dung dịch keo.

Keo bất thuận nghịch. Sự pepti hóa

Các kết tuả của keo bất thuận nghịch khi tiếp xúc với nước không chuyển thành dung dịch keo. Tuy nhiên, đôi khi thêm vào nước một lượng nhỏ chất điện li, kết tủa keo bất thuận nghịch có thể chuyển thành dung dịch keo. Sự tạo thành dung dịch keo bằng cách như vậy được gọi là sự pepti hóa. Đây là một phương pháp quan trọng để điều chế dung dịch keo.

Câu hỏi

228. Năng lượng bề mặt là gì? Nó phụ thuộc vào những yếu tố nào? Tại sao?

229. Tại sao :

- giọt chất lỏng có khuynh hướng tạo thành hình cầu? ;
- các giọt chất lỏng, các tinh thể nhỏ có khuynh hướng hợp lại thành tập hợp lớn hơn?

Có cách nào ngăn cản các quá trình này không? Giải thích.

230. Phân biệt sự hấp phụ, hấp thụ, hấp phụ lí học và hấp phụ hóa học.

231. Thế nào là chất hoạt động bề mặt ? Ứng dụng của nó?

232. Sự hấp phụ ở ranh giới rắn–khí và rắn–dung dịch phụ thuộc vào các yếu tố nào? Ứng dụng của sự hấp phụ chọn lọc.

223. Hiệu ứng Rebinđe là gì? Ứng dụng của nó?

234. Thế nào là sự thấm ướt, góc thấm ướt? Các yếu tố ảnh hưởng đến góc thấm ướt? Có cách nào để tăng sự thấm ướt? Ứng dụng của sự thấm ướt?

235. Dung dịch keo là gì? Kể một số phương pháp điều chế dung dịch keo.

236. Kể một số tính chất của dung dịch keo khác với dung dịch thật.

237. Phân biệt keo ưa lỏng và keo kị lỏng. Cho ví dụ.

238. Mô tả cấu tạo của hạt keo, của mixen. Cho ví dụ.

239. Nguyên nhân tính bền của dung dịch keo là gì?

240. Sự đông tụ keo là gì? Các phương pháp làm đông tụ keo?

241. Phân biệt keo thuận nghịch và keo bất thuận nghịch. Thế nào là sự pepti hóa?

PHẦN GIẢI CÁC BÀI TẬP

8. $-1s:\ n = 1, l = 0 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$.

Vậy 1AO chỉ có nhiều nhất $2e$

$-3d:\ n = 3,\ l = 2 \Rightarrow$:

$m = -2 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$: có nhiều nhất $2e$

$m = -1 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$: có nhiều nhất $2e$

$m = 0 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$: có nhiều nhất $2e$

$m = 1 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$: có nhiều nhất $2e$

$m = 2 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$: có nhiều nhất $2e$

Tổng cộng ở phân lớp $3d$ có nhiều nhất : $10e$.

- lớp $N:\ n = 4 \Rightarrow$:

$l = 0 \Rightarrow m = 0 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$: có nhiều nhất $2e$

$l = 1 \Rightarrow m = -1 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$: có nhiều nhất $2e$

$\Rightarrow m = 0 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$: có nhiều nhất $2e$

$\Rightarrow m = +1 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$: có nhiều nhất $2e$

$l = 2 \Rightarrow m$ = -2, -1, 0, +1, +2 : có nhiều nhất 10*e* như đã tính ở trường hợp 3d

$l = 3 \Rightarrow m = -3 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$: có nhiều nhất 2*e*

$\Rightarrow m = -2 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$: có nhiều nhất 2*e*

$\Rightarrow m = -1 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$: có nhiều nhất 2e

$\Rightarrow m = 0 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$: có nhiều nhất 2*e*

$\Rightarrow m = 1 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$: có nhiều nhất 2*e*

$\Rightarrow m = 2 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$: có nhiều nhất 2*e*

$\Rightarrow m = 3 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$: có nhiều nhất 2*e*

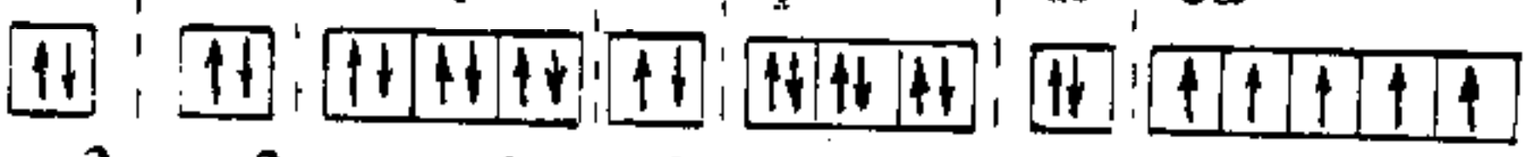
Số electron nhiều nhất ở lớp *N* là 32

9.

Z = 14 : $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^2$



Z = 25 : $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^2$ $3d^5$



Z = 34 : $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^4$

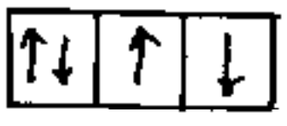


10. Từ cấu hình electron nguyên tử của nguyên tố Z = 20 :

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

ta suy ra chỉ nguyên tử có cấu hình electron ở phân lớp ngoài cùng là $2p^2$, $2p^4$, $3p^2$ hoặc $3p^4$ mới chứa hai electron độc thân vì tuân theo qui tắc

Hund :

p^2 :  ; p^4 : 

Đó là các nguyên tử ứng với số Z là : 6 ($1s^2$ $2s^2$ $2p^2$) ;

8($1s^2$ $2s^2$ $2p^4$) ; 14 ($1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^2$) và 16 ($1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^4$)

11. $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^1$ $\Rightarrow$ Z = 19

$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^2$ $3d^7$ $\Rightarrow$ Z = 27

$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^5$ $\Rightarrow$ Z = 35

12. 100km/h $= \frac{100000}{3600}$ m/s $= \frac{100}{3,6}$ m/s

$$\lambda = \frac{h}{m\,v} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{1000 \times \frac{100}{3,6}} = 2,38 \cdot 10^{-38} \text{ m đối với xe}$$

$$E_d = \frac{mv^2}{2} \Rightarrow 2mE_d = (mv)^2 \Rightarrow mv = \sqrt{2mE_d}$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,62 \,.\, 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 1,67 \,.\, 10^{-27} \times 1,6 \,.\, 10^{-16}}} = 9,1.10^{-13} \text{ m đối}$$

với proton .

Độ dài sóng của vật vĩ mô rất bé ta có thể bỏ qua tính chất sóng của nó, nhưng đối với hạt vi mô tính chất này rất quan trọng .

13. $\Delta v = \frac{h}{\Delta x \,.\, m} = \frac{6,62 \,.\, 10^{-34}}{10^{-10} \times 10^{-3}} = 6,62 \,.\, 10^{-21}$ m/s đối với bi .

$$\Delta v = \frac{6,62 \,.\, 10^{-34}}{10^{-10} \times 9,1.10^{-31}} = 7,27 \,.\, 10^7 \text{ m/s đối với electron.}$$

Có thể bỏ qua độ bất định về vận tốc của hòn bi, nhưng nó đóng vai trò quan trọng đối với hạt vi mô.

14. $E = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$. Đối với nguyên tử hiđro thì $Z = 1$ nên :

– ở trạng thái cơ bản $n = 1$:

$$E = -13{,}6 \text{ eV} \ ;$$

– ở trạng thái kích thích $n = 3$ (lớp M) :

$$E = -13{,}6 \frac{1}{3^2} = -1{,}51 \text{ eV} .$$

Nguyên tử H ở trạng thái cơ bản bền hơn vì nó có năng lượng thấp hơn (nguyên lí vững bền).

15. Mỗi AO được đặc trưng bằng ba số lượng tử là n, l và m . AO $2p_z$ được đặc trưng bằng : $n = 2$, $l = 1$ và $m = 0$.

26. $Z = 25 : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^5$. Nó :

– ở chu kì 4 vì có bốn lớp electron ;

– ở nhóm VII B vì có hai phân lớp electron ngoài cùng là $ns^2\,(n-1)d^5$;

– là kim loại vì số electron ở lớp ngoài cùng nhỏ hơn 4 ;

– không có số oxi hóa âm vì nó là kim loại, số oxi hóa dương lớn nhất bằng + 7 vì nó bằng số thứ tự của nhóm .

$Z = 30 : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}$. Nó ở chu kì 4, nhóm IIB, là kim loại, có số oxi hóa dương lớn nhất bằng + 2.

$Z = 35 : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$: chu kì 4, nhóm VIIA, phi kim, số oxi hóa dương lớn nhất là + 7, số oxi hóa âm là – 1 (vì bằng 7 – 8), dễ nhận $1e$ tạo thành anion có số oxi hóa – 1. Cấu hình electron của anion này là :

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

$Z = 37 : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^1$: chu kì 5, nhóm IA, kim loại, số oxi hóa dương lớn nhất là + 1, dễ nhường $1e$ tạo thành cation + 1. Cấu hình electron của cation này là :

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

– Ion + 2 của nguyên tố $Z = 30 : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}$ (electron ở lớp ngoài cùng mất trước tiên).

27. Nguyên tố X có số oxi hóa âm, nên nó là phi kim và ở nhóm A. Nó ở nhóm VIA vì 6 – 8 = –2 ứng với số oxi hóa thấp nhất là âm

của X. Từ đó cấu hình electron của X :

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ \ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^4$ ứng với Z = 34.

28. Trong X_2O_7 thì X có số oxi hóa là +7, nó là kim loại, nên X phải ở nhóm VIIB. Cấu hình electron nguyên tử :

$X\ :\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^5$.

29. $X\ :\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^3$.

$X^{3+}\ :\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2$.

$Z_X{}^{3+} = Z_X = 23$

- Chu kỳ 4, nhóm VB.

- Hai electron ở 3d ứng với giá trị n = 3 và giá trị l = 2.

30. $X^{2-}: 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ \ 3p^6$.

$X:\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ \ 3p^4$.

Vậy X ở chu kỳ 3 vì có ba lớp electron và ở nhóm VI A vì phân lớp ngoài cùng là p^4. X có diện tích hạt nhân Z là 16.

Oxít ứng với số oxi hóa lớn nhất của X là XO_3.

Hợp chất với hiđro ứng với số oxi hóa thấp nhất là âm của X là H_2X.

31. Nguyên tử có 5e ở lớp ngoài cùng phải là nguyên tử thuộc nhóm VA :

$X:\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ \ 3p^6\ 4s^2\ \ 3d^{10}\ \ 4p^3$.

$R:\ \ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ \ 3p^6\ 4s^2\ \ 3d^3$: R ở nhóm VB.

32. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ \ 3p^6\ 4s^2\ \ 3d^7$. Nó có Z = 27, ở chu kỳ 4, nhóm VIII B.

33. $Z = 10:\ 1s^2\ \underline{2s^2\ 2p^6}$.

$Z = 14:\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ \underline{3p^2}$.

$Z = 18 : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \underline{3s^2\ 3p^6}$.

$Z = 19 : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \underline{4s^1}$.

$Z = 20 : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \underline{4s^2}$.

$Z = 26 : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \underline{4s^2\ 3d^6}$.

$Z = 28 : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \underline{4s^2\ 3d^8}$.

$Z = 30 : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \underline{4s^2\ 3d^{10}}$.

$Z = 32 : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \underline{4s^2}\ 3d^{10}\ \underline{4p^2}$.

$Z = 37 : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ \underline{5s^1}$.

Z = 10 và 18 ở cùng nhóm VIIIA (nhóm khí trơ).

Z = 14 và 32 ở cùng nhóm IVA .

Z = 19 và 37 ở cùng nhóm IA .

Z = 20 thuộc nhóm IIA .

Z = 26 và 28 ở cùng nhóm VIIIB .

Z = 30 thuộc nhóm IIB .

63. Có liên kết ion trong : BaF_2, CsBr, KCl, BaO .

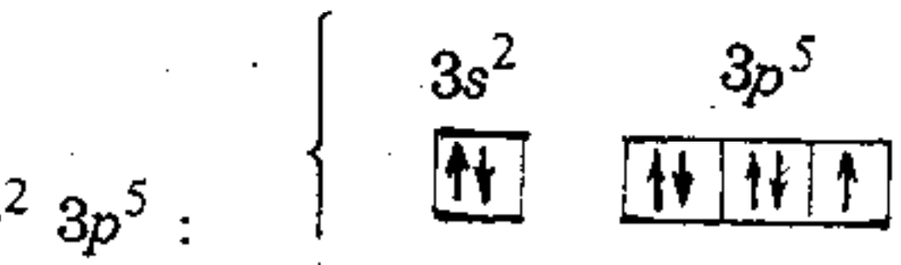
Có liên kết cộng hóa trị phân cực trong : HF, BCl_3 , CS_2 , $SiCl_4$, ClF_3 .

Có liên kết cộng hóa trị không phân cực trong : F_2, O_2 .

64.

O : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$:  : có hai electron độc thân, nên oxi có hóa tri 2.

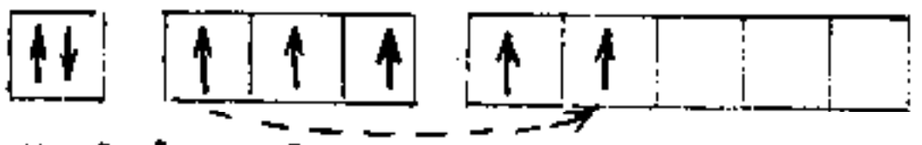
F : $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$:  : có một electron độc thân, nên flo có hóa trị 1.

Cl : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$:  : có một electron

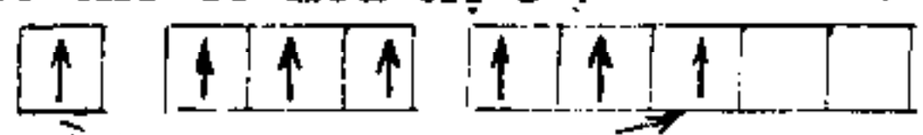
độc thân, nên clo có hóa trị 1.

Cl^* : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4\ 3d^1$: ...  :

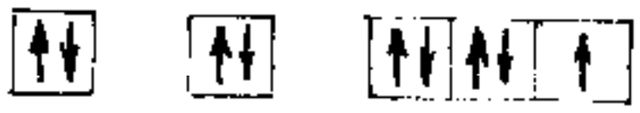
có ba electron độc thân ở trạng thái kích thích, nên clo có thể có hóa trị 3.

Cl^{**} : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3\ 3d^2$: ...  :

có năm electron độc thân, nên clo có thể có hóa trị 5 .

Cl^{***} : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1\ 3p^3\ 3d^3$:...  :

có bảy elecron độc thân, nên clo có thể có hóa trị 7.

65. F : $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$:  có một

electron độc thân, nên F có hóa trị 1.

S : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$ ⇒ S^* : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1\ 3p^3\ 3d^2$

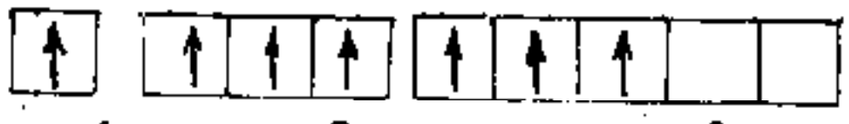
S^* : . . . 

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

có sáu electron độc thân, nên S có thể có hóa trị 6, vậy có thể tồn tại phân tử SF_6.

Br : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$

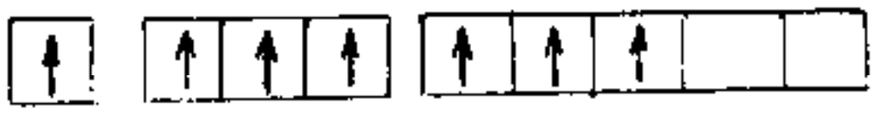
Br^*: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1\ 4p^3\ 4d^3$



$4s^1$ $4p^3$ $4d^3$: có bảy electron độc thân, nên có thể tạo thành phân tử BrF_7 .

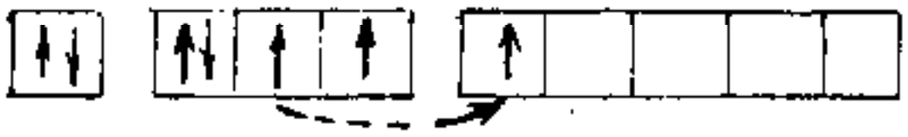
I : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^5$

I^* : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^1\ 5p^3\ 5d^3$

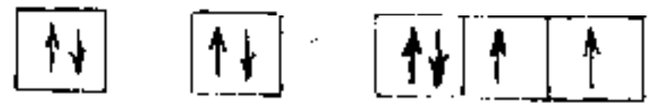


$5s^1$ $5p^3$ $5d^3$: có bảy eletron độc thân, nên có thể tạo thành phân tử IF_7 .

Cl : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$

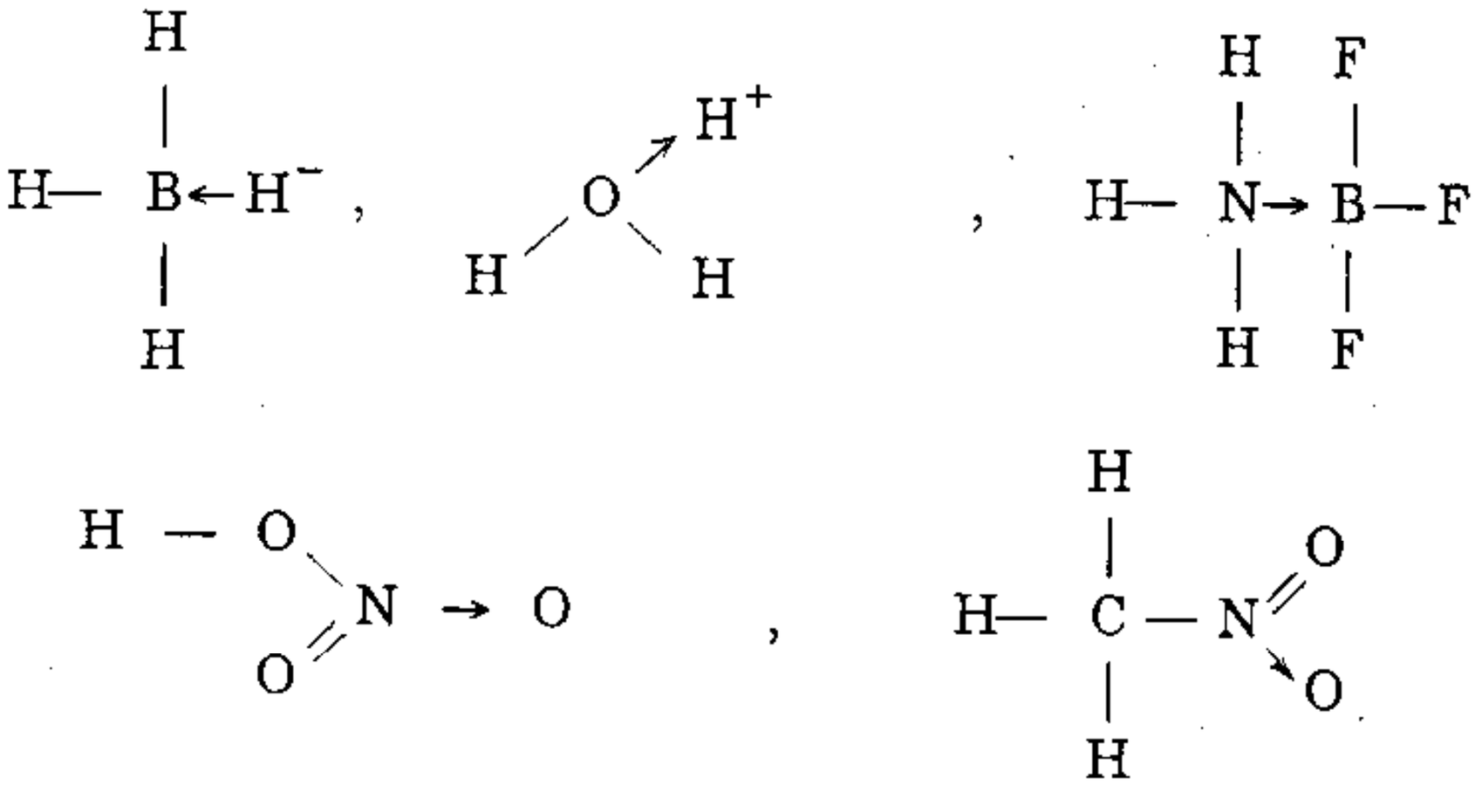
Cl^*: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4\ 3d^1$: . . . 

$3s^2$ $3p^4$ $3d^1$: có ba electron độc thân, nên có thể tạo thành phân tử ClF_3 .

O : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$:  : có hai electron độc thân, nên oxi có hóa trị 2. Muốn có trạng thái kích thích electron phải nhảy ra lớp khác xa hạt nhân hơn, quá trình này cần năng lượng quá lớn không được bù bằng việc tạo liên kết, nên oxi không thể tạo thành phân tử OF_6 được .

Bằng cách giải thích tương tự, F cũng không thể có hóa trị 7 nghĩa là phân tử I_7F không tồn tại .

66.



Dấu — chỉ liên kết cộng hóa trị

Dấu ⟶ chỉ liên kết cho nhận.

Cộng hóa trị của B và N trong các ion và phân tử trên đều bằng 4, đó là cộng hóa trị cao nhất của chúng, vì chúng chỉ có nhiều nhất 4 AO hóa trị là 1 AO 2*s* và 3 AO 2*p*.

67. Be : $1s^2\ 2s^2 \Rightarrow Be^*$: $1s^2\ 2s^1 2p^1$: 1*e* hóa trị 2*s* và 1*e* hóa trị 2*p*. Be có hai electron hóa trị tạo thành hai liên kết σ với hai clo, không còn cặp electron hóa trị nào chưa tham gia liên kết. Vậy ở Be trong $BeCl_2$ có sự lai hóa *sp*. Hai ocbitan *sp* nằm thẳng hàng nhau liên kết với hai clo. Vậy $BeCl_2$ có cấu trúc thẳng.

Bằng thuyết liên kết cộng hóa trị thuần túy không khẳng định được cấu trúc thẳng của phân tử $BeCl_2$ vì hướng xen phủ của AO 2*p* của Be với AO hóa trị của Cl là xác định, còn hướng xen phủ giữa AO 2*s* của Be với AO hóa trị của Cl thứ hai là không xác định (AO

s có hình cầu, sự xen phủ ở mọi hướng đều có giá trị như nhau).

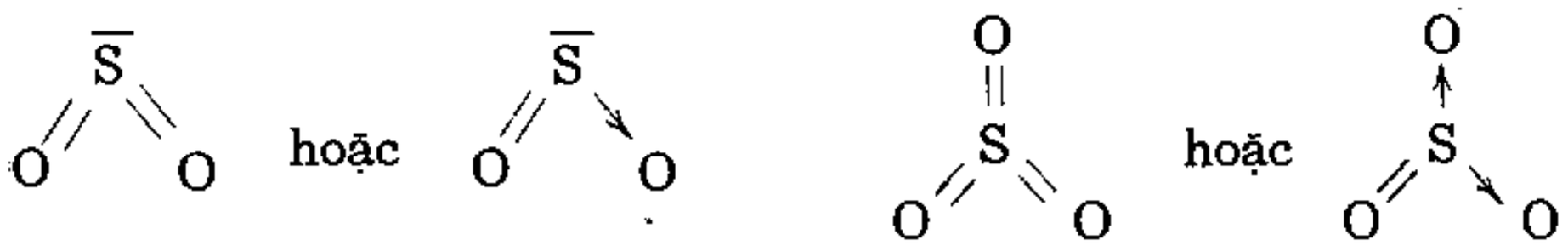
N : $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$: có 3*e* hóa trị ở 2*p*. Ba electron trên ba AO 2*p* khác nhau . Các AO 2*p* này đều nằm thẳng góc với nhau và đó cũng là hướng xen phủ lớn nhất với các AO hóa trị của ba nguyên tử F. Vậy theo thuyết cộng hóa trị thuần túy phân tử có hình tháp tam giác với các góc FNF khoảng 90^o.

Theo thuyết lai hóa : ở N trong NF_3 có sự lai hóa sp^3 vì N tạo ba liên kết σ với 3F và vẫn còn một cặp electron hóa trị chưa tham gia liên kết. Vậy phân tử NF_3 có hình tháp tam giác và góc FNF gần bằng góc tứ diện đều.

Thực nghiệm xác nhận rằng góc FNF gần bằng 102^o, nghĩa là gần với góc tứ diện đều.

Vậy cả hai thuyết đều giải thích được cấu hình của phân tử NF_3, nhưng thuyết lai hóa dự đoán góc FNF gần sát với thực tế hơn.

68. S : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2 3p^4$. Vậy S có 6 electron hóa trị :



Trong SO_2 , xung quanh S có :

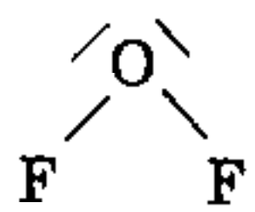
hai liên kết σ + 1 cặp e hóa trị chưa tham gia liên kết, tổng số này là 3 .

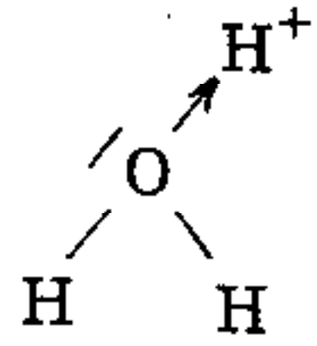
Trong SO_3 , xung quanh S có :

ba liên kết σ + 0 cặp electron hóa trị chưa tham gia liên kết, tổng số này là 3. Vậy ở trong SO_2 và SO_3 đều có sự lai hóa sp^2 và phân tử SO_3 có cấu trúc ba góc phẳng, còn phân tử SO_2 có hình góc vì số nguyên tử liên kết với S chỉ có 2.

C : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$, C có 4*e* hóa trị đều liên kết với hai oxi O = C = O. Xung quanh C có hai liên kết σ, không có cặp electron hóa trị nào chưa tham gia liên kết và tổng số này bằng 2. Ở C có sự lai hóa *sp*. Hai ocbitan này nằm thẳng hàng nhau liên kết với hai oxi. Vậy CO_2 có cấu trúc thẳng.

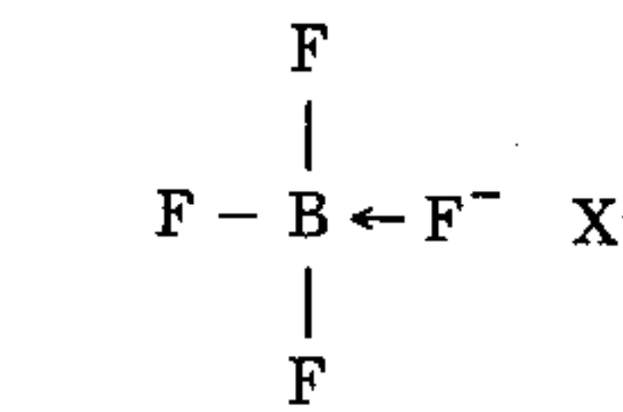
O : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$, O có 6*e* hóa trị :





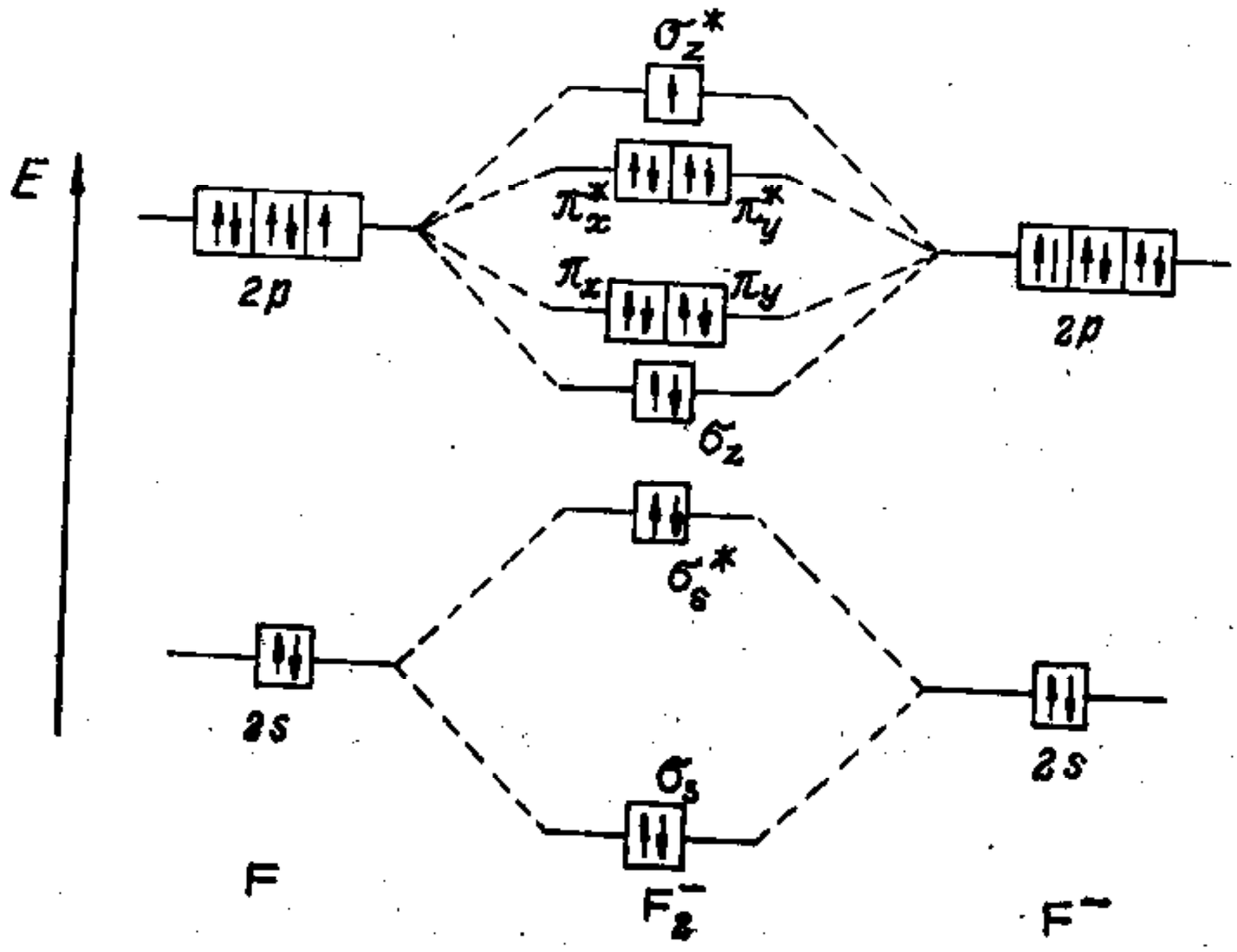
Ở O trong cả hai trường hợp đều có sự lai hóa sp^3 vì tổng số liên kết σ và số cặp electron hóa trị của O chưa tham gia liên kết đều bằng 4. Phân tử OF_2 có hình góc, còn ion H_3O^+ có hình tháp tam giác .

B : $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$, B có 3*e* hóa trị :



Xung quanh B có 4 liên kết σ, không còn cặp electron hóa trị nào chưa tham gia liên kết. Vậy ở B có sự lai hóa sp^3 và ion BF_4^- có hình tứ diện đều.

69. Giản đồ năng lượng các MO của ion F_2^-



Từ giản đồ trên ta có cấu hình electron của ion F_2^- :

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

Bằng phương pháp cặp electron liên kết không giải thích được sự tạo thành ion F_2^- vì nguyên tử F có một electron độc thân, ion F^- không có electron độc thân, mà phương pháp này đòi hỏi phải có một cặp electron dùng chung để tạo được một liên kết.

70. O_2 : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*1} = \pi_y^{*1}$: có hai electron độc thân : thuận từ, $p = \dfrac{8-4}{2} = 2.$

O_2^+ : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*1}$: có một electron độc thân : thuận từ , $p = \dfrac{8-3}{2} = 2{,}5.$

O_2^- : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*2} = \pi_y^{*1}$: có một electron độc thân : thuận từ, $p = \dfrac{8-5}{2} = 1{,}5.$

O_2^{2-} : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*2} = \pi_y^{*2}$: không có electron độc thân : nghịch từ, $p = \dfrac{8-6}{2} = 1.$

Vì bậc liên kết giảm dần theo chiều : O_2^+, O_2, O_2^-, O_2^{2-} nên độ bền liên kết giảm, độ dài liên kết tăng theo chiều trên.

71. F_2 : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*2} = \pi_y^{*2}$: $p = \dfrac{8-6}{2} = 1.$

F_2^+: (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*2} = \pi_y^{*1}$: $p = \dfrac{8-5}{2} = 1{,}5.$

Vì bậc liên kết trong F_2^+ lớn hơn trong F_2 nên có độ bền liên kết lớn hơn.

N_2 : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 = \pi_y^2 \sigma_z^2$: $p = \dfrac{8-2}{2} = 3.$

N_2^+ : (KK) : $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 = \pi_y^2 \sigma_z^1 : p = \dfrac{7-2}{2} = 2{,}5.$

Liên kết trong N_2 bền hơn trong N_2^+ vì độ bội liên kết trong N_2 lớn hơn trong N_2^+.

72. Vì bậc liên kết trong O_2 lớn hơn trong F_2 nên liên kết trong O_2 bền hơn.

73. B_2^{2+} : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} : p = \dfrac{2-2}{2} = 0.$

F_2^{2-} : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*2} = \pi_y^{*2} \sigma_z^{*2} : p = \dfrac{8-8}{2} = 0.$

Hai ion đều có bậc liên kết bằng không nên chúng không tồn tại.

74. Theo phương pháp MO – LCAO ta có cấu hình electron của ion He_2^+ : $\sigma_s^2 \sigma_s^{*1}$. Từ đó bậc liên kết $p = \dfrac{1}{2}(2-1) = 0{,}5$, nghĩa là có thể tồn tại ion He_2^+.

Theo phương pháp cặp electron liên kết ion He_2^+ không thể tồn tại vì liên kết ở đây chỉ được tạo thành bởi một electron, trái với định đề cơ bản của phương pháp.

75. Độ phân cực của các liên kết tăng theo chiều :

H – S , H – O , H – F

vì độ điện âm của các nguyên tố tăng theo chiều S, O, F.

76. Các phân tử SO_3, $BeCl_2$, CCl_4 và O_2 là các phân tử không phân cực, có momen lưỡng cực phân tử bằng không vì chúng đều có cấu hình hình học đối xứng, các trọng tâm điện tích dương và âm trùng nhau :

– Ở S trong SO_3 có sự lai hóa sp^2, ba ocbitan sp^2 này đã liên kết với ba nguyên tử oxi trong một mặt phẳng tạo thành những góc OSO bằng nhau (bằng 120^o);

– Các AO hóa trị của Be trong $BeCl_2$ có sự lai hóa sp, cấu trúc của phân tử $BeCl_2$ là thẳng;

– Ở C trong CCl_4 có sự lai hóa sp^3, phân tử có hình tứ diện đều;

– Trong O_2 có hai nguyên tử giống nhau liên kết với nhau,nên các cặp electron liên kết không lệch về bên nào.

Các phân tử SO_2, PH_3, $CHCl_3$ và HCl đều là những phân tử phân cực, có momen lưỡng cực khác không vì chúng có cấu hình hình học không đối xứng, các trọng tâm điện tích dương và điện tích âm trong phân tử không trùng nhau :

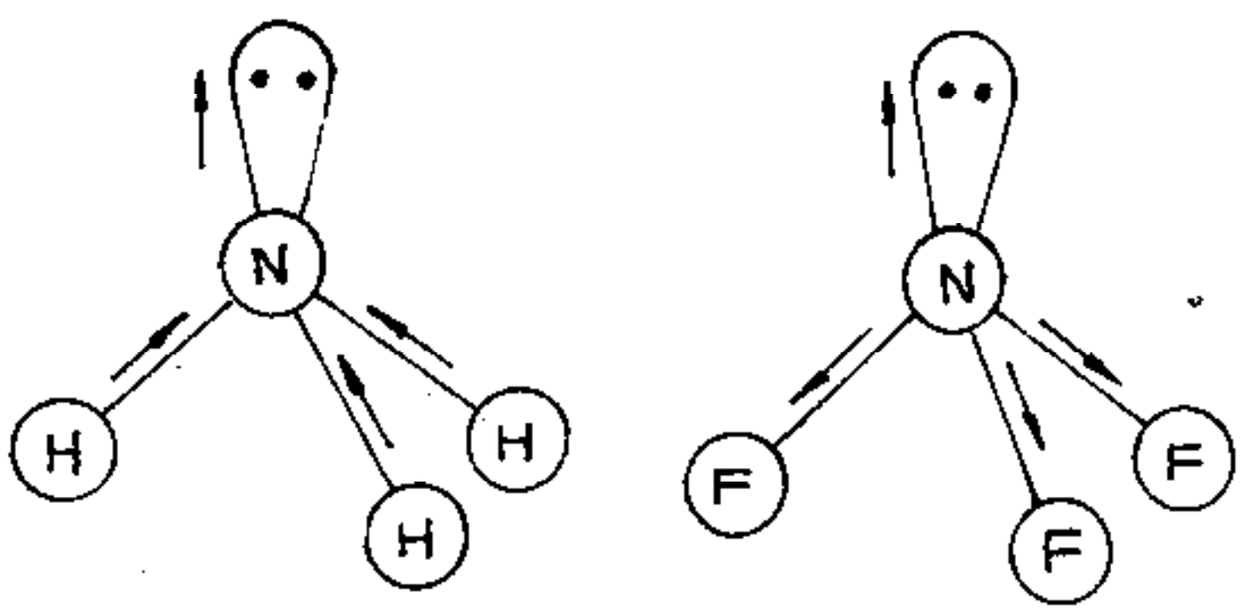
– Ở S trong SO_2 có sự lai hóa sp^2, phân tử có hình góc ;

– Ở P trong PH_3 có sự lai hóa sp^3, phân tử có hình tháp tam giác ;

– Ở C trong $CHCl_3$ có sự lai hóa sp^3, phân tử có hình tứ diện không đều vì bốn nguyên tử liên kết với cacbon không phải đều giống nhau;

Trong phân tử HCl cặp electron liên kết lệch về phía Cl có độ điện âm lớn hơn so với hiđro.

77. Từ hình vẽ ta thấy hướng của vectơ momen lưỡng cực của các liên kết N – H và của cặp electron hóa trị không liên kết phù hợp với nhau,trong khi đó hướng của vectơ momen lưỡng cực của các liên kết N – F và của cặp electron hóa trị không liên kết ngược với nhau. Do đó momen lưỡng cực của phân tử NH_3 bằng tổng các vectơ momen lưỡng cực các liên kết N – H được bổ sung bằng momen lưỡng cực của cặp electron hóa trị không liên kết, còn đối với phân tử NF_3 momen lưỡng cực tổng cộng của các liên kết N – F phải trừ đi momen lưỡng cực của cặp electron không liên kết ngược chiều.



78. Từ CH_4 đến SnH_4 trong nhóm IVA nhiệt độ nóng chảy và sôi tăng dần vì theo chiều này kích thước và khối lượng phân tử tăng dần nên lực Van der Waals tăng dần.

Ở các nhóm còn lại giữa các phân tử HF, H_2O và NH_3 đều có liên kết hiđro nên làm tăng nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của chúng lên, do đó khi đi từ trên xuống ta quan sát thấy cực tiểu của nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi ở hợp chất thứ hai.

91. $\frac{42}{28} = 1{,}5$ mol N_2

- Giãn nở : $W_{tn} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$.

Vì T = const nên $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$, từ đó :

$$W_{tn} = -1{,}5 \times 8{,}314 \times 300 \ln \frac{5}{1} = -6021 \text{ J}$$

$$W_{btn} = P_n (V_2 - V_1)$$

P_n = 1 atm. Còn thể tích khí ở 5 atm (V_1) và ở 1 atm (V_2) được tính theo :

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} \quad và \quad V_2 = \frac{nRT}{P_2}$$

Vậy $$W_{btn} = -P_n \left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1} \right) = -nRT \left(\frac{P_n}{P_2} - \frac{P_n}{P_1} \right)$$

$$W_{btn} = -1{,}5 \times 8{,}314 \times 300 \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{5} \right) = -2993 \text{ J}$$

- Nén : $W'_{tn} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = -1{,}5 \times 8{,}314 \times 300 \ln \frac{1}{5}$

$$W'_{tn} = 6021 \text{ J} = -W_{tn}$$

$$W'_{btn} = -1{,}5 \times 8{,}314 \times 300 \left(\frac{5}{5} - \frac{5}{1} \right) = 14965 \text{ J} .$$

Trong sự biến đổi thuận nghịch công hệ sinh khi đi từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 bằng công hệ nhận từ trạng thái 2 về trạng thái 1. Còn trong sự biến đổi bất thuận nghịch công hệ sinh nhỏ hơn công hệ nhận.

Trong sự biến đổi thuận nghịch công hệ sinh lớn hơn so với sự biến đổi bất thuận nghịch.

92. Phản ứng thực hiện ở P = const nên nhiệt phản ứng là nhiệt đẳng áp ΔH . Điều kiện chuẩn của sự tạo thành một mol hơi nước từ các đơn chất bền ở T = const là :

$$p_{H_2} = p_{O_2} = p_{H_2O(h)} = 1 \text{ atm} .$$

– Vậy nhiệt sinh chuẩn của $H_2O(h)$ ở 25°C là :

$$\Delta H^\circ_{298,s} = -\frac{483,66}{2} = -241,83 \text{ kJ/mol}$$

– Nhiệt sinh chuẩn của $H_2O(l)$ ở 25°C là :

$$H_2(k) + \frac{1}{2} O_2(k) \xrightarrow{\Delta H^\circ} H_2O(l)$$

$$\Delta H^\circ_1 \searrow \quad \nearrow \Delta H^\circ_2$$

$$H_2O(h)$$

Theo định luật Hess :

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 = -241,83 - 44,01$$

$\Delta H^\circ_{298,s}(H_2O_l) = -285,84 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

– Nhiệt lượng tỏa ra khi 6g H_2 phản ứng với O_2 ở điều kiện chuẩn và 25°C tạo thành H_2O (l) là :

$$\Delta H^\circ_{298} = -285,84 \times 3 = -857,52 \text{ kJ}.$$

(6g H_2 = 3 mol H_2).

93. – Số mol O_2 đã tham gia phản ứng $\frac{22,4 - 5,6}{22,4} = 0,75$ mol

Phản ứng đốt cháy C_2H_5OH :

$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(k) \rightarrow 2CO_2(k) + 3H_2O(l)$$

Theo phản ứng thì số mol C_2H_5OH phản ứng bằng $\frac{1}{3}$ số mol O_2.

Vậy số mol C_2H_5OH đã dùng là $\frac{0,75}{3} = 0,25$ mol .

$$\Delta H^\circ_{273,c}(C_2H_5OH_l) = \frac{-343}{0,25} = -1372 \text{ kJ} . \text{mol}^{-1}$$

Vì nhiệt cháy của O_2 và H_2O ở 273K bằng không nên :

$$\Delta H^\circ_{273} = \Delta H^\circ_{273.c}(C_2H_5OH_l) - \Delta H^\circ_{273.c}(CH_3COOH)$$

$$\Delta H^\circ_{273} = -1372 + 874,5 = -497,5 \text{ kJ} .$$

94 . $CH_3OH(l) + \frac{3}{2} O_2(k) \rightarrow CO_2(k) + 2H_2O(h)$

$$\Delta H^o_{298} = \Delta H^o_{298,s}(CO_2) + 2\Delta H^o_{298,s} H_2O_h - \Delta H^o_{298,s}(CH_3OH_h) =$$

$$= -39,51 - 241,83 \times 2 + 201,17 = -676 \text{ kJ}$$

$$\Delta C^o_p = 37,129 + 33,752 \times 2 - 29,372 \times 1,5 - 49,371$$

$$\Delta C^o_p = +10,844 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta H^o_T = \Delta H^o_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C^o_p \, dT = -676.000 + 10,844 (T - 298).$$

$$\Delta H^o_T = -679231,5 + 10,844T$$

$$\Delta H^o_T = -679231,5 + 10,844 \times 500 = -673809,5 \text{ J} .$$

95. Theo công thức :

$$\Delta H^o_{298} = \sum \Delta H^o_{298,C}(tg) - \sum \Delta H^o_{298,C}(sp)$$

$$= -393,51 \times 4 - 285,84 \times 3 + 1487$$

$$\Delta H^o_{298} = -944,56 \text{ kJ}$$

ΔH^o_{298} của phản ứng này chính là nhiệt sinh chuẩn của $C_4H_6O_4(r)$:

$$\Delta H^o_{298,s}(C_4H_6O_4) = -944,56 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta U^o_{298} = \Delta H^o_{298} - \Delta nRT \quad \text{vì} \quad \Delta n = -5 \text{ nên}$$

$$\Delta U^o_{298} = -944560 + 5 \times 8,314 \times 298 =$$

$$= -932172,14 \text{ J.mol}^{-1}$$

96. $Q_p - Q_v = \Delta nRT = 1245 \text{ J}$

$$\Rightarrow \quad \Delta n = \frac{1245}{8,314 \times 300} = 0,5$$

Chỉ có một trường hợp là C_6H_6 và H_2O đều ở thể hơi mới có $\Delta n = 0,5$.

97. Phản ứng có : $\Delta H^o_{298} = \Delta H^o_{298,s}(CO_2) - \Delta H^o_{298,s}(CO)$

$$\Delta H^o_{298} = -393,51 + 110,52 = -282,99 \text{ kJ}$$

$$\Delta C_p^\circ = \Delta C_p^\circ(CO_2) - \left[C_p^\circ(CO) + \frac{1}{2}C_p^\circ(O_2)\right]$$

$$\Delta C_p^\circ = -13{,}01 + 27{,}76.10^{-3}T - 10{,}925.10^{-6}T^{\sim}(JK^{-1})$$

$$\Delta H_{473}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{473} \Delta C_p^\circ \, dT$$

Thay các giá trị vào ta tính được : $\Delta H_{473}^\circ = -283875{,}74$ kJ .

98.

$$\begin{array}{ccc} C_{gr} + 2H_2(k) & \xrightarrow[\Delta H_{298,s}^\circ]{} & CH_4(k) \\ \Big\downarrow \Delta H_a^\circ & & \Big\uparrow -4E_{C-H} \\ C(k) + 2H_2(k) & \xrightarrow[2E_{H-H}]{} & C(k) + 4H(k) \end{array}$$

Theo định luật Hess :

$$\Delta H_{298,s}^\circ(CH_4) = \Delta H_a^\circ + 2E_{H-H} - 4E_{C-H}$$

$$\Delta H_{298,s}^\circ(CH_4) = 718{,}4 + 436 \times 2 - 410 \times 4 =$$

$$= -49{,}6 \text{ kJ.mol}^{-1} .$$

99.

$$\begin{array}{ccccccccccc} H_2O(r) & \longrightarrow & H_2O(r) & \longrightarrow & H_2O(l) & \longrightarrow & H_2O(l) & \longrightarrow & H_2O(h) & \longrightarrow & H_2O(h) \\ & \Delta H_1^\circ & & nL_{nc} & & \Delta H_2^\circ & & nL_h & & \Delta H_3^\circ & \\ 223\text{ K} & & 273\text{ K} & & 273\text{ K} & & 373\text{ K} & & 373\text{ K} & & 773\text{ K} \end{array}$$

$\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + nL_{nc} + \Delta H_2^\circ + nL_h + \Delta H_3^\circ$. Theo công thức (4.15)

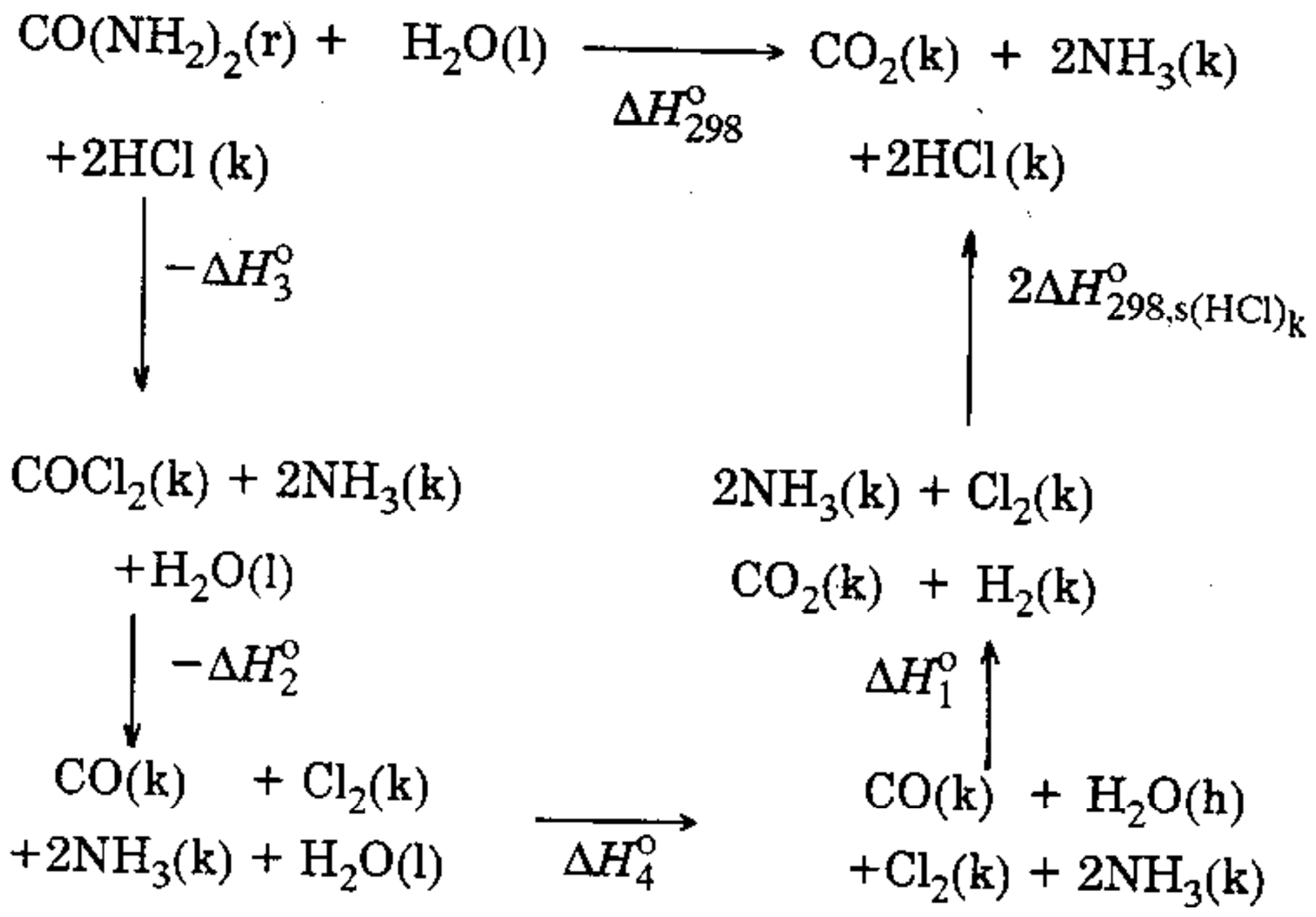
ta có : $\Delta H^\circ = \int_{223}^{273} nC_r^\circ \, dT + nL_{nc} + \int_{273}^{373} nC_l^\circ \, dT + nL_h + \int_{373}^{773} nC_h^\circ \, dT =$

$$= \frac{35{,}56}{2}(273 - 223) + \frac{6004}{2} + \frac{75{,}3}{2}(373 - 273) +$$

$$+ \frac{40660}{2} + \frac{30{,}2}{2}(773 - 373) + \frac{10^{-2}}{4}(773^2 - 373^2)$$

$\Delta H^\circ = 35172$ J .

100.



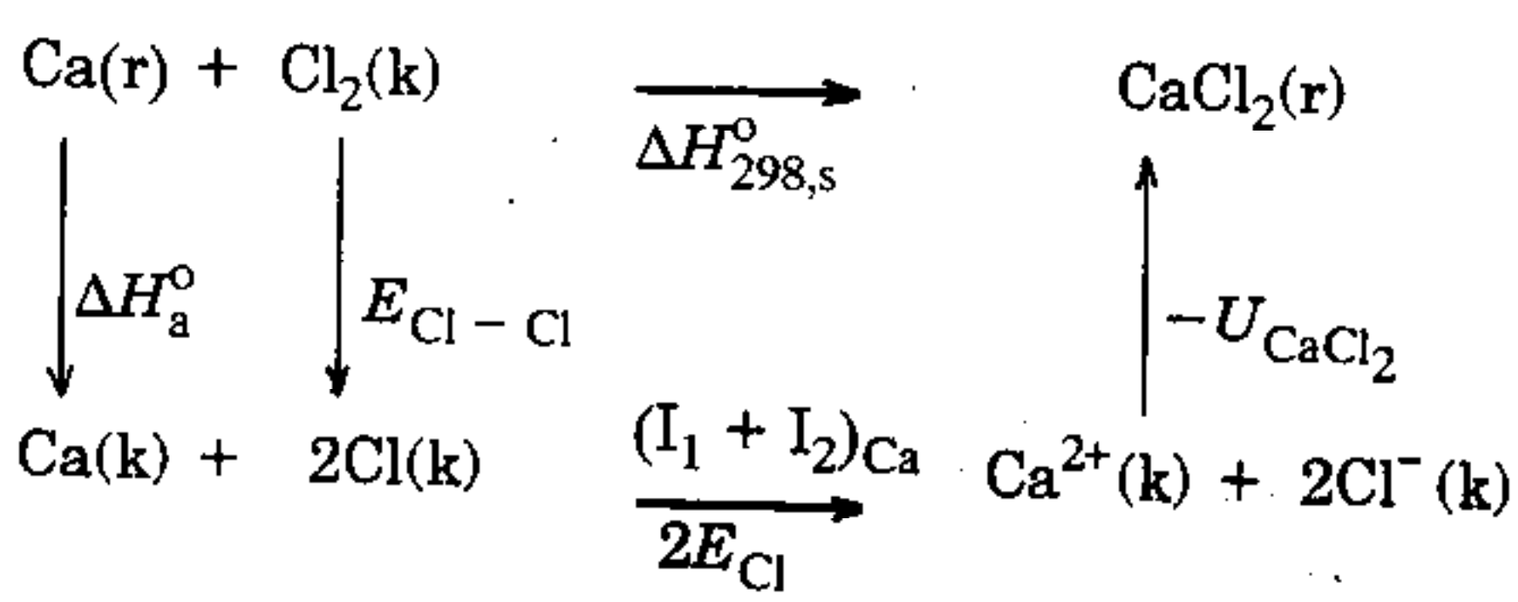
Theo định luật Hess ta có :

$\Delta H^\circ_{298} = -\Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_4 + \Delta H^\circ_1 + 2\Delta H^\circ_{298,s}(HCl_k) =$

$= 201 + 112,5 + 44,01 - 41,13 - 92,3 \times 2$

$\Delta H^\circ_{298} = 131,78$ kJ .

101.



Theo định luật Hess :

$\Delta H^\circ_{298,s} = \Delta H^\circ_a + E_{Cl-Cl} + (I_1 + I_2)_{Ca} + 2E_{Cl} - U_{CaCl_2}$.

$U_{CaCl_2} = \Delta H^\circ_a + E_{Cl-Cl} + (I_1 + I_2) + 2E_{Cl} - \Delta H^\circ_{298,s} =$

$= 192 + 243 + 1\,745 - 364 \times 2 + 795$

$U_{CaCl_2} = 2\,247$ kJ.mol^{-1} .

$$H_2O(r) \xrightarrow[\Delta S_1^o]{} H_2O(r) \xrightarrow[S_2^o]{} H_2O(l) \xrightarrow[\Delta S_3^o]{} H_2O(l) \xrightarrow[\Delta S_4^o]{} H_2O(h) \xrightarrow[\Delta S_5^o]{} H_2O(h)$$

223K 273K 273K 373K 373K 773K

$$\Delta S^o = \Delta S_1^o + \Delta S_2^o + \Delta S_3^o + \Delta S_4^o + \Delta S_5^o .$$

ΔS_2^o và ΔS_4^o được tính theo công thức (5.5), còn các ΔS^o khác được tính theo công thức (5.7)

$$\Delta S^o = \int_{223}^{273} nC_r \frac{dT}{T} + \frac{nL_{nc}}{T_{nc}} + \int_{273}^{373} nC_l \frac{dT}{T} + \frac{nL_h}{T_s} + \int_{373}^{773} nC_h \frac{dT}{T} =$$

$$= 0{,}5 \times 35{,}56 \ln\frac{273}{223} + \frac{0{,}5 \times 6004}{273} + 0{,}5 \times 75{,}3 \ln\frac{373}{273} +$$

$$+ \frac{0{,}5 \times 40660}{373} + 0{,}5 \left[30{,}2 \ln\frac{773}{373} + 10^{-2}(773 - 373)\right]$$

$$\Delta S^o = 93{,}85 \ J.K^{-1} .$$

110. – 200 g nước nhận một nhiệt lượng là :

$$Q_1 = \int_{288}^{T_2} nC\, dT = \int_{288}^{T_2} \frac{200}{18} \times 75{,}3\, dT = \frac{200}{18} \times 75{,}3\,(T_2 - 288).$$

– Nhiệt lượng do 400 g nước nhường là :

$$Q_2 = \int_{333}^{T_2} \frac{400}{18} \times 75{,}3\, dT = \frac{400}{18} \times 75{,}3\,(T_2 - 333).$$

Vì hệ là cô lập nên không trao đổi nhiệt với môi trường, do đó

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\Rightarrow \quad \frac{200}{18} \times 75{,}3\,(T_2 - 288) + \frac{400}{18} \times 75{,}3\,(T_2 - 333) = 0$$

$$\Rightarrow \quad T_2 = 318K .$$

– Sự biến thiên entropi khi nước biến đổi nhiệt độ :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC \frac{dT}{T} = nC \ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Rightarrow \quad \Delta S_1 = \frac{200}{18} \times 75{,}3 \ln\frac{318}{288}$$

$$\Delta S_2 = \frac{400}{18} \times 75{,}3 \ln\frac{318}{333}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 5{,}78 \text{ J.K}^{-1} > 0$$

Hệ có $\Delta S > 0$ nên quá trình san bằng nhiệt độ này tự xảy ra.

111. Vì khí lí tưởng khuếch tán vào nhau nên là quá trình đẳng nhiệt. Nếu gọi thể tích của 1 mol hỗn hợp khí là V thì thể tích của mỗi khí ban đầu (cùng điều kiện) là :

Thể tích của N_2 là 0,2 V, của H_2 là 0,5 V, của NH_3 là 0,3 V và số mol khí N_2 là 0,2, khí H_2 là 0,5 và khí NH_3 là 0,3 mol.

- Sự biến thiên entropi được tính theo công thức (5.6) :

$$\Delta S = nR \ln\frac{V_2}{V_1} .$$

$$\Delta S_{N_2} = 0{,}2 \times 8{,}314 \ln\frac{V}{0{,}2V} = 2{,}676 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_{H_2} = 0{,}5 \times 8{,}314 \ln\frac{V}{0{,}5V} = 2{,}881 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_{NH_3} = 0{,}3 \times 8{,}314 \ln\frac{V}{0{,}3V} = 3{,}003 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_{N_2} + \Delta S_{H_2} + \Delta S_{NH_3} = 8{,}56 \text{ J.K}^{-1}.$$

- Sự biến thiên ΔG được tính theo (5.28) hoặc (5.29) :

$$\Delta G = nRT \ln\frac{P_2}{P_1} = nRT \ln\frac{V_1}{V_2}$$

$$\Delta G_{N_2} = 0{,}2 \times 8{,}314 \times 273 \ln 0{,}2 = -730{,}595 \text{ J}$$

$$\Delta G_{H_2} = 0{,}5 \times 8{,}314 \times 273 \ln 0{,}5 = -786{,}626 \text{ J}$$

$$\Delta G_{NH_3} = 0{,}3 \times 8{,}314 \times 273 \ln 0{,}3 = -819{,}805 \text{ J}$$

$$\Delta G_{273} = \Delta G_{N_2} + \Delta G_{H_2} + \Delta G_{NH_3} = -2337 \text{ J} .$$

113. - Điều kiện chuẩn : $P_{C_2H_4(k)} = P_{H_2O(h)} = P_{C_2H_5OH(k)} = 1$ atm và phản ứng được thực hiện ở áp suất và nhiệt độ không đổi.

$$\Delta G^o_{298} = \Delta G^o_{298,s}(C_2H_5OH) - \left[\Delta G^o_{298,s}(C_2H_4) + \Delta G^o_{298.s}(H_2O)\right] =$$

$$= -8{,}13 \text{ kJ} .$$

$\Delta G^o_{298} < 0$: ở điều kiện chuẩn và 25°C phản ứng đi theo chiều thuận.

- Tính ΔH^o_{298} : $\Delta H^o_{298} = \Delta G^o_{298} + T\Delta S^o_{298}$

$$\Delta S^o_{298} = S^o_{298}(C_2H_5OH) - \left[S^o_{298}(C_2H_4) + S^o_{298}(H_2O)\right] =$$

$$= -126{,}17 \text{ J.K}^{-1} .$$

$$\Delta H^o_{298} = -8\,130 - 126{,}17 \times 298 = -45\,728{,}66 \text{ J}$$

$\Delta H < 0$: phản ứng tỏa nhiệt .

114.a) $\Delta G^o_{300} = \Delta G^o_s(CO_2) + 2\Delta G^o_s(NH_3) - \Delta G^o_s(NH_4COONH_2) =$

$$= 30{,}32 \text{ kJ} .$$

ΔA^o_{300} được tính theo công thức (5.17) hoặc (5.16) :

Theo (5.17) : $G = A + PV \Rightarrow \Delta G = \Delta A + P\Delta V = \Delta A + \Delta nRT$.

Do đó $\Delta A^o_{300} = \Delta G^o_{300} - \Delta nRT = 30\,320 - 3 \times 8{,}314 \times 300 =$

$$= 22\,837{,}4 \text{ J} > 0$$

nên phản ứng ở điều kiện chuẩn và 27°C đi theo chiều nghịch.

b) $\Delta A^o = \Delta U^o - T\Delta S^o < 0$ phản ứng sẽ đi theo chiều ngược với chiều ở 27°C .

$$\Delta H^o_{300} = \Delta H^o_s(CO_2) + 2\Delta H^o_s(NH_3) - \Delta H^o_s(NH_4COONH_2) =$$

$$= 159{,}3 \text{ kJ.}$$

$$\Delta S^o_{300} = \frac{\Delta H^o - \Delta G^o}{300} = \frac{159\,300 - 30\,320}{300} = 429{,}93 \text{ J.K}^{-1}.$$

$$\Delta U^o = \Delta H^o - \Delta nRT$$

$$\Delta U^o_{300} = 159\,300 - 3 \times 8{,}314 \times 300 = 151\,817{,}4 \text{ J}$$

$$\Delta A^o = 151\,817{,}4 - T \times 429{,}93 < 0 .$$

Vậy $T > \dfrac{151\ 817{,}4}{429{,}93} = 353{,}12\text{K}$ tức là 80°C thì phản ứng đối chiều.

115.a) $\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298} - 298\Delta S^{\circ}_{298} =$

$= -46\ 181{,}7 + 298 \times 99{,}15 = -16\ 635\ \text{J}$.

Để thiết lập các phương trình yêu cầu cần phải tính ΔC°_{p} :

$$\Delta C^{\circ}_{p} = C^{\circ}_{p}(NH_3) - \left[\frac{1}{2}C^{\circ}_{p}(N_2) + \frac{3}{2}C^{\circ}_{p}(H_2)\right] =$$

$$= -25{,}05 + 18{,}46.10^{-3}\,T - 2{,}42.10^{5}\,T^{-2}\ (\text{J.K}^{-1}) \quad .$$

b) $$\Delta H^{\circ}_{T} = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C^{\circ}_{p}\,dT =$$

$$= -46\ 181{,}7 + \int_{298}^{T} (-25{,}05 + 18{,}46\,.\,10^{-3}\,T - 2{,}42\,.\,10^{5}\,T^{-2})dT =$$

$$= -46\ 181{,}7 - 25{,}05T + 25{,}05 \times 298 + 9{,}23\ .10^{-3}\,T^{2} -$$

$$- 9{,}23.10^{-3} \times 298^{2} + 2{,}42.10^{5}\,T^{-1} - 2{,}42.10^{5} \times 298^{-1} =$$

$$= -40\ 348{,}54 - 25{,}05\,T + 9{,}23.10^{-3}\,T^{2} + 2{,}42,.10^{5}T^{-1}\ (\text{J}) \quad .$$

c) Thiết lập $\Delta S^{\circ}_{T} = f(T)$:

$$\begin{array}{ccccc}
T: & \frac{1}{2}N_2(k) & + & \frac{3}{2}H_2(k) & \xrightarrow{\Delta S^{\circ}_{T}} \quad NH_3(k) \\
 & \Big\downarrow \Delta S^{\circ}_{1} & & \Big\downarrow \Delta S^{\circ}_{2} & \qquad\qquad \Big\uparrow \Delta S^{\circ}_{3} \\
298\text{K}: & \frac{1}{2}N_2(k) & + & \frac{3}{2}H_2(k) & \xrightarrow{\Delta S^{\circ}_{298}} \quad NH_3(k)
\end{array}$$

$$\Delta S^{\circ}_{1} = \int_{T}^{298} \frac{1}{2}C^{\circ}_{p}(N_2)\frac{dT}{T} = -\int_{298}^{T} \frac{1}{2}C^{\circ}_{p}(N_2)\frac{dT}{T}$$

$$\Delta S^{\circ}_{2} = -\int_{298}^{T} \frac{3}{2}C^{\circ}_{p}(H_2)\frac{dT}{T}$$

$$\Delta S^{\circ}_{3} = \int_{298}^{T} C^{\circ}_{p}(NH_3)\frac{dT}{T}$$

Theo định luật Hess : $\Delta S^o_T = \Delta S^o_{298} + \Delta S^o_1 + \Delta S^o_2 + \Delta S^o_3$

$$\Delta S^o_T = \Delta S^o_{298} + \int_{298}^{T} \left[C^o_p(NH_3) - \frac{1}{2} C^o_p(N_2) - \frac{3}{2} C^o_p(H_2) \right] \frac{dT}{T} =$$

$$= \Delta S^o_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C^o_p \frac{dT}{T} \text{ . Thay } \Delta C^o_p \text{ vào ta có :}$$

$$\Delta S^o_T = \Delta S^o_{298} + \int_{228}^{T} \left(-\frac{25,05}{T} + 18,46.10^{-3} - 2,42.10^5 T^{-3} \right) dT =$$

$$= -99,15 - 25,05 \ln T + 25,05 \ln 298 + 18,46.10^{-3} T -$$

$$- 18,46.10^{-3} \times 298 + 1,21.10^5 T^{-2} - 1,21.10^5 \times 298^{-2} =$$

$$= 36,7 - 25,05 \ln T + 18,46.10^{-3} T + 1,21.10^5 T^{-2} \ (J.K^{-1}).$$

d) Thiết lập phương trình $\Delta G^o_T = f(T)$:

Cách thứ nhất : Dùng phương trình Gibbs – Helmholtz (5.26) :

$\frac{\Delta G^o_T}{T} = \frac{\Delta G^o_{298}}{298} - \int_{298}^{T} \Delta H^o_T \frac{dT}{T^2}$. Dùng ΔH^o_T đã tính ở trên :

$$\frac{\Delta G^o_T}{T} = \frac{\Delta G^o_{298}}{298} + \int_{298}^{T} \left(\frac{40\,348,54}{T^2} + \frac{25,05}{T} - 9,23.10^{-3} - 2,42.10^5 T^{-3} \right) dT =$$

$$= -55,82 - 40\,348,54 T^{-1} + 40\,348,54 \times 298^{-1} + 25,05 \ln T -$$

$$- 25,05 \ln 298 - 9,23.10^{-3} T + 9,23.10^{-3} \times 298 + 1,21.10^5 T^{-2} -$$

$$- 1,21.10^5 \times 298^{-2} .$$

$$\Delta G^o_T = -40\,348,54 - 61,74T + 25,05T \ln T - 9,23.10^{-3} T^2 + 1,21.10^5 T^{-1} (J) .$$

Cách thứ hai : Dùng phương trình (5.24) :

$\int_{298}^{T} d(\Delta G^o) = -\int_{298}^{T} \Delta S^o_T \, dT$. Thay $\Delta S^o_T = f(T)$ ở trên :

$$\Delta G_T^o = -\Delta G_{298}^o + \int_{298}^{T} (-36,7 + 25,05 \ln T - 18,46.10^{-3}T - 1,21.10^5 T^{-2})dT$$

$$\Delta G_T^o = -16\,635 - 36,7T + 36,7 \times 298 + 25,05T\ln T - 25,05T -$$

$$- 25,05 \times 298 \ln 298 + 25,05 \times 298 - 9,23.10^{-3}T^2 +$$

$$+ 9,23 \times 10^{-3} \times 298^2 + 1,21.10^5 T^{-1} - 1,21.10^5 \times 298^{-1}.$$

$$\Delta G_T^o = 40\,348,11 - 61,75T + 25,05T\ln T - 9,23.10^{-3}T^2 + 1,21.10^5 T^{-1} (J).$$

Cách thứ ba :

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o .$$

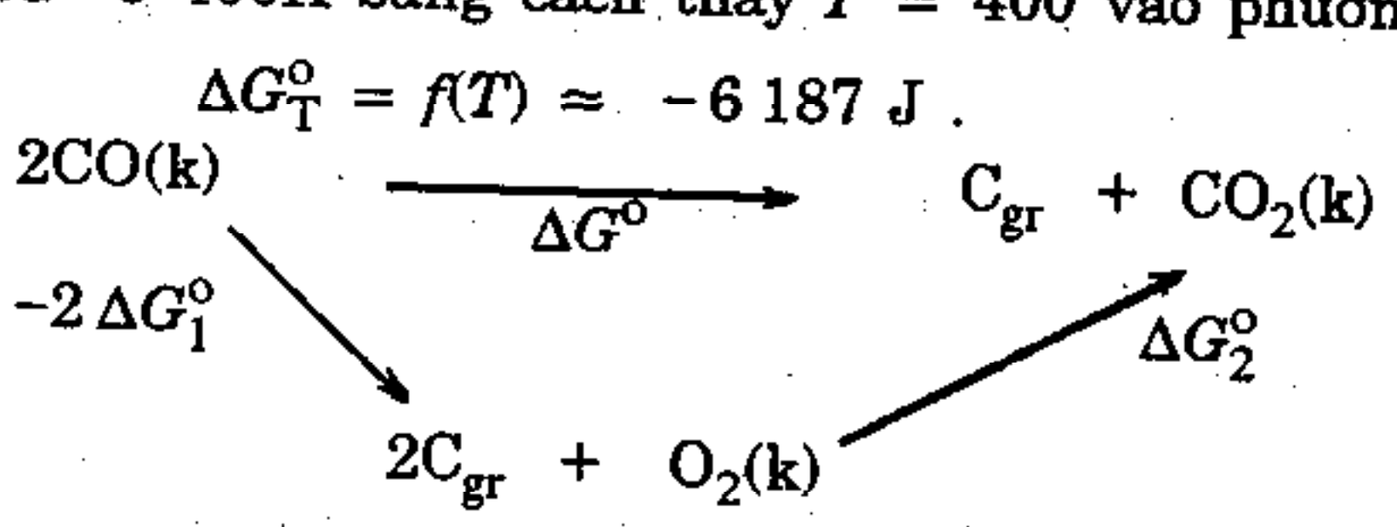
Thay các phương trình $\Delta H_T^o = f(T)$ và $\Delta S_T^o = f(T)$ ở trên vào ta được

$$\Delta G_T^o = f(T) .$$

Tính ΔG^o ở 400K bằng cách thay $T = 400$ vào phương trình

$$\Delta G_T^o = f(T) \approx -6\,187 \text{ J} .$$

124.



$$\Delta G^o = \Delta G_2^o - 2\Delta G_1^o$$

a) $\Delta G^o = (-393\,500 - 3T) - 2(-110\,500 - 89T)$

$\Delta G^o = -172\,500 + 175\,T = 2\,500$ J ở 1 000K

$$= -RT \ln K_p \Rightarrow K_p = e^{-\frac{\Delta G^o}{RT}}$$

$$K_p = e^{-\frac{2500}{8,314 \times 1000}} = 0,74.$$

b) Đặt $p_{CO} = x$ và như vậy $p_{CO_2} = (1 - x)$ atm khi cân bằng :

$$K_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} \Rightarrow 0,74 = \frac{1 - x}{x^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad 0{,}74\,x^2 + x - 1 = 0$$

$$\Rightarrow \quad x = p_{CO} = 0{,}669 \text{ atm}$$

$$1 - x = p_{CO_2} = 0{,}331 \text{ atm} .$$

c) Ở trên ta đã tìm được

$\Delta G^\circ = -172\,500 + 175T$. Nó có dạng :

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, nghĩa là :

$\Delta H^\circ = -172500$ J < 0 và

$\Delta S^\circ = -175$ J < 0 .

Vậy phản ứng toả nhiệt, còn $\Delta S < 0$ vì số mol khí ở vế 2 ít hơn vế 1 của phản ứng : $\Delta n = 1 - 2 = -1 < 0$

d) Vì $\Delta H < 0$ nên khi tăng nhiệt độ cân bằng bị chuyển dịch sang phía thu nhiệt (từ phải sang trái), nghĩa là tăng hiệu suất chuyển hóa thành CO.

Tăng áp suất : cân bằng bị dịch chuyển sang phía giảm áp suất, nghĩa là sang phía có ít phân tử khí hơn (từ trái sang phải).

e) Phản ứng (b) có $K'_p = \sqrt{K_p} = \sqrt{0{,}74} = 0{,}86$

Phản ứng (c) có $K''_p = \dfrac{1}{K_p} = \dfrac{1}{0{,}74} = 1{,}35$

125.

	$N_2O_4(k)$	$\rightleftarrows$	$2NO_2(k)$
ban đầu :	a mol		0
cân bằng :	$a - a\alpha$		$2a\alpha$

Số mol khí cân bằng : N_2O_4 : $a(1 - \alpha)$

NO_2 : $2a\alpha$

Tổng số mol khi cân bằng $a - a\alpha + 2a\alpha = a(1 + \alpha)$

b) $p_{N_2O_4} = \dfrac{a(1-\alpha)}{a(1+\alpha)}P = \dfrac{1-\alpha}{1+\alpha}P$

$p_{NO_2} = \dfrac{2a\alpha}{a(1+\alpha)}P = \dfrac{2\alpha}{1+\alpha}P$

c) $K_p = \dfrac{p^2_{NO_2}}{p^2_{N_2O_4}} = \dfrac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}P$

d) $M_{N_2O_4} = 92$ g $\Rightarrow$ số mol $N_2O_4 = \dfrac{1,588}{92} \approx 0,01726 = a$

760 mmHg = 1 atm

Số mol khí của hệ khi cân bằng :

$$a(1+\alpha) = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \times 0,5}{0,082 \times 298} \approx 0,0204$$

$\Rightarrow \quad \alpha = 0,1854$

$$K_p = \frac{4 \times 0,1854^2}{1 - 0,1854^2} \times 1 = 0,1424$$

$$p_{N_2O_4} = \frac{1 - 0,1854}{1 + 0,1854} = 0,687 \text{ atm}$$

$$p_{NO_2} = 0,313 \text{ atm} .$$

126. Gọi a là số mol ban đầu của NOCl, ta có :

	$2NOCl(k)$	$\rightleftarrows$	$2NO(k)$ +	$Cl_2(k)$
ban đầu :	a mol		0	0
cân bằng :	$a - 0,27a$		$0,27a$	$\dfrac{0,27}{2}a$

a) $K_n = \dfrac{(0,27a)^2\,(0,135a)}{(0,73a)^2} \approx 1,85 \,.\, 10^{-2}\, a$

$$K_p = K_n \left(\frac{P}{\sum n_i}\right)^{\Delta n} = 1,85 \,.\, 10^{-2} a \left(\frac{1}{1,135a}\right)^1$$

$$K_p \approx 1,63 \,.\, 10^{-2}$$

$$\Delta G^o = -8,314 \times 500 \ln(1,63 \,.\, 10^{-2})$$

$$\Delta G^o_{500} = +\ 17\,112,7 \text{ J}$$

b) $p_i = N_i P$

$$\Rightarrow \quad p_{NOCl} = \frac{n_{NOCl}}{\sum n_i} P = \frac{0,73a}{1,135a} \times 1 \approx 0,643 \text{ atm}$$

$$\Rightarrow \quad p_{NO} = \frac{0,27a}{1,135a} \approx 0,238 \text{ atm}$$

$$p_{Cl_2} = \frac{1}{2} p_{NO} = 0,119 \text{ atm} .$$

c) Giảm áp suất của hệ xuống thì cân bằng bị chuyển dịch từ trái sang phải, vì phản ứng có $\Delta n > 0$, do đó sự phân hủy của NOCl tăng lên .

127. a) Vì $\Delta n = 0$ nên $K_p = K_n$. Theo phản ứng :

$$2HI(k) \rightleftarrows H_2(k) + I_2(k)$$

ban đầu : a mol 0 0

cân bằng : $a - \frac{a}{2}$ $\frac{a}{4}$ $\frac{a}{4}$

$$K_n = \frac{\frac{a}{4} \times \frac{a}{4}}{\left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{1}{4}$$

b) Số mol H_2 có trong bình được tính bằng công thức

$$PV = nRT$$

$$n_{H_2} = \frac{1,773 \times 4,1}{0,082 \times 1773} = 0,05$$

$$2HI(k) \rightleftarrows H_2(k) + I_2(k)$$

ban đầu : 0,1 0 0

cân bằng : $(0,1 - 0,1\alpha)$ $(\frac{0,1\alpha}{2} + 0,05)$ $(\frac{0,1\alpha}{2})$

$0,1(1 - \alpha)$ $0,05(1 + \alpha)$ $0,05\alpha$

$$K_n = \frac{0,05(1 + \alpha)(0,05\alpha)}{\left[0,1(1 - \alpha)\right]^2} \quad \text{vì} \quad K_n = \frac{1}{4} \quad \text{nên}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\alpha(1+\alpha)}{(1-\alpha)^2} = 1 \Rightarrow \alpha = \frac{1}{3}$$

và số mol I_2 được tạo thành :

$$0{,}05\alpha = 0{,}0165 \text{ mol} .$$

128. a)

	PCl_5	$\rightleftarrows$	$PCl_3(k)$ +	$Cl_2(k)$
ban đầu :	a mol		0	0
cân bằng :	$a - a\alpha$		$a\alpha$	$a\alpha$

$$\Rightarrow \quad \sum n_i = a(1+\alpha)$$

$$K_n = \frac{a^2\alpha^2}{a(1-\alpha)} = \frac{a\alpha^2}{1-\alpha} \; ;$$

$$K_p = K_n \left(\frac{P}{\sum n_i}\right)^{\Delta n} = \frac{a\alpha^2}{1-\alpha}\left[\frac{1}{a(1+\alpha)}\right] = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

$$K_p = \frac{0{,}485^2}{1-0{,}485^2} = 0{,}307 .$$

b) $M_{PCl_5} = 208{,}5$ g $\Rightarrow$ số mol PCl_5 được đưa vào bình lúc đầu là :

$$n_{PCl_5} = \frac{2{,}085}{208{,}5} = 0{,}01$$

$$\Rightarrow \quad [PCl_5] = \frac{0{,}01}{0{,}2} = 0{,}05 \text{ M}$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 0{,}307\,(0{,}082 \,.\, 437)^{-1} = 7{,}9 \,.\, 10^{-3}$$

	$PCl_5(k)$	$\rightleftarrows$	$PCl_3(k)$ +	$Cl_2(k)$
ban đầu :	0,05 M		0	0
cân bằng :	$0{,}05 - x$		x	x

x là nồng độ mol . l^{-1} của PCl_5 bị phân hủy khi đạt tới cân bằng :

$$K_c = \frac{x^2}{0{,}05 - x} \Rightarrow x^2 + K_c x - 0{,}05\,K_c = 0.$$

Thay $K_c = 7{,}9.10^{-3}$ và giải phương trình bậc hai ta được :

$$x = [PCl_3] = [Cl_2] = 1{,}63.10^{-2} \text{ M}$$

Tổng số mol.l^{-1} của các chất trong phản ứng là :

$$0{,}05 - x + x + x = 0{,}05 + 0{,}0163 = 0{,}0663 \text{ M}$$

Áp suất của hệ khi cân bằng :

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0{,}0663 \times 0{,}082 \times 473}{1} = 2{,}57 \text{ atm} .$$

129.

		$2HCl(k)$	$\rightleftarrows$	$H_2(k)$	+	$Cl_2(k)$
ban đầu	:	a mol		0		0
cân bằng	:	$a(1-\alpha)$		$\frac{a\alpha}{2}$		$\frac{a\alpha}{2}$

a) Vì $\Delta n = 0$, nên $K_p = K_n$

$$K_n = \frac{\frac{a\alpha}{2} \cdot \frac{a\alpha}{2}}{\left[a(1-\alpha)\right]^2} = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2}$$

$$K_n = \frac{(4{,}1 \,.\, 10^{-3})^2}{4(1 - 4{,}1 \,.\, 10^{-3})^2} = 4{,}237 \,.\, 10^{-6} = K_{T_2} .$$

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

$$\Delta H^\circ = 8{,}314 \frac{1000 \times 2000}{2000 - 1000} \ln \frac{4{,}237 \,.\, 10^{-6}}{4{,}9 \,.\, 10^{-11}} = 189020 \text{ J}$$

c)

$$2HI(k) + Cl_2(k) \underset{K}{\overset{(\Delta G^\circ)}{\rightleftharpoons}} 2HCl(k) + I_2(k)$$

(ΔG_1°) K_1 $\quad$ (ΔG_2°) K_2

$$H_2(k) + I_2(k) + Cl_2(k)$$

$K = K_1 \,.\, K_2$. Công thức này được rút ra từ tính chất của : $\Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ$

$$\Rightarrow \quad -RT\ln K = -RT\ln K_1 - RT\ln K_2$$

$$\Rightarrow \quad RT\ln K = RT\ln(K_1 \,.\, K_2) \Rightarrow K = K_1 \,.\, K_2$$

$$K = 3{,}8 \,.\, 10^{-2} \frac{1}{4{,}9 \,.\, 10^{-11}} = 7{,}76 \,.\, 10^8 .$$

130. a) $\Delta S^\circ_{298} = S^\circ_{298}(C_{gr}) + 2S^\circ_{298}(H_2) - S^\circ_{298}(CH_4) =$

$$= 5{,}69 + 2 \times 130{,}59 - 186{,}19 = 80{,}68 \text{ J} \,.\, \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} =$$

$$= 74850 - 298 \times 80{,}68 = 50807{,}36 \text{ J}$$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{50\,807{,}36}{8{,}314 \times 298}} \approx 10^{-9}.$$

b) $\Delta C_p^\circ = C_p^\circ(C_{gr}) + 2C_p^\circ(H_2) - C_p^\circ(CH_4) =$

$$= 8{,}64 + 2 \times 28{,}84 - 35{,}71 = 30{,}61 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{T} \Delta C_p^\circ \, dT =$$

$$= 74\,850 + 30{,}61(T - 298)$$

$$\Delta H_T^\circ = 65\,728{,}22 + 30{,}61T \quad \text{(J)}.$$

c) $$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_{P^\circ} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2}$$

$$\Rightarrow \int_{298}^{T} d\ln K_p = \frac{1}{R}\int_{298}^{T} \frac{65\,728{,}22 + 30{,}61T}{T^2}\, dT$$

$$\ln \frac{K_{pT}}{K_{p298}} = \frac{1}{8{,}134}\left[65\,728{,}22\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right) + 30{,}61\left(\ln T - \ln 298\right)\right]$$

$$\Rightarrow \ln K_p = -15{,}17 - \frac{7\,905{,}73}{T} + 3{,}68 \ln T$$

Từ đó, ở 1000K : $K_p = 10{,}43$

Vậy K_p tăng khi T tăng là phù hợp với nguyên tắc Le Châtelier, vì phản ứng thu nhiệt, khi T tăng cân bằng bị chuyển dịch từ trái sang phải.

131. a)

	$CO(k)$	+ $H_2O(h)$	$\rightleftarrows$ $CO_2(k)$	+ $H_2(k)$
ban đầu :	1 mol	1 mol	0	0
cân bằng :	$1 - \alpha$	$1 - \alpha$	α	α

Vì $\Delta n = 0$ nên $K_p = K_n = K_c = K_N$

$$K = 1 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} \Rightarrow \alpha = 0{,}5.$$

nghĩa là có 50% CO phản ứng

b)

	$CO(k)$	+	$H_2O(h)$	$\rightleftarrows$	$CO_2(k)$	+	$H_2(k)$
ban đầu :	1 mol		99 mol		0		0
cân bằng :	$1-\alpha$		$99-\alpha$		α		α

$$K = 1 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(99-\alpha)} \quad \Rightarrow \quad \alpha = 0{,}99$$

Vậy có 99% CO phản ứng. Điều này phù hợp với nguyên lí Le Châtlier, vì khi tăng nồng độ của H_2O thì cân bằng bị chuyển dịch sang phía giảm nồng độ của H_2O xuống, nghĩa là bị chuyển dịch từ trái sang phải.

132. a) Số mol ban đầu của N_2O_4 là :

$$\frac{18{,}4}{M_{N_2O_4}} = \frac{18{,}4}{92} = 0{,}2 \text{ mol}$$

	$N_2O_4(k)$	$\rightleftarrows$	$2NO_2(k)$
ban đầu :	0,2		0
cân bằng :	$0{,}2-x$		$2x$

$\Rightarrow \quad \sum n_i = 0{,}2 + x$

Ở đây x là số mol N_2O_4 bị phân hủy theo phản ứng khi đạt đến cân bằng.

Tổng số mol khí của hệ khi cân bằng là :

$$0{,}2 + x = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \times 5{,}904}{0{,}082 \times 300} = 0{,}24 \text{ mol}$$

$\Rightarrow \quad x = 0{,}24 - 0{,}2 = 0{,}04$ mol .

Số mol NO_2 trong cân bằng là : $0{,}04 \times 2 = 0{,}08$

Số mol N_2O_4 trong cân bằng là : $0{,}2 - 0{,}04 = 0{,}16$

Số mol khí N_2O_4 gấp đôi số mol khí NO_2 nên áp suất của N_2O_4 cũng gấp hai lần áp suất của NO_2

Vậy $p^2_{NO_2} = \frac{1}{3}$ atm và $p_{N_2O_4} = \frac{2}{3}$ atm .

b) $K_p = \frac{p_{NO_2}}{p_{N_2O_4}} = \left(\frac{1}{3}\right)^2 \times \frac{3}{2} = \frac{1}{6}$.

Đặt p_{NO_2} khi cân bằng là p thì áp suất của N_2O_4 khi

cân bằng là $0,5 - p$. Từ đó :

$$K_p = \frac{1}{6} = \frac{p^2}{0,5 - p} \Rightarrow 6p^2 + p - 0,5 = 0$$

$$\Rightarrow \quad p_{NO_2} = 0,217 \text{ atm}$$

$$p_{N_2O_4} = 0,283 \text{ atm} .$$

Kết quả là $\frac{p_{NO_2}}{p_{N_2O_4}} = \frac{0,217}{0,283} \approx 0,77$.

So sánh với trường hợp trên :

$$\frac{p_{NO_2}}{p_{N_2O_4}} = \frac{1}{3} \times \frac{3}{2} = 0,5 .$$

Vậy khi giảm áp suất của hệ xuống thì cân bằng bị chuyển dịch sang phía tăng áp suất của hệ lên, nghĩa là sang phía có nhiều phân tử khí hơn (từ trái sang phải), phù hợp với nguyên lí Le Châtelier .

133. $N_2(k) + 3H_2(k) \rightleftarrows 2NH_3(k)$

Đặt nồng độ phần mol của N_2 là x của H_2 là ax và của NH_3 là y khi phản ứng ở trạng thái cân bằng. Từ đó :

$$x + ax + y = 1 \quad \Rightarrow \quad x = \frac{1 - y}{1 + a} \qquad (1)$$

Hằng số cân bằng K_N là :

$$K_N = \frac{y^2}{x\,(ax)^3} = \frac{y^2}{a^3 x^4} \qquad (2)$$

Thay x trong (2) bằng (1) :

$$\frac{y^2}{a^3} \times \frac{(1 + a)^4}{(1 - y)^4} = K_N \qquad (3)$$

Để y là cực đại khi $a = 3$ thì phải có 2 điều kiện :

$$y'_a = \frac{dy}{da} = 0 \text{ và } y''_a = \frac{d^2y}{da^2} < 0 .$$

Để dễ lấy đạo hàm, ta lấy logarit của (3) :

$$2\ln y - 4\ln(1 - y) + 4\ln(1 + a) - 3\ln a = \ln K_N .$$

Lấy đạo hàm y'_a (ở đây $\ln K_N = \text{const}$, còn $(\ln u)' = \frac{u'}{u}$) :

$$2\frac{y'}{y} + 4\frac{y'}{1-y} + 4\frac{1}{1+a} - \frac{3}{a} = 0 \qquad (4)$$

Lấy đạo hàm y''_a (đạo hàm $(\frac{u}{v})' = \frac{u'v - uv'}{v^2}$) :

$$2\frac{y''y - y'^2}{y^2} + 4\frac{y''(1-y) + y'^2}{(1-y)^2} - \frac{4}{(1+a)^2} + \frac{3}{a^2} = 0 \qquad (5)$$

Cho a = 3 thì theo phương trình (4) ta có :

$$\frac{2y'}{y} + \frac{4y'}{1-y} = \frac{3}{3} - \frac{4}{4} = 0 .$$

Vì $0 < y < 1$ nên y' phải bằng không

Thay $a = 3$ và $y' = 0$ vào (5) ta được :

$$y''\left(\frac{2}{y} + \frac{4}{1-y}\right) = \frac{1}{4} - \frac{1}{3} < 0$$

Vì $0 < y < 1$ nên $y'' < 0$

Đó là điều phải chứng minh .

$$\Delta S^o_{298} = 192{,}51 \times 2 - (191{,}49 + 130{,}59 \times 3) = -198{,}24 \text{ J . K}^{-1}$$

$$\Delta G^o_{298} = \Delta H^o_{298} - T\Delta S^o_{298} = -92\,380 + 198{,}24T$$

Ở 25°C : $\Delta G^o_{298} = -33\,304{,}48$ J

Để phản ứng đổi chiều phải có $\Delta G^o > 0$ nghĩa là

$$-92\,380 + 198{,}24T > 0 \text{ hay } T > \frac{92\,380}{198{,}24} = 466\text{K}$$

Để có hiệu suất NH_3 cao cần áp suất cao (theo nguyên lí Le Châtelier).

	$N_2(k)$	+	$3H_2(k)$	$\rightleftarrows$	$2NH_3(k)$
ban đầu :	1 mol		3 mol		0
cân bằng :	$1 - \alpha$		$3 - 3\alpha$		2α

$$\Rightarrow \qquad \sum n_i = 4 - 2\alpha$$

$$K_p = K_n \left(\frac{P}{\sum n_i}\right)^{\Delta n} = \frac{(2\alpha)^2}{(1-\alpha)(3-3\alpha)^3}\left(\frac{P}{4-2\alpha}\right)^{-2}$$

$$K_p = \frac{4\alpha^2 (4 - 2\alpha)^2}{27 (1 - \alpha)^4} \times \frac{1}{P^2} \text{ . Nếu } \alpha = 0{,}90 \text{ thì}$$

$$K_p = 0{,}5808 \,.\, \frac{10^4}{P^2} \,.$$

Ở 450°C thì K_p bằng :

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^o}{RT}} = e^{-\frac{-92\,380 + 198{,}24 \times 723}{8{,}314 \times 723}} = 2{,}08 \,.\, 10^{-4}.$$

Từ đó

$$P = \sqrt{\frac{0{,}5808 \,.\, 10^4}{2{,}08 \,.\, 10^{-4}}} = 5\,284 \text{ atm} \,.$$

134. $2NO_2(k) \rightleftarrows N_2O_4(k)$

Xét chiều phản ứng dựa vào công thức :

$$\Delta G = RT \ln \frac{\pi_p}{K_p}$$

Nếu $\pi_p < K_p \Rightarrow \Delta G < 0$: chiều thuận

$\pi_p > K_p \Rightarrow \Delta G > 0$: chiều nghịch

$\pi_p = K_p \Rightarrow \Delta G = 0$: phản ứng ở trạng thái cân bằng.

$\pi_p = \frac{0{,}90}{0{,}10^2} = 90 > K_p$: chiều nghịch

$\pi_p = \frac{0{,}72}{0{,}28^2} = 9{,}18 = K_p$: cân bằng

$\pi_p = \frac{0{,}1}{0{,}9^2} = 0{,}12 < K_p$: chiều thuận

140. $C_{gr} + CO_2(k) \rightleftarrows 2CO(k)$

$$C = 2 - 2 + 2 = 2$$

$2SO_2(k) + O_2(k) \rightleftarrows 2SO_3(k)$

$$C = 2 - 1 + 2 = 3$$

$$Fe_3O_4(r) + CO(k) \rightleftarrows 3FeO(r) + CO_2(k)$$

$$C = 3 - 3 + 1 = 1$$

Phản ứng này có số mol khí ở hai vế bằng nhau nên áp suất không ảnh hưởng đến cân bằng, do đó :

$$C = K - \Phi + 1$$

$$CO_2(k) + H_2(k) \rightleftarrows CO(k) + H_2O(h)$$

$$C = 3 - 1 + 1 = 3$$

$$NaIO_3 \rightleftarrows NaI + \frac{2}{3}O_2(k)$$

$$C = 2 - 2 + 2 = 2$$

$$Hg(l) \rightleftarrows Hg(h)$$

$$C = 1 - 2 + 2 = 1$$

141. $CaCO_3(r) \rightleftarrows CaO(r) + CO_2(k)$, $\Delta H > 0$

$$C = 2 - 3 + 2 = 1$$

Tăng nhiệt độ của hệ.

$$N_2(k) + 3H_2(k) \rightleftarrows 2NH_3(k)$$

$$C = 2 - 1 + 1 = 2$$

Tăng áp suất và trộn N_2 và H_2theo tỉ lệ số mol 1 : 3 .

$$PCl_5(k) \rightleftarrows PCl_3(k) + Cl_2(k) \ , \ \Delta H > 0$$

$$C = 1 - 1 + 2 = 2$$

Tăng nhiệt độ và giảm áp suất của hệ

$$2NO_2(k) \rightleftarrows N_2O_4(k) \ , \ \Delta H < O$$

$$C = 1 - 1 + 1 = 1$$

Giảm nhiệt độ của hệ xuống

$$Hg(l) \rightleftarrows Hg(h)$$

$$C = 1 - 2 + 1 = 0$$

Mọi thông số của hệ là cố định.

142. $\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta H} = \frac{273(1{,}001 - 1{,}098)18.10^{-6}}{6\,004} = -7{,}939.10^{-8}\ K.Pa^{-1}$

Coi $\frac{dT}{dP}$ trong khoảng áp suất 1 đến 3 atm là hằng số, ta có :

$$dT = -7{,}939.10^{-8}\, dP$$

$$\int_1^2 dT = -7{,}939 \,.\, 10^{-8} \int_1^2 dP$$

$$T_2 - T_1 = -7{,}939 \,.\, 10^{-8} (P_2 - P_1)$$

$$T_2 = 273 - 7{,}939 \,.\, 10^{-8} (1{,}013 \times 3 - 1{,}013)\, 10^5 = 272{,}9839K$$

nghĩa là $-0{,}0161^oC$.

143. $$\ln\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \Rightarrow \Delta H = \frac{R\,T_2\,T_1}{T_2 - T_1} \ln\frac{P_2}{T_1}$$

$$\Delta H = \frac{8{,}314 \times 112{,}2 \times 88{,}2}{112{,}2 - 88{,}2} \ln\frac{1{,}013 \,.\, 10^5}{8 \,.\, 10^3}$$

$$\Delta H = 8\,702{,}86\ J \,.\, mol^{-1}$$

155. Dùng công thức (8.1) và (8.2) :

$$Đ_{Na} = \frac{23}{1} = 23\ ;$$

Khối lượng mol đương lượng của Na là 23g viết tắt là $Đ_{Na}(g) = 23g$

$$Đ_{Ca} = \frac{40}{2} = 20 \quad ; \quad Đ_{Ca}(g) = 20\ g$$

$$Đ_{Ba(OH)_2} = \frac{171}{2} = 85{,}5\ ; \quad Đ_{Ba(OH)_2}(g) = 85{,}5\ g$$

$$Đ_{H_3PO_4} = \frac{98}{3} = 32{,}7 \quad ; \quad Đ_{H_3PO_4}(g) = 32{,}7\ g$$

$$Đ_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{400}{6} = 66{,}7; \quad Đ_{Fe_2(SO_4)_3}(g) = 66{,}7\ g$$

156. $$Đ_{Fe} = \frac{56}{2} = 28 \quad ; \quad Đ_{H_2SO_4} = \frac{98}{2} = 49$$

$$Đ_{Fe} = \frac{56}{3} = 18,7 \quad ; \quad Đ_{Cl} = \frac{35,5}{1} = 35,5$$

$$Đ_{KMnO_4} = \frac{158}{5} = 31,6 \quad ; \quad Đ_{HCl} = \frac{36,5}{1} = 36,5$$

$$Đ_{H_3PO_4} = \frac{98}{2} = 49 \quad ; \quad Đ_{NaOH} = \frac{40}{1} = 40$$

$$Đ_{H_3PO_4} = \frac{98}{3} = 32,7 \quad ; \quad Đ_{NaOH} = 40$$

$$Đ_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{400}{6} = 66,7 \quad ; \quad Đ_{NaOH} = 40$$

157. Phản ứng trung hòa :

$$Ba(OH)_2 + 2HCl = BaCl_2 + 2H_2O$$

Theo phản ứng thì :

$$Đ_{Ba(OH)_2} = \frac{M}{2}$$

Do đó dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,1*M* tương đương với dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,2*N*.

Theo công thức : $V_A N_A = V_B N_B$ thì

$$V_{HCl} . 0,25 = 10 \times 0,2$$

$$V_{HCl} = 8 \text{ ml}$$

158. Phản ứng :

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$Đ_{FeSO_4} = M_{FeSO_4} = 152 \Rightarrow Đ_{FeSO_4}(g) = 152$ g

Số mol đương lượng $KMnO_4$ đã dùng là :

$N_{KMnO_4} \times V$ lít của $KMnO_4 = 0,1 \times 20 . 10^{-3} = 2.10^{-3}$

Theo định luật đương lượng thì số mol đương lượng theo $FeSO_4$ đã phản ứng cũng phải bằng 2.10^{-3}. Vậy khối lượng $FeSO_4$ có trong dung dịch là : $152 \times 2.10^{-3} = 0,304$ g.

159. Số gam H_2SO_4 nguyên chất cần để điều chế 2 lít dung dịch H_2SO_4 20% ($d = 1,143$ g/cm^3) là :

$$\frac{20 \times 2000 \times 1,143}{100} = 457,2 \text{ g} .$$

– Số mililit H_2SO_4 96% ($d = 1,84$ g/cm^3) cần dùng để điều chế là :

$$\frac{100 \times 457,2}{1,84 \times 96} = 258,83 \text{ ml} .$$

– Nồng độ mol của dung dịch H_2SO_4 điều chế được là :

$$\frac{457,2}{98 \times 2} = 2,33 \text{ M}$$

Vì $D_{H_2SO_4} = \frac{M}{2}$ nên nồng độ mol đương lượng của dung dịch H_2SO_4 là $2,33 \times 2 = 4,66$ N .

160. Vì độ tan của khí tỉ lệ thuận với áp suất (công thức (8.6)), nên áp suất riêng phần của oxi và nitơ trong không khí lần lượt là $\frac{1}{5}$ và $\frac{4}{5}$ atm sẽ có độ tan là :

$$4,13 . 10^{-3} \times \frac{1}{5} = 8,26 . 10^{-4} \text{ g oxi}$$

$$1,75 . 10^{-3} \times \frac{4}{5} = 1,4 . 10^{-3} \text{ g nitơ}$$

Tỉ lệ oxi : nitơ hòa tan trong nước là :

$$8,26 . 10^{-4} \times \frac{22,4}{32} : 1,4 . 10^{-3} \times \frac{22,4}{28} = 0,52$$ theo thể tích nghĩa là lớn hơn so với trong không khí (0,25) .

161.

$$CaCl_2(r) + aq \xrightarrow{\Delta H^o} Ca^{2+} . aq + 2Cl^- . aq$$

$$\Delta H_1^o \searrow \qquad \nearrow \Delta H_2^o$$

$$CaCl_2 . 6H_2O(r) + aq$$

$$\Delta H^o = \Delta H_1^o + \Delta H_2^o = -98 + 16,9 = -81,1 \text{ kJ} . \text{mol}^{-1}$$

162.

$$\frac{P_o - P}{P_o} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} ;$$

$$n_1 \quad \frac{504}{18} = 28 \text{ mol} \quad ; \quad n_2 = \frac{1,8}{180} = 0,01$$

Từ đó :

$$3\,159,68 - P = 3\,159,68 \frac{0,01}{28 + 0,01} = 1,128 \text{ Pa}$$

$$P = 3\,158,55 \, Pa \, .$$

163. Số gam chất tan trong 1000 g nước là 17,1 x 2 = 34,2 g

$$\Delta t_d = t^o_{dm} - t^o_{dd} = 0,186 = 1,86 \frac{34,2}{M}$$

$$\Rightarrow \quad M = 342 \text{ g}$$

$$\Delta t_s = k_s \frac{m}{M} = 0,52 \frac{34,2}{342} = 0,052$$

$$t^o_{dd} = t^o_{dm} + \Delta t^o_s = 100 + 0,052 = 100,052^oC \, .$$

164. $\Delta t_s = 319,304 - 319,2 = 0,104^oC$

Số gam S tan trong 1000 g CS_2 là :

$$\frac{0,217 \times 1000}{19,31} = 11,2377 \, g$$

$$0,104 = 2,37 \frac{11,2377}{M} \quad \Rightarrow \text{ M} = 256,09 \text{ g}$$

Số nguyên tử S trong một phân tử : $\frac{256,09}{32} = 8$.

165. $\Delta P = 2338,5 - 2295,8 = 42,7$ Pa

$$\frac{\Delta P}{P_o} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \Rightarrow \frac{42,7}{2338,5} = 1,83 \, . \, 10^{-2} \, .$$

Giả thiết số mol nước trong dung dịch $n_1 = 10$ (nghĩa là 180 g) thì n_2 bằng :

$$n_2 = 1,83 \, . \, 10^{-2} \, (n_1 + n_2) = 1,83 \, . \, 10^{-1} + 1,83 \, . \, 10^{-2} \, n_2$$

$$\Rightarrow \quad n_2 = 0,1864 \text{ mol} \, .$$

Vì $n_2 = \frac{m}{M} \Rightarrow m = 0,1864 \text{ x } 60 = 11,184 \text{ g}$

Khối lượng của dung dịch là : 180 + 11,184 = 191,184 g.

Nồng độ của dung dịch là :

$$\frac{0{,}1864 \times 1{,}01 \times 1000}{191{,}184} = 0{,}985\,M \ .$$

Áp suất thẩm thấu của dung dịch :

$$P = CRT = 0{,}985 \times 0{,}082 \times 313 = 25{,}28 \text{ atm} \ .$$

172. $HNO_3 + H_2O = NO_3^- + H_3O^+$

$$KOH = K^+ + CH^-$$

$$HNO_2 + H_2O \leftrightarrows NO_2^- + H_3O^+ \ ; \quad K_a \frac{[NO_2^-]\,[H_3O^+]}{[HNO_2]}$$

$$H_2S + H_2O \leftrightarrows HS^- + H_3O^+ \ ; \quad K_{1_a} = \frac{[HS^-]\,[H_3O^+]}{[H_2S]}$$

$$HS^- + H_2O \leftrightarrows S^{-2} + H_3O^+ \ ; \quad K_{2_a} = \frac{[S^{2-}]\,[H_3O^+]}{[HS^-]}$$

$$NH_3 + HOH \leftrightarrows NH_4^+ + OH^- \ ; \quad K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$$

$$BaSO_4\downarrow \rightleftarrows Ba^{2+} + SO_4^{2-} \ ; \quad Tt = [Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$$

$$PbI_2\downarrow \rightleftarrows Pb^{2+} + 2I^- \ ; \quad Tt = [Pb^{2+}]\,[I^-]^2$$

$$Fe(OH)_3\downarrow \rightleftarrows Fe^{3+} + 3OH^- \ ; \quad Tt = [Fe^{3+}]\,[OH^-]^3$$

$$Ca_3(PO_4)_2\downarrow \rightleftarrows 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}; \quad Tt = [Ca^{2+}]^3\,[PO_4^{3-}]^2.$$

173. Dung dịch đường có : $\Delta P = P_\circ \dfrac{n_2}{n_1 + n_2}$

Dung dịch NaCl có $\Delta P' = i\,\Delta P = 2\Delta P$. Giá trị $i = 2$ vì NaCl điện li hoàn toàn và mỗi phân tử NaCl điện li ra hai ion (Na^+ và Cl^-) :

$$i = \frac{\text{số phân tử trong dung dịch}}{\text{số phân tử hòa tan}} = \frac{2}{1}$$

Dung dịch $MgCl_2$ có $\Delta P' = 3\Delta P$, nghĩa là $i = 3$ vì $\propto$ của $MgCl_2 = 1$ và

1 mol $MgCl_2$ phân li ra một mol ion Mg^{2+} và 2 mol ion Cl^- .

Tương tự như trên : dung dịch đường có $\Delta t = k\,\mathscr{C}$.

Dung dịch NaCl có $\Delta t' = 2\Delta t$ và dung dịch $MgCl_2$ có $\Delta t' = 3\Delta t$.

174.

$$\frac{\Delta P}{P_o} = i\,\frac{n_2}{n_1 + n_2} \Rightarrow \frac{2\,338,5 - 2\,319,8}{2\,338,5} = i\,\frac{\dfrac{2,21}{111}}{\dfrac{100}{18} + \dfrac{2,21}{111}} \Rightarrow i = 2,24$$

$$\propto = \frac{i - 1}{q - 1} = \frac{2,24 - 1}{3 - 1} = 0,62 .$$

175. Khối lượng HIO_3 hòa tan trong 1000 g rượu etilic là :

$$\frac{0,506 \times 1000}{22,48} = 22,51 \text{ g}$$

$$i = \frac{\Delta t'}{\Delta t} = \frac{351,624 - 351,46}{k_d \times \dfrac{m}{M}} = \frac{0,164}{1,19 \times \dfrac{22,51}{176}} \approx 1,08$$

$$\propto = \frac{i - 1}{q - 1} = \frac{1,08 - 1}{2 - 1} = 0,08 .$$

176. $P' = iP = i\,\dfrac{m}{M}\,\dfrac{RT}{V} \quad \Rightarrow \quad i = \dfrac{M}{m}\,\dfrac{P'V}{RT}$

$$\frac{M}{m} = \frac{58,5}{7,038} ;$$

khối lượng của dung dịch là (250 + 7,308) g, $V = 257,308 . 10^{-6}\ m^3$ vì khối lượng riêng của dung dịch là 1 $g.cm^{-3}$.

$$i = \frac{58,5}{7,308} \cdot \frac{2,1077 . 10^6 \times 257,308 . 10^{-6}}{8,314 \times 291} = 1,79$$

$$\Delta t' = i\,\Delta t = 1,79 \times 1,86\,\frac{29,232}{58,5} = 1,66^oC$$

(khối lượng NaCl tan trong 1000 g nước là :7,308 × 4=29,232 g)

$$\Delta t' = t_{dm} - t_{dd} \Rightarrow t_{dd} = t_{dm} - \Delta t'$$

$$t_{dd} = 0^o - 1,66^o = -1,66^oC.$$

177. – Các bazơ liên hợp tương ứng là : NH_3 , NO_3^- , ClO_4^- , $COOH^-$

– Các axit liên hợp tương ứng là : NH_4^+ , H_2O , HCN , HCl .

178. – KBr trong nước điện li theo phương trình :

$$KBr = K^+ + Br^-$$

Các ion K^+ và Br^- lần lượt là axit liên hợp của bazơ mạnh KOH và bazơ liên hợp của axit mạnh HBr, nên chúng không phản ứng với nước và môi trường là trung tính .

– NH_4NO_3 trong dung dịch :

$$NH_4NO_3 = NH_4^+ + NO_3^-$$

Chỉ ion NH_4^+ là axit liên hợp của bazơ yếu NH_3 nên nó phản ứng với H_2O :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

Phản ứng tạo ra H_3O^+ làm $[H_3O^+]$ tăng lên và $[OH^-]$ do H_2O điện li phải giảm xuống. Vậy môi trường của dung dịch NH_4NO_3 là axit .

– Sự điện li của KCH_3COO trong nước :

$$KCH_3COO = K^+ + CH_3COO^-$$

Ion K^+ không phản ứng với H_2O, còn CH_3COO^- là bazơ liên hợp của axit yếu HCH_3COO nên có phản ứng :

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftarrows HCH_3COO + OH^-$$

Do phản ứng trên mà $[OH^-]$ trong dung dịch tăng lên. Vậy môi trường của dung dịch KCH_3COO là kiềm.

179. – Trong 10 cm^3 dung dịch chứa 0,01 mol HCl. Vậy nồng độ của HCl là 1M. Vì HCl điện li hoàn toàn nên :

$$[H_3O^+] = 1\ M \Rightarrow pH = 0$$

– Nồng độ HNO_3 là $6{,}3 \cdot 10^{-8}$ M. Nồng độ $C_a < 3{,}16 \cdot 10^{-7}$ M nên phải tính cả $[H_3O^+]$ do H_2O điện li ra. Trong dung dịch có các phản ứng sau :

$$HNO_3 + H_2O = NO_3^- + H_3O^+$$

$$2H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3O^+$$

Theo nguyên lí trung hòa điện của dung dịch ta có :

$$[H_3O^+] = [NO_3^-] + [OH^-] = C_a + \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow \quad [H_3O^+]^2 - C_a\,[H_3O^+] - K_{H_2O} = 0$$

$$[H_3O^+]^2 - 6{,}3 \cdot 10^{-8}\,[H_3O^+] - 10^{-14} = 0$$

$$\Delta = (6{,}3 \cdot 10^{-8})^2 + 4 \cdot 10^{-14} \approx 4{,}4 \cdot 10^{-14}$$

$$\sqrt{\Delta} = 2{,}1 \cdot 10^{-7} .$$

$$[H_3O^+] = \frac{6{,}3 \cdot 10^{-8} + 2{,}1 \cdot 10^{-7}}{2} = 1{,}365 \cdot 10^{-7}\ M$$

$$pH = 6{,}86 .$$

– Nồng độ NaOH là $\frac{8}{40} = 0{,}2$ M. Vì NaOH có $\propto = 1$ nên $[OH^-] = 0{,}2$ M. Từ đó :

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{0{,}2} = 5 \cdot 10^{-14}\ M$$

$$pH = 13{,}3.$$

– Nồng độ của NaOH là :

$$\frac{4 \cdot 10^{-7}}{40} = 10^{-8}\ M .$$

Vì $C_b < 3{,}16 \cdot 10^{-7}$ M nên phải tính cả $[OH^-]$ do H_2O điện li ra :

$$NaOH = Na^+ + OH^-$$

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- .$$

Từ nguyên lí trung hòa điện :

$$[OH^-] = [Na^+] + [H_3O^+]$$

$$\Rightarrow \qquad \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]} = C_b + [H_3O^+]$$

$$\Rightarrow \qquad [H_3O^+]^2 + C_b\,[H_3O^+] - K_{H_2O} = 0$$

$$[H_3O^+]^2 + 10^{-8}\,[H_3O^+] - 10^{-14} = 0\ .$$

Giải ra tìm được $[H_3O^+] = 9{,}5\,.\,10^{-8} \Rightarrow$ pH = 7,02 .

180. a)

$K_a\,.\,C_a = 1{,}8\,.\,10^{-5}\,.\,10^{-4} > 10^{-12}$ và $0{,}1 < \dfrac{C_a}{K_a} = \dfrac{10^{-4}}{1{,}8\,.\,10^{-5}} < 100,$

nên có thể bỏ qua $[H_3O^+]$ do H_2O điện li ra và chỉ xét :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+$$

ban đầu :	10^{-4} M	0	0
cân bằng :	$10^{-4} - x$	x	x

$$K_a = \frac{x^2}{10^{-4} - x} \Rightarrow x^2 + 1{,}8\,.\,10^{-5}x - 1{,}8\,.\,10^{-9} = 0$$

$$\Rightarrow \quad x = 3{,}437\,.\,10^{-5} \Rightarrow \quad \text{pH} = 4{,}46\ .$$

b) $K_a\,.\,C_a = 1{,}8\,.\,10^{-5}\,.\,10^{-1} > 10^{-12}$ và $\dfrac{C_a}{K_a} = \dfrac{10^{-1}}{1{,}8\,.\,10^{-5}} > 100,$

nên $C_a - x \approx C_a$ và $x = [H_3O^+] = \sqrt{K_a\,C_a}$

$$[H_3O^+] = \sqrt{1{,}8\,.\,10^{-5}\,.\,10^{-1}} = 1{,}34\,.\,10^{-3}\text{M} \Rightarrow \text{pH} = 2{,}87.$$

c) CH_3COONa phân li hoàn toàn trong dung dịch :

$$CH_3COONa = CH_3COO^- + Na^+\ .$$

Do đó nồng độ ban đầu của ion $CH_3COO^- = 10^{-2}$ M .

CH_3COO^- là bazơ liên hợp của CH_3COOH nên :

$$K_b = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1{,}8\,.\,10^{-5}} \approx 5{,}6\,.\,10^{-10}\ .$$

Vì $K_b \,.\, C_b = 5,6 \,.\, 10^{-10} \,.\, 10^{-2} > 10^{-12}$ và $\dfrac{C_b}{K_b} = \dfrac{10^{-2}}{5,6 \,.\, 10^{-10}} > 100$,

nên $[OH^-] = \sqrt{K_b C_b} = \sqrt{5,6 \,.\, 10^{-10} \,.\, 10^{-2}}$

$$[OH^-] = 2,366 \,.\, 10^{-6}\,M \Rightarrow pOH = 5,63$$

$$pH = 14 - 5,63 = 8,37 \,.$$

d) $K_b \,.\, C_b = 1,8 \,.\, 10^{-8} > 10^{-12}$ và $0,1 < \dfrac{C_b}{K_b} = \dfrac{10^{-3}}{1,8 \,.\, 10^{-5}} < 100,$

nên chỉ cần xét cân bằng sau :

$$NH_3 + HOH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

ban đầu :	10^{-3} M	0	0
cân bằng :	$10^{-3} - x$	x	x

$$K_b = \frac{x^2}{10^{-3} - x} \Rightarrow x = [OH^-] = 1,25 \,.\, 10^{-5}\ M$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{1,25 \,.\, 10^{-5}} = 7,97 \,.\, 10^{-11}\,M \Rightarrow pH = 10,1 \,.$$

e) Ta giả thiết rằng $[H_3O^+]$ do nấc điện li thứ hai của $H_2C_2O_4$ sinh ra là không đáng kể so với nấc điện li thứ nhất, nghĩa là coi $H_2C_2O_4$ là axit yếu một bậc :

$K_a \,.\, C_a = 6,3 \,.\, 10^{-2} \,.\, 10^{-1} > 10^{-12}$ và $0,1 < \dfrac{C_a}{K_a} = \dfrac{10^{-1}}{6,3 \,.\, 10^{-2}} < 100,$

nên chỉ cần xét :

$$H_2C_2O_4 + H_2O \rightleftarrows HC_2O_4^- + H_3O^+$$

ban đầu :	10^{-1} M	0	0
cân bằng :	$10^{-1} - x$	x	x

$$K_1 = \frac{x^2}{10^{-1} - x} \Rightarrow x = [H_3O^+] = 5,39 \,.\, 10^{-2}\ M$$

$$pH = 1,27 \,.$$

Giá trị pH tìm được là $1,27 < pK_2 - 1 = 4,3 - 1$, vậy giả thiết ở trên chấp nhận được .

g) Vì $K_a C$ và $K_b C$ đều lớn hơn 10^{-14} rất nhiều nên phản ứng chủ yếu trong dung dịch là :

$$NH_4^+ + NO_2^- \rightleftarrows NH_3 + HNO_2$$

ban đầu :	10^{-2}M	10^{-2}M	0	0
cân bằng :	$10^{-2} - x$	$10^{-2} - x$	x	x

Vậy $[NH_4^+] = [NO_2^-]$ và $[NH_3] = [HNO_2]$

Ta biết rằng K_{a_1} của NH_4^+ là : $K_{a_1} = \dfrac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]}$

và K_{a_2} của HNO_2 : $K_{a_2} = \dfrac{[NO_2^-]\,[H_3O^+]}{[HNO_2]}$

$$\Rightarrow \quad K_{a_1} . K_{a_2} = [H_3O^+]^2 \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1} . K_{a_2}}$$

$$K_{a_2} = \frac{10^{-14}}{2.10^{-11}} = 5.10^{-4}\,; [H_3O^+] = \sqrt{6,3.10^{-10} . 5.10^{-4}} = 5,6.10^{-7}\ \text{M}$$

pH = 6,25.

h) K_b của HCO_3^- bằng : $K_b = \dfrac{10^{-14}}{10^{-6,35}} = 10^{-7,65}$.

Vì $K_a C$ và $K_b C$ của HCO_3^- đều lớn hơn 10^{-14} rất nhiều nên phản ứng chính trong dung dịch chỉ là :

$$2HCO_3^- \rightleftarrows H_2CO_3 + CO_3^{2-}$$

Hằng số cân bằng của K của phản ứng này được tính như sau :

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^{2-}\,, K_2 = 10^{-10,33} \quad (1)$$

$$HCO_3^- + H_3O^+ \rightleftarrows H_2O + H_2CO_3\,, K_1^{-1} = 10^{6,35}. \quad (2)$$

Cộng hai phương trình lại ta được :

$$2HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_2CO_3 \quad ; K = K_2 K_1^{-1}$$

ban đầu : 0,02 M 0 0

cân bằng : 0,02 − 2x x x

$$K = \frac{x^2}{(0,02 - 2x)^2} \Rightarrow \frac{x}{0,02 - 2x} = \sqrt{K_2 . K_1^{-1}} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (3)$$

Để tính $[H_3O^+]$ có thể dùng cân bằng (1) :

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_3O^+$$

với $K_2 = \frac{[CO_3^{2-}]\,[H_3O^+]}{[HCO_3^-]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_2\,[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]}$.

So với (3) ta có :

$$[H_3O^+] = K_2 \frac{1}{\sqrt{K_2 . K_1^{-1}}} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = \frac{K_2^2}{K_2 K_1^{-1}} = K_2 K_1$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_1 K_2} = \sqrt{10^{-6,35} \times 10^{-10,33}} = 10^{-8,34}$$

pH = 8,34 .

Ta cũng cớ thể dùng phương pháp tương tự như đối với bài tập tính pH của dung dịch NH_4NO_2 ở trên cho bài tập này .

181. a) $K_a . C_a = 1,7 . 10^{-4} > 10^{-12}$ và $\frac{C_a}{K_a} = \frac{1}{1,7 . 10^{-4}} > 100$, nên có thể bỏ qua $[H_3O^+]$ do H_2O điện li ra và chỉ xét cân bằng sau :

$$HCOOH + H_2O \rightleftarrows COOH^- + H_3O^+$$

ban đầu : 1M 0 0

cân bằng : 1 − ∝ ∝ ∝

$K_a = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$. Nhưng $\frac{C_a}{K_a} > 100$ nên $1 - \alpha \approx 1$

$$\Rightarrow \quad \alpha = \sqrt{K_a} = \sqrt{1,7 . 10^{-4}} = 1,3 . 10^{-2}$$

$[H_3O^+] = \alpha = 1,3 . 10^{-2}$ M $\Rightarrow$ pH = 1,89.

b) $K_a \cdot C_a = 1{,}7.10^{-4}.\ 10^{-2} > 10^{-12}$ và $0{,}1 < \dfrac{C_a}{K_a} = \dfrac{10^{-2}}{1{,}7.\ 10^{-4}} < 100$.

Trường hợp này giống trường hợp trên ở chỗ $[H_3O^+]$ do H_2O điện li ra không đáng kể, nhưng không thể coi $1 - \alpha \approx 1$ được :

$$HCOOH + H_2O \rightleftarrows COOH^- + H_3O^+$$

ban đầu : C_a 0 0

cân bằng : $C_a - C_a\alpha$ $C_a\alpha$ $C_a\alpha$

$$K_a = \frac{C_a^2\alpha^2}{C_a(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}C_a = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}.10^{-2}$$

$\Rightarrow$ $\alpha = 0{,}122$ và $[H_3O^+] = C_a\alpha = 1{,}22 \cdot 10^{-3}$ M

$\Rightarrow$ pH = 2,91 .

So sánh α ở hai trường hợp ta thấy α tăng khi nồng độ giảm (định luật pha loãng Ostwald), vì khi pha loãng $[H_2O]$ tăng và cân bằng của phản ứng điện li HCOOH bị chuyển dịch từ trái sang phải.

182. a) $K_a \cdot C_a = 1{,}58.10^{-5}.\ 10^{-1} > 10^{-12}$ và $\dfrac{C_a}{K_a} = \dfrac{10^{-1}}{1{,}58.\ 10^{-5}} > 100$, nên bỏ qua sự điện li của H_2O và coi $1 - \alpha \approx 1$.

Từ đó : $\alpha = \sqrt{\dfrac{K}{C}} = \sqrt{\dfrac{1{,}58 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 1{,}26 \cdot 10^{-2}$

Để giảm α đi một nửa nghĩa là $\alpha' = \dfrac{\alpha}{2} = \dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{K}{C}}$. Gọi C' là nồng độ của dung dịch CH_3COOH để có α'. Vì $\alpha' < \alpha$ nên :

$$\alpha' = \sqrt{\frac{K}{C'}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{K}{4C}}$$

nghĩa là $C' = 4C = 4 \times 0{,}1 = 0{,}4$ M . Vậy cần phải thêm 0,3 mol CH_3COOH vào 1 lit dung dịch để $\alpha' = \dfrac{\alpha}{2}$.

$$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg(\alpha' C') = 2{,}6 .$$

b) $[H_3O^+]$ được thêm vào bằng [HCl] và bằng 0,05M. Từ đó :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+$$

ban đầu : 0,1 M 0 0,05 M

cân bằng : $0,1 - x$ x $0,05 + x$

Vì khi thêm HCl vào, cân bằng của phản ứng trên bị chuyển dịch từ phải sang trái nên x rất bé, do đó coi $0,1 - x \approx 0,1$ và $0,05 + x \approx 0,05$, nghĩa là :

$$K_a = \frac{x\,(0,05 + x)}{0,1 - x} \approx \frac{0,05\,x}{0,1} \Rightarrow 0,1K_a = 0,05\,x$$

$$\Rightarrow x = 3,16 \,.\, 10^{-5}\,\text{M} \text{ và } [H_3O^+] = 0,05 + x \approx 0,05\,\text{M}$$

nghĩa là $[H_3O^+]$ do CH_3COOH điện li ra không đáng kể so với $[H_3O^+]$ do HCl phân li ra .

$$pH = -\lg 0,05 = 1,3.$$

Nếu chỉ thêm 10^{-3} mol HCl thì $[H_3O^+]$ được thêm vào là 10^{-3} M. Từ đó :

$$K_a = \frac{x(10^{-3} + x)}{0,1 - x} \approx \frac{x(10^{-3} + x)}{0,1} \Rightarrow x^2 + 10^{-3}x - 1,58.10^{-6} = 0$$

$$\Rightarrow x = 8,5 \,.\, 10^{-4}\,M \text{ và } [H_3O^+] = 10^{-3} + x \approx 1,85 \,.\, 10^{-3}\text{M}$$

$$\Rightarrow \quad pH = 2,73 \,.$$

183. Vì pH = 3 nên môi trường là axit và $[H_3O^+] = 10^{-3}$ M. Từ đó :

$$HF + H_2O \rightleftarrows F^- + H_3O^+$$

ban đầu : 0,1 M C 0

cân bằng : $0,1 - 10^{-3}$ $C + 10^{-3}$ 10^{-3}

$$3,17 \,.\, 10^{-4} = \frac{(C + 10^{-3})10^{-3}}{0,1 - 10^{-3}} \Rightarrow C = 3,04 \,.\, 10^{-2}\ \text{M}$$

$$C = [F^-]_{bđ} = [NaF]_{\text{trong dd}}$$

Vậy trong 100 ml dung dịch có $3,04.10^{-3}$ mol NaF, nghĩa là :

$$42 \times 3{,}04 \,.\, 10^{-3} = 0{,}128 \text{ g NaF}$$

184.a) Vì $K_b \,.\, C_b = 1{,}8.10^{-5} . 10^{-2} > 10^{-12}$ và $\dfrac{C_b}{K_b} = \dfrac{10^{-2}}{1{,}8 . 10^{-5}} > 100$,

nên :

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \,.\, C_b} = \sqrt{1{,}8 \,.\, 10^{-7}} = 4{,}24 \,.\, 10^{-4} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \quad pOH = 3{,}37 \Rightarrow pH = 14 - 3{,}37 = 10{,}63 \,.$$

b) Số gam NH_4Cl trong một lit dung dịch là 5,35 g, nghĩa là :

$$5{,}35 : 53{,}5 = 0{,}1 \text{ mol/l} :$$

	NH_3	+ HOH $\rightleftarrows$	NH_4^+	+	OH^-
ban đầu :	0,01 M		0,1M		0
cân bằng :	0,01 – x		0,1 + x		x

Vì $x < 4{,}24 . 10^{-4}$ (xem phần trên của bài này) là do sự có mặt của NH_4^+ làm cân bằng bị dịch chuyển sang trái, nên :

$$K_b = \frac{(0{,}1 + x)\,x}{0{,}01 - x} \approx \frac{0{,}1x}{0{,}01} \Rightarrow x = [OH^-] = 1{,}8 \,.\, 10^{-6} \text{M}$$

$$\Rightarrow \quad [H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{1{,}8 \,.\, 10^{-6}} = 5{,}6 \,.\, 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow pH = 8{,}25$$

185. $$BaSO_4\downarrow \rightleftarrows Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

a) Theo phương trình này thì 1 mol $BaSO_4$ hòa tan cho 1mol Ba^{2+} và 1 mol SO_4^{2-}. Gọi s là độ tan mol . l^{-1} của $BaSO_4$, ta có :

$$[Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = s \,.\, s = Tt_{BaSO_4}$$

$$\Rightarrow \quad s = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ M}$$

b) $$BaSO_4\downarrow \rightleftarrows Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

cân bằng : $\qquad\qquad s' + 10^{-2} \quad s'$

s' là độ tan mol . l^{-1} của $BaSO_4$ trong dung dịch $BaCl_2$ 10^{-2}M.

$$(s' + 10^{-2})\,s' = Tt_{BaSO_4} = 10^{-10}.$$

Vì $s' \ll 10^{-2}$ nên $10^{-2} + s' \approx 10^{-2}$ và $10^{-2}\, s' = 10^{-10}$

$$\Rightarrow \qquad s' = 10^{-8}\ M\ .$$

186. a) Magie nitrat và xút là các chất điện li mạnh nên nồng độ ion Mg^{2+} và ion OH^- lúc ban đầu bằng nồng độ của muối và của xút. Nồng độ các ion sau khi trộn C_2 được tính bằng công thức sau :

$$C_2 = C_1 \frac{v_1}{v_1 + v_2}\ ,$$

trong đó C_1 – nồng độ ion trước khi trộn ; v_1 – thể tích dung dịch trước khi trộn có nồng độ ion là C_1 ; $v_1 + v_2$ – thể tích dung dịch sau khi trộn .

$$C_{Mg^{2+}} = \left(1{,}5 \,.\, 10^{-3}\right) \frac{100}{150} = 10^{-3}\ \text{M}$$

$$C_{OH^-} = \left(3 \,.\, 10^{-5}\right) \frac{50}{150} = 10^{-5}\ \text{M}$$

$$[Mg^{2+}]_{bđ}\,[OH^-]^2_{bđ} = 10^{-3}\,(10^{-5})^2 = 10^{-13} < Tt_{Mg(OH)_2}$$

nên không tạo thành kết tủa $Mg(OH)_2$.

b) Sau khi trộn, thể tích dung dịch tăng gấp đôi, nên nồng độ mỗi chất giảm đi một nửa :

$$[Mg^{2+}]_{bđ} = 10^{-3}\ \text{M và } [NH_3]_{bđ} = 2 \,.\, 10^{-3}\ \text{M.}$$

Trước hết tính $[OH^-]$ trong dung dịch NH_3 $2 \,.\, 10^{-3}$ M với giả thiết là chưa xảy ra sự kết tủa $Mg(OH)_2$:

$$K_b \,.\, C_b = 1{,}58.10^{-5} \,.\, 2 \,.10^{-3} > 10^{-12} \text{ và } \frac{C_b}{K_b} = \frac{2 \,.\, 10^{-3}}{1{,}58 \,.\, 10^{-5}} > 100\ ,$$

nên :

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \,.\, C_b} \Rightarrow [OH^-]^2 = K_b \,.\, C_b = 3{,}16 \,.\, 10^{-8}$$

Từ đó :

$$[Mg^{2+}]_{bđ}\,[OH^-]^2_{bđ} = 10^{-3}\,(3{,}16 \,.\, 10^{-8}) = 3{,}16 \,.\, 10^{-11} > Tt\ .$$

Vậy có kết tủa $Mg(OH)_2$.

187. $M_{CaC_2O_4} = 128\,g \Rightarrow \frac{0{,}768}{128} = 6 \cdot 10^{-3}$ mol CaC_2O_4

a) Độ tan của CaC_2O_4 là :

$$s = \sqrt{Tt_{CaC_2O_4}} = \sqrt{3{,}6 \cdot 10^{-9}} = 6 \cdot 10^{-5}\ \text{M} .$$

Thể tích nước cần để hòa tan hoàn toàn :

$$\frac{6 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{-5}} = 100 \text{ lit dung dịch} \approx 100 \text{ lit nước} .$$

b) Trong dung dịch $CaCl_2$ 0,06 M ta có :

$$(0{,}06 + s')\, s' = 3{,}6 \cdot 10^{-9}$$

vì $s' \ll 0{,}06$ nên $0{,}06\ s' = 3{,}6.10^{-9}$

$$\Rightarrow \qquad s' = 6 \cdot 10^{-8}\ \text{M} .$$

Thể tích dung dịch $CaCl_2$ cần để hòa tan :

$$\frac{6 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{-8}} = 100\,000 \text{ lit} .$$

188. Gọi nồng độ ban đầu mol. l^{-1} của $FeCl_3$ là C, ta có :

$$Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows Fe(OH)^{2+} + H_3O^+ \qquad (1)$$

ban đầu :	C	0	0
cân bằng :	$C - x$	x	x

$$K_a = \frac{x^2}{C - x} \Rightarrow [Fe^{3+}] = C - x = x^2 K_a^{-1} \qquad (2)$$

Khi bắt đầu kết tủa $Fe(OH)_3$ thì $[Fe^{3+}] = \frac{10^{-38}}{[OH^-]^3}$ (3)

Mặt khác $[OH^-]^3 = \left(\frac{10^{-14}}{x}\right)^3 = \frac{10^{-42}}{x^3}$ (4)

Thay (4) vào (3) :

$$[Fe^{3+}] = 10^4 x^3 \qquad (5)$$

So sánh (2) và (5) : $10^4 x^3 = x^2 K_a^{-1} = x^2 . 10^{2,2}$

$\Rightarrow$ $x = [H_3O^+] = 10^{-1,8}M \Rightarrow$ pH = 1,8

Từ (5) : $[Fe^{3+}] = 10^4 x^3 = 10^4 (10^{-1,8})^3 = 10^{-1,4} M$.

Theo (2) $C = [Fe^{3+}] + x = 10^{-1,4} + 10^{-1,8} = 5,56 . 10^{-2}$M.

189. a) Thể tích dung dịch sau khi trộn 950 + 50 = 1000 ml.

Nồng độ HCl sau khi trộn : $C_{HCl} = 1 \frac{50}{1000} = 0,05$ M

$\Rightarrow$ pH = $-\lg 0,05 = 1,30$.

b) $AgCl \leftrightarrows Ag^+ + Cl^-$

cân bằng : s s + 0,05

$(0,05 + s)s = 1,77 . 10^{-10}$

vì s $\lessdot$ 0,05 nên $0,05s = 1,77 . 10^{-10}$

$\Rightarrow$ $s = [Ag^+] = 3,54 . 10^{-9}$ M .

190. $M_{Mg(OH)_2} = 58$ g. Gọi s_1 là độ hòa tan mol.l^{-1} của $Mg(OH)_2$

ở 25°C, ta có : $s_1 = \frac{8,99 . 10^{-3}}{58} = 1,55 . 10^{-4}$ M

$\Rightarrow$ $Tt_{Mg(OH)2} = (1,55 . 10^{-4}) (1,55 \times 2 . 10^{-4})^2 = 1,49 . 10^{-11}$

Ở 100°C : $s_2 = \frac{4,002 . 10^{-2}}{58} = 6,9 . 10^{-4}$ M $\Rightarrow$ $Tt = 1,31 . 10^{-9}$

$[OH^-] = 3,1 . 10^{-4}$ M $\Rightarrow$ pOH = 3,51 $\Rightarrow$ pH 10,49

$$\Delta H^\circ = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{Tt_2}{Tt_1} = 55\ 157 \text{ J}$$

$\Delta G^\circ = -RT \ln Tt = -8,314 \times 298 \ln 1,49 . 10^{-11} = 61\ 765$ J

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{55\ 157 - 61\ 765}{298} = -22,17 \text{ J} . \text{K}^{-1}.$$

200. Khi tăng nồng độ của một trong các chất tham gia phản ứng lên 2 lần thì v tăng 2 lần, điều đó có nghĩa là bậc theo mỗi một trong các chất tham gia phản ứng đều bằng 1. Từ đó :

$$v = k [S_2O_8^{2-}] [I^-]$$

Vậy bậc của phản ứng bằng 1 + 1 = 2.

201. Nếu dùng một lượng dư lớn của một trong hai chất phản ứng thì nồng độ của chất đó được coi là không đổi và v chỉ phụ thuộc vào nồng độ của chất kia :

- Dư lớn H_2 : $v_1 = k' . const. [NO]^2 = k_1[NO]^2$
- Dư lớn NO : $v_2 = k''. const . [H_2] = k_2 [H_2]$

Vậy phản ứng có bậc 2 theo NO và bậc 1 đối với H_2 :

$$v = k [NO]^2 [H_2]$$

Bậc chung của phản ứng là 2 + 1 = 3 .

202.

$$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$$

$$v = -\frac{1}{2}\frac{dC_{N_2O_5}}{dt} = +\frac{1}{4}\frac{d_{NO_2}}{dt} = +1\frac{d_{O_2}}{dt} .$$

203. Lượng KOH còn lại trong dung dịch sau 30 phút phản ứng có nồng độ mol đương lượng là :

$$N_{KOH} \times 10 = 0,05 \times 12,84$$

$$\Rightarrow \quad N_{KOH} = 0,0642.$$

Lượng KOH đã phản ứng :

$$0,07 - 0,0642 = 0,0058 \text{ N} = 0,0058 \text{ M}$$

Vận tốc trung bình của phản ứng : $\overline{v} = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$

$$\overline{v} = \frac{0,0058}{30} = 1,93 . 10^{-4} \text{ mol . l}^{-1} . \text{ph}^{-1} .$$

204. $\Rightarrow$. $v = k [H_2] [I_2]$

Vận tốc ban đầu của phản ứng :

$$v_1 = 8,33 . 10^{-3} \times \frac{2,5}{10} \times \frac{2,5}{10}$$

$$v_1 = 5,2 . 10^{-4} \text{ mol . l}^{-1} . \text{s}^{-1} .$$

Vận tốc của phản ứng sau 20 giây :

$$v_2 = 8,33 . 10^{-3} \times 0,24 \times 0,24$$

$$v_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} .$$

205. $v = k\ [CCl_3COOH]$

$$\gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$\Rightarrow \quad \gamma^{\frac{100 - 44}{10}} = \frac{1{,}32 \cdot 10^{-3}}{2{,}19 \cdot 10^{-7}} \quad \Rightarrow \quad \gamma^{5,6} = 6\,027$$

$$\gamma = 4{,}73 .$$

206. $\Delta H = E_a - E'_a =$

$$= 154{,}8 - 247{,}3 = -92{,}5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ HCl} .$$

Phản ứng trên tạo ra 2 mol HCl nên có :

$$\Delta H = -92{,}5 \times 2 = -185 \text{ kJ}.$$

207. a) Tính A dựa vào công thức :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = A \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) ; \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{k_2}{k_1} = 2$$

$$\Rightarrow \quad A = \ln 2 \left(\frac{780 \times 800}{780 - 800} \right)$$

$$A = -21\,626{,}2$$

Tính $\ln \beta$: $\ln k_1 = \frac{A}{T_1} + \ln\beta$

$$\Rightarrow \quad \ln \beta = \ln 2{,}3 \cdot 10^{-4} + \frac{21\,626{,}2}{780} = 19{,}35 .$$

Phương trình Arrhénius có dạng :

$$\ln k = -\frac{21\,626{,}2}{T} + 19{,}35 .$$

b) Tính E_a :

$$A = -\frac{E_a}{R} \quad \Rightarrow \quad E_a = -AR$$

$$E_a = 21\,626{,}2 \times 8{,}314 = 179\,801 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

c) $$-\frac{dC}{dt} = kC \Rightarrow \int \frac{dC}{C} = -\int k\,dt$$

$$\Rightarrow \qquad \ln C = -kt + \text{const}$$

khi $t = 0$ thì $\ln C_o = \text{const}$.

Vậy : $$\ln C = -kt + \ln C_o$$

hay : $$\ln \frac{C_o}{C} = kt.$$

Đó là phương trình phải tìm .

Khi $C = \frac{1}{2} C_o$ thì :

$$\ln \frac{C_o}{\frac{C_o}{2}} = \ln 2 = kt \Rightarrow t = \frac{\ln 2}{k} .$$

Ở 527°C : $t = \frac{\ln 2}{4{,}6 \cdot 10^{-4}} = 1\,506{,}84$ s .

208. Vì $v = \frac{1}{t}$ nên $\frac{1}{t_2} = \frac{1}{t_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = \frac{1}{906} \gamma^{2,8}$

$$t_2 = \frac{906}{2{,}83^{2,8}} = 49 \text{ ph} .$$

a) Tính E_a : $$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{906}{49}$$

Từ đó : $$\ln \frac{906}{49} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$E_a = 8{,}314 \frac{333 \times 305}{333 - 305} \ln \frac{906}{49} = 87\,976 \text{ J}.$$

b) $$-\frac{dC}{dt} = kC^2 \Rightarrow -\int \frac{dC}{C^2} = \int k\,dt$$

$$\Rightarrow \qquad \frac{1}{C} = kt + \text{const}$$

khi $t = 0$ thì $\frac{1}{C_o} = \text{const}$. Từ đó :

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_o} = kt \Rightarrow k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_o}\right)$$

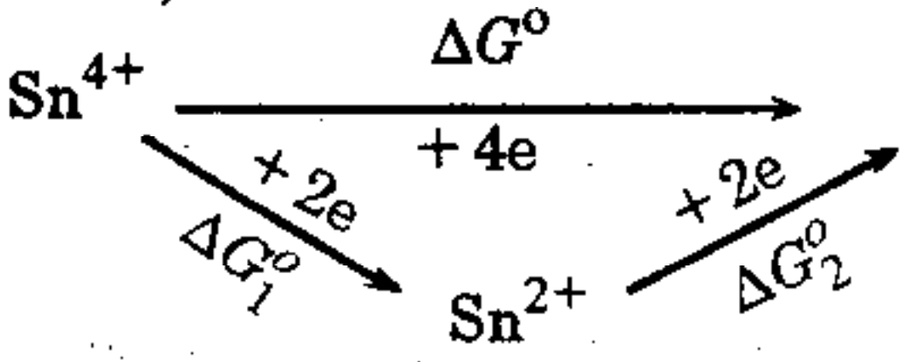
Đó là phương trình phải tìm .

Từ số liệu của bài ra $C = \frac{C_o}{2}$ ta có : $k = \frac{1}{tC_o}$

và $k_1 = \frac{1}{906 \times 0{,}05} = 2{,}2 \cdot 10^{-2}\ \text{ph}^{-1}\,\text{mol}^{-1}\,\text{l}$ ở 32°C

$$k_2 = \frac{1}{49 \times 0{,}05} = 4{,}08 \cdot 10^{-1}\ \text{ph}^{-1}\,\text{mol}^{-1}\,\text{l}\ \text{ở}\ 60^{\circ}\text{C}.$$

220. a)



$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_1^{\circ} + \Delta G_2^{\circ}$$

$$-4F\varepsilon^{\circ} = -2F\varepsilon_1^{\circ} - 2F\varepsilon_2^{\circ} \Rightarrow 4\varepsilon^{\circ} = 2\varepsilon_1^{\circ} + 2\varepsilon_2^{\circ}$$

$$\varepsilon_1^{\circ} = 2 \times 0{,}005 - (-0{,}14) = 0{,}15\ \text{V}.$$

$$\varepsilon^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}15\ \text{V}\ .$$

b) Phản ứng trong pin :

$$Sn + Sn^{4+} \rightarrow 2Sn^{2+}\ .$$

Điện cực dương của pin có thế khử lớn hơn, vậy điện cực dương là điện cực Pt nhúng trong dung dịch Sn^{4+}, Sn^{2+}, còn điện cực kia là điện cực âm .

SĐĐ chuẩn $E^{\circ} = \varepsilon_+^{\circ} - \varepsilon_-^{\circ}$

$$E^{\circ} = 0{,}15 + 0{,}14 = 0{,}29\ \text{V}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -nFE^{\circ} = -2 \times 96\,500 \times 0{,}29$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -55\,970\ \text{J}\ .$$

221. SĐĐ : $E = \varepsilon^{o}_{H_3O^+/H_2} - \varepsilon_{H_3O^+/H_2} = 0{,}303$ V

$$\varepsilon_{H_3O^+/H_2} = 0 - 0{,}303 = -0{,}303 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{H_3O^+/H_2} = 0{,}00 + 0{,}059 \lg [H_3O^+] \text{ vì } p_{H_2} = 1 \text{ atm}$$

$$\Rightarrow \quad \lg [H_3O^+] = \frac{-0{,}303}{0{,}059} \Rightarrow [H_3O^+] = 7{,}318 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$

Môi trường là axit nên coi sự điện li của H_2O là không đáng kể so với NH_4^+. Từ đó :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

cân bằng $\quad 0{,}1 - x \qquad\qquad x \qquad x$

Vì $\quad x = [H_3O^+] = 7{,}318 \cdot 10^{-6} \ll 0{,}1$ nên :

$$K_a = \frac{(7{,}318 \cdot 10^{-6})^2}{0{,}1} \Rightarrow K_a = 5{,}36 \cdot 10^{-10}.$$

222. $$Ag_2SO_4 \downarrow \rightleftarrows 2Ag^+ + SO_4^{2-}$$

$$\Rightarrow \quad [Ag^+] = (1{,}4 \cdot 10^{-2} \times 2) \text{ M}$$

$$\varepsilon_{Ag^+/Ag} = \varepsilon^{o}_{Ag^+/Ag} + 0{,}059 \lg [Ag^+]$$

$$\varepsilon = 0{,}80 + 0{,}059 \lg 2{,}8 \cdot 10^{-2} = 0{,}708\text{V}$$

$$AgNO_3 = Ag^+ + NO_3^- \text{ V}$$

$$\Rightarrow \quad [Ag^+] = 2 \text{ M}$$

$$\varepsilon = 0{,}80 + 0{,}059 \lg 2 = 0{,}818 \text{ V.}$$

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = 0{,}818 - 0{,}708 = 0{,}11\text{V}$$

Phản ứng trong pin :

$$Ag(\text{cực âm}) + Ag^+(\text{ở cực dương}) \longrightarrow Ag^+ + Ag$$

(e : từ Ag (cực âm) đến Ag^+ (ở cực dương))

223. $$\varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varepsilon^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$\varepsilon_1 = 0,77 + 0,059 \lg \frac{0,2}{0,1} = 0,788 \text{ V}$$

$$\varepsilon_2 = 0,77 + 0,059 \lg \frac{0,1}{0,2} = 0,752 \text{ V} .$$

a) Phản ứng trong pin :

Fe^{3+}(ở cực +) + Fe^{2+}(ở cực âm) $\longrightarrow$ Fe^{2+} + Fe^{3+}

(e)

$$\Delta G = -nFE = -96\,500\,(0,788 - 0,752)$$

$$\Delta G = -3\,474 \text{ J} .$$

b) Khi cân bằng phải có :

$[Fe^{3+}]$ ở cực dương = $[Fe^{3+}]$ ở cực âm

$0,2 - x = 0,1 + x$

và $[Fe^{2+}]$ ở cực dương = $[Fe^{2+}]$ ở cực âm

$0,1 + x = 0,2 - x$

Ở cực dương $\dfrac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \dfrac{0,2 - x}{0,1 + x}$

Ở cực âm $\dfrac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \dfrac{0,1 + x}{0,2 - x}$

$$\Rightarrow \quad \frac{0,2 - x}{0,1 + x} = \frac{0,1 + x}{0,2 - x} \Rightarrow x = 0,05 \text{ M}$$

$[Fe^{3+}] = 0,2 - x = 0,15 \text{ M}$

$[Fe^{2+}] = 0,1 + x = 0,15 \text{ M}.$

224. $[Cu^{2+}] = 0,5 \text{ M}$

$[Fe^{2+}] = 0,025 \text{ M}$

$[Fe^{3+}] = 0,125 \times 2 = 0,25 \text{ M}$

$$\varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{0,25}{0,025} = 0,829 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,5 = 0,331\text{V}.$$

Vì $\varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} > \varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}$ nên phản ứng theo chiều thuận

$$\lg K = \frac{nE^{o}}{0,059} = \frac{2\,(0,77 - 0,34)}{0,059} = 14,576\ .$$

$$\Rightarrow \quad K = 3,77\ .\ 10^{14}$$

Để đổi chiều phản ứng phải có :

$$\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu} > \varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$$

$$\Rightarrow \quad 0,331 > 0,77 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} < 3,6\ .\ 10^{-8} \text{ lần}\ .$$

225.

$$Cl_2(k) + 2e \xrightarrow{\Delta G^o} 2Cl^-\ .\ aq$$

$$\Delta G_1^o \searrow \qquad \nearrow \Delta G_2^o$$

$$Cl_2\ .\ aq + 2e$$

$$\Delta G^o = \Delta G_1^o + \Delta G_2^o$$

$$\Rightarrow \quad \Delta G_1^o = \Delta G^o - \Delta G_2^o$$

$$-RT \ln K = -nF\varepsilon^o + n_2 F\varepsilon_2^o \qquad \text{ở đây } n = n_2$$

$$-RT \ln K = -nF\,(\varepsilon^o - \varepsilon_2^o)$$

$$\Rightarrow \quad \frac{RT}{nF} \ln K = \varepsilon^o - \varepsilon_2^o\ .$$

Ở 25°C : $\quad \dfrac{0,059}{n} \lg K = \varepsilon^o - \varepsilon_2^o$

$$\lg K = \frac{n(\varepsilon^o - \varepsilon_2^o)}{0,059} = \frac{2(1,359 - 1,395)}{0,059}$$

$$\Rightarrow \quad K = 0,06\ .$$

226.

$$Sn^{4+} \xrightarrow[+4e]{\Delta G^o} Sn$$

$$+2e,\ \Delta G_1^o \searrow \qquad \nearrow +2e,\ \Delta G_2^o$$

$$Sn^{2+}$$

$$\Delta G^o = \Delta G_1^o + \Delta G_2^o$$

$$-nF\varepsilon^o = -n_1F\varepsilon_1^o - n_2F\varepsilon_2^o \Rightarrow 4\varepsilon^o = 2\varepsilon_1^o + 2\varepsilon_2^o$$

$$2\varepsilon_1^o = 4\varepsilon^o - 2\varepsilon_2^o \Rightarrow \varepsilon_1^o = 2\varepsilon^o - \varepsilon_2^o$$

$$\varepsilon_1^o = 2 \times 0{,}005 + 0{,}14 = 0{,}15\ \text{V}.$$

Ở điều kiện chuẩn :

$$\varepsilon^o{}_{Sn^{2+}/Sn} = -0{,}14\ \text{V} < \varepsilon^o{}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}15\ \text{V}$$

nên phản ứng xảy ra theo chiều thuận.

$$\Delta G^o_{298} = -2 \times 96\,500\,(0{,}15 + 0{,}14) = -55\,970\ \text{J}.$$

227. a) $\quad Cu + Cu^{2+} + 2Cl^{-}{}^{2} \rightleftarrows 2CuCl\downarrow$

$\qquad\qquad 0{,}1M \qquad 0{,}2\ M$

$$Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^{+}$$

$$\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu^{+}} = \varepsilon^o{}_{Cu^{2+}/Cu^{+}} + 0{,}059 + \lg\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{+}]}$$

$$[Cu^{+}] = \frac{Tt}{[Cl^{-}]} = \frac{10^{-7}}{0{,}2} = 5.10^{-7}\ M$$

$$\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu^{+}} = 0{,}15 + 0{,}059 \lg\frac{0{,}1}{5.10^{-7}} = 0{,}463\ V$$

$$Cu^{+} + e \rightleftarrows Cu$$

$$\varepsilon_{Cu^{+}/Cu} = \varepsilon^o{}_{Cu^{+}/Cu} + 0{,}059 + \lg[Cu^{+}]$$

$$\varepsilon_{Cu^{+}/Cu} = 0{,}52 + 0{,}059 \lg 5.10^{-7} = 0{,}148\ V$$

Vì $\quad \varepsilon_{Cu^{2+}/Cu^{+}} = 0{,}463\ \text{V} > \varepsilon_{Cu^{+}/Cu} = 0{,}148\ \text{V}$

nên phản ứng xảy ra theo chiều thuận.

b) Tính K :

$$Cu + Cu^{2+} + 2Cl^{-} \overset{K}{\rightleftharpoons} 2CuCl$$

$$K_1 \uparrow \quad \searrow \qquad \nearrow \quad K_2$$

$$2Cu^{+} + 2Cl^{-}$$

$$K = K_1 \,.\, K_2$$

$$\lg K_1 = \frac{nE^o}{0{,}059} = \frac{1\,(0{,}15 - 0{,}52)}{0{,}059}$$

$$\Rightarrow \qquad K_1 = 5{,}35.10^{-7}$$

$$K_2 = \left(\frac{1}{Tt}\right)^2 = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$$

$$K = 5{,}35 \,.\, 10^{-7} \,.\, 10^{14} = 5{,}35 \,.\, 10^{7} \,.$$

c) Tính nồng độ của Cu^{2+} và Cl^-

$$Cu + Cu^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows 2CuCl\downarrow$$

ban đầu : $\qquad 0{,}1\,M \qquad 0{,}2\,M$

cân bằng $\qquad 0{,}1 - x \qquad 0{,}2 - 2x$

$$5{,}35.10^{7} = \frac{1}{(0{,}1 - x)(0{,}2 - 2x)^2} = \frac{1}{(0{,}1 - x)\,[2(0{,}1 - x)]^2} = \frac{1}{4(0{,}1 - x)^3}$$

$$\Rightarrow \qquad [\,Cu^{2+}\,] = (0{,}1 - x) = 1{,}67 \,.\, 10^{-3}\,M$$

$$[\,Cl^-\,] = 2(0{,}1 - x) = 3{,}34 \,.\, 10^{-3}\,M.$$

MỤC LỤC

	Trang
Lời nói đầu	3
Chương I. **Cấu tạo nguyên tử**	
Thành phần của nguyên tử	5
Mol	5
Lưỡng tính sóng – hạt của vật chất	6
Nguyên lí bất định Heisenberg	7
Hàm sóng Ψ	7
Mây electron	7
Phương trình sóng Schrödinger	8
Số lượng tử	8
Giá trị của các số lượng tử	9
Ý nghĩa của bốn số lượng tử	10
Ocbitan nguyên tử (AO)	12
Nguyên lí ngoại trừ Pauli	13
Nguyên lí vững bền	15
Qui tắc Hund	15
Qui luật phân bố các electron trong nguyên tử	15
Cách viết cấu hình electron nguyên tử dưới dạng chữ ở trạng thái cơ bản	15
Viết cấu hình electron nguyên tử dưới dạng ô lượng tử	16
Câu hỏi và bài tập	16
Chương II. **Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học**	
Nguyên tắc sắp xếp các nguyên tố hóa học thành bảng tuần hoàn	18
Chu kì	18
Nhóm	18
Dựa vào cấu hình electron của nguyên tử để nhận biết số thứ tự nhóm chứa nó	19
Tác dụng chắn và bị chắn của electron trong nguyên tử	20
Hệ số chắn *A*	20
Các yếu tố ảnh hưởng đến sự chắn	21
Điện tích hạt nhân hiệu dụng Z' đối với electron trong nguyên tử	21
Sự biến thiên năng lượng của các AO hóa trị	21

Năng lượng ion hóa I của nguyên tử 22
Electron nào bị tách khỏi nguyên tử khi bị ion hóa ? 22
Các yếu tố ảnh hưởng đến I 22
Sự biến thiên của I_1 trong phạm vi một chu kì 23
Sự biến thiên của I_1 trong nhóm A 24
Ái lực với electron của nguyên tử 24
Kim loại và phi kim 25
Sự biến thiên tính kim loại và phi kim trong chu kì và trong nhóm 25
Số oxi hóa 26
Số oxi hóa cao nhất của các nguyên tố 26
Câu hỏi và bài tập 27

Chương III. **Liên kết hóa học và cấu tạo phân tử**

Độ điện âm của nguyên tố (χ) 29
Năng lượng liên kết 29
Liên kết ion 30
Đặc điểm của liên kết ion 30
Phương pháp cặp electron liên kết. Những định đề cơ bản của phương pháp 30
Hóa trị của nguyên tố theo phương pháp cặp electron liên kết 31
Tính định hướng của liên kết cộng hóa trị 32
Liên kết cho – nhận 32
Hóa trị và cộng hóa trị của nguyên tố 33
Cộng hóa trị lớn nhất của các nguyên tố 34
Liên kết σ và π 34
Độ bội liên kết theo phương pháp cặp electron liên kết 35
Thuyết lai hóa 35
Các kiểu lai hóa giữa các AO ns và np 36
Điều kiện lai hóa bền 37
Dự đoán kiểu lai hóa và cấu hình hình học của phân tử 37
Phương pháp ocbitan phân tử 38
Phương pháp ocbitan phân tử – Tổ hợp tuyến tính các cbitan nguyên tử (Molecular Orbitals – Linear Combination of Atomic Orbitals MO – LCAO) 39
Điều kiện tổ hợp có hiệu quả các AO 40
Phương pháp MO – LCAO đối với H_2^+, H_2, He_2 và giản đồ năng lượng các MO 41
Phương pháp MO – LCAO đối với các phân tử A_2 của chu kì 2 42
Bậc (độ bội) liên kết theo phương pháp MO 45

Phân tử phân cực và không phân cực 45
Momen lưỡng cực của phân tử μ 46
Lực Van der Waals 47
Liên kết hiđro 47
Câu hỏi và bài tập 48

Chương IV. **Nhiệt hóa học**

Khí lí tưởng 52
Hệ và môi trường 53
Qui ước dấu khi hệ trao đổi năng lượng với môi trường 53
Thông số trạng thái 53
Trạng thái cân bằng 53
Biến đổi thuận nghịch và bất thuận nghịch 53
Hàm trạng thái 54
Công W và nhiệt Q 54
Nội năng U 55
Sự biến thiên nội năng của hệ 55
Nhiệt đẳng tích Q_v 56
Nhiệt đẳng áp Q_p 56
Nhiệt phản ứng 57
Phản ứng tỏa nhiệt và thu nhiệt 57
Quan hệ giữa Q_p và Q_v 57
Nhiệt sinh chuẩn của một chất 58
Nhiệt cháy chuẩn của một chất 58
Định luật Hess 58
Các hệ quả của định luật Hess 59
Điều kiện chuẩn của một phản ứng 60
Nhiệt dung mol C 60
Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt phản ứng vào nhiệt độ.
Định luật Kirchhoff 61
Nhiệt chuyển pha (nhiệt biến đổi trạng thái) 62
Câu hỏi và bài tập 62

Chương V. **Chiều và giới hạn tự diễn biến của các quá trình**

Entropi S 67
Sự biến thiên entropi trong hệ cô lập 68
Entropi là thước đo độ hỗn độn của hệ 68
Ý nghĩa thống kê của entropi 68
Sự biến thiên entropi trong quá trình biến đổi trạng thái của chất nguyên chất 69
Sự biến thiên entropi trong quá trình giãn nở đẳng nhiệt khí lí tưởng 69

Sự biến thiên entropi của chất nguyên chất theo nhiệt độ 70
Entropi tuyệt đối 70
Sự biến thiên entropi trong phản ứng hóa học 71
Thế nhiệt động 72
Thế đẳng áp G 72
Thế đẳng tích A 73
Ý nghĩa vật lí của ΔG 73
Ý nghĩa vật lí của ΔA 74
Thế đẳng áp chuẩn tạo thành của một chất $\Delta G^o_{T,s}$ 75
Tính ΔG^o_{298} của phản ứng từ ΔG^o_{298s} và từ $\Delta H^o_{298} - T\Delta S^o_{298}$ 75
Sự phụ thuộc của ΔG vào nhiệt độ 76
Ảnh hưởng của áp suất đến ΔG 77
Thế hóa μ_i 78
Vài tính chất quan trọng của thế hóa 79
Câu hỏi và bài tập 80

Chương VI. **Cân bằng hóa học**

Phản ứng thuận nghịch 83
Cân bằng hóa học 83
Phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff. Hằng số cân bằng K_p 83
Quan hệ giữa K_p và các hằng số cân bằng K_c, K_n và K_N 85
Hằng số cân bằng của phản ứng có chất rắn và lỏng tham gia 87
Ảnh hưởng của nhiệt độ đến K_p 88
Ảnh hưởng của áp suất đến cân bằng hóa học 89
Ảnh hưởng của nồng độ đến cân bằng hóa học 89
Nguyên lí Le Châtelier 89
Câu hỏi và bài tập 90

Chương VII. **Qui tắc pha Gibbs**

Pha 95
Cấu tử 95
Số cấu tử độc lập K 95
Bậc tự do của hệ C 96
Điều kiện cân bằng giữa các pha trong hệ 96
Qui tắc pha Gibbs 96
Áp dụng qui tắc pha cho hệ một cấu tử 98
Ảnh hưởng của áp suất đến nhiệt độ nóng chảy, sôi và chuyển dạng tinh thể của chất nguyên chất 99

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến áp suất hơi bão hòa của chất nguyên chất 100
Câu hỏi và bài tập 101

Chương VIII. **Dung dịch**

Hệ phân tán 103
Huyền phù 103
Nhũ tương 103
Dung dịch keo 103
Dung dịch 103
Đương lượng 104
Cách tính đương lượng 104
Khối lượng mol đương lượng 105
Định luật đương lượng 106
Một số loại nồng độ 106
Nhiệt hòa tan của một chất 106
Dung dịch bão hòa và quá bão hòa 106
Độ hòa tan 107
Dung dịch lí tưởng 107
Định luật Raoult 1. Áp suất hơi của dung dịch lí tưởng 108
Nhiệt độ sôi của chất lỏng 109
Nhiệt độ sôi của dung dịch chứa chất tan không bay hơi 109
Nhiệt độ đông đặc của dung dịch chứa chất tan không bay hơi 110
Sự thẩm thấu 111
Áp suất thẩm thấu 111
Câu hỏi và bài tập 111

Chương IX. **Dung dịch chất điện li**

Chất điện li 114
Chất điện li mạnh 114
Chất điện li yếu 115
Tính chất bất thường của dung dịch chất điện li so với dung dịch chất không điện li 115
Độ điện li α 115
Trạng thái của chất điện li mạnh trong dung dịch 116
Công thức liên hệ giữa α và i 116
Thuyết axit – bazơ của Brönsted 117
Tính số ion của nước K_{H_2O} 117
pH 117
Môi trường axit, trung tính kiềm 117
Hằng số điện li của axit K_a 118

Hằng số điện li của bazơ K_b 118
Công thức liên hệ giữa K_a và K_b của một cặp axit – bazơ liên hợp 118
Tính pH của dưng dịch axit mạnh một bậc 119
Tính pH của dung dịch bazơ mạnh một bậc 119
Tính pH của dung dịch axit yếu một bậc 120
Tính pH của dung dịch bazơ yếu một bậc 121
Tính pH của dung dịch muối 121
Tính pH của dung dịch axit nhiều bậc 123
Sự liên hệ giữa hằng số điện li và độ điện li 123
Tích số tan *Tt* 124
Quan hệ giữa tích số tan và độ hòa tan mol. l^{-1} 124
Điều kiện kết tủa chất điện li ít tan 124
Điều kiện hòa tan kết tủa chất điện li ít tan 125
Câu hỏi và bài tập 125

Chương X. **Động hóa học**

Vận tốc phản ứng *v* 129
Ảnh hưởng của nồng độ đến *v*, định luật tác dụng khối lượng 129
Bậc phản ứng, phân tử số và cơ chế phản ứng 130
Qui tắc Van't Hoff về ảnh hưởng của nhiệt độ đến *v* 131
Phương trình Arrhénius về ảnh hưởng của nhiệt độ đến *v* 131
Thuyết va chạm hoạt động 132
Ý nghĩa của hằng số *A* trong phương trình Arrhénius 132
Thuyết trạng thái chuyển tiếp 134
Chất xúc tác 134
Sự xúc tác 134
Vài đặc tính của chất xúc tác 134
Chất độc của xúc tác 135
Chất kích thích xúc tác 135
Chất mang chất xúc tác 135
Cơ chế của xúc tác đồng thể 135
Cơ chế của xúc tác dị thể 135
Phản ứng phức tạp 135
Câu hỏi và bài tập 136

Chương XI. **Các quá trình điện hóa**

Điện cực kim loại 139
Pin 140
Điện cực trơ trong dung dịch chứa cặp oxi hóa – khử 140
Điện cực khí 141
Điện cực chuẩn hiđro 141

Điều kiện chuẩn của các loại điện cực 142
Thế khử chuẩn (thế điện cực chuẩn) 142
Suất điện động của pin (SĐĐ) 143
Các yếu tố ảnh hưởng đến sức điện động của pin. Công thức Nernst 143
Các yếu tố ảnh hưởng đến thế khử 145
Chiều của phản ứng oxi hóa khử (xảy ra trong dung dịch nước) 146
Trạng thái cân bằng của phản ứng oxi hóa khử 147
Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa khử 147
Sự điện phân 147
Sự phân cực 147
Sự phân cực nồng độ 148
Sự phân cực hóa học 148
Sự phân cực điện hóa 148
Thế phân hủy 148
Quá thế 148
Điện phân chất điện li nóng chảy 148
Điện phân chất điện li trong dung dịch nước 148
Câu hỏi và bài tập 149

Chương XII. **Hiện tượng bề mặt – Dung dịch keo**

Hiện tượng bề mặt 153
Năng lượng bề mặt 153
Các yếu tố ảnh hưởng đến năng lượng bề mặt 153
Sự hấp phụ và hấp thụ 154
Hấp phụ lí học và hóa học 154
Chất hoạt động bề mặt 154
Sự hấp phụ trên ranh giới rắn – khí và rắn – dung dịch 154
Sự thấm ướt 155
Dung dịch keo 156
Điều chế dung dịch keo 156
Tính chất của dung dịch keo 156
Cấu tạo của hạt keo 157
Sự đông tụ keo 157
Keo thuận nghịch 158
Keo bất thuận nghịch. Sự pepti hoá 158
Câu hỏi 158

Phần giải các bài tập 160

LÊ MẬU QUYẾN

CƠ SỞ LÍ THUYẾT HÓA HỌC PHẦN BÀI TẬP

Thư viện - DHDL Hải Phòng
30/02Kv125