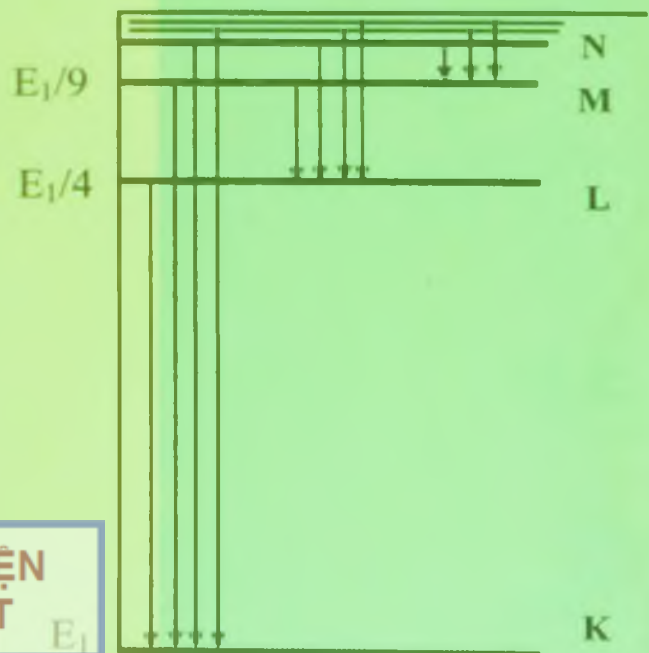
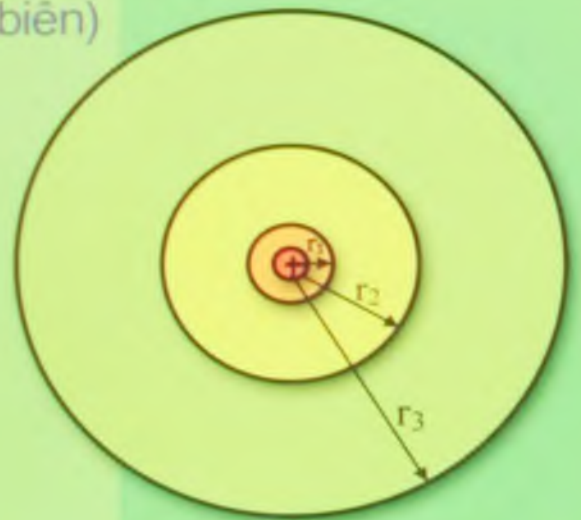


BỘ Y TẾ

HOÁ ĐẠI CƯƠNG

(DÙNG CHO ĐÀO TẠO BÁC SĨ ĐA KHOA)

PGS. TSKH. PHAN AN (Chủ biên)



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM



THƯ VIỆN
HUBT

TÀI LIỆU PHỤC VỤ THAM KHẢO NỘI BỘ

BỘ Y TẾ

HOÁ ĐẠI CƯƠNG

(DÙNG CHO ĐÀO TẠO BÁC SĨ ĐA KHOA)

MÃ SỐ: Đ.01.X.06

(Tái bản lần thứ hai)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM



Chỉ đạo biên soạn:

VỤ KHOA HỌC VÀ ĐÀO TẠO – BỘ Y TẾ

Chủ biên:

PGS.TSKH. PHAN AN

Tham gia biên soạn:

PGS.TSKH. PHAN AN

TS. NGUYỄN SĨ ĐẮC

DS. LÊ HỮU TRÍ

Thư ký biên soạn:

ThS. NGUYỄN THỊ NGUYỆT

Tham gia tổ chức bản thảo:

PHÍ VĂN THÂM

TS. NGUYỄN MẠNH PHA

LỜI GIỚI THIỆU

Thực hiện một số điều của Luật Giáo dục, Bộ Giáo dục và Đào tạo và Bộ Y tế đã ban hành chương trình khung đào tạo **bác sĩ đa khoa**. Bộ Y tế tổ chức biên soạn tài liệu dạy – học các môn cơ sở và chuyên môn theo chương trình trên nhằm từng bước xây dựng bộ sách đạt chuẩn chuyên môn trong công tác đào tạo nhân lực y tế.

Sách **Hoá đại cương** được biên soạn dựa trên chương trình giáo dục của Trường Trường Đại học Y Hà Nội trên cơ sở chương trình khung đã được phê duyệt. Sách được PGS.TSKH. Phan An (Chủ biên), TS. Nguyễn Sĩ Đắc và DS. Lê Hữu Trí biên soạn theo phương châm: Kiến thức cơ bản, hệ thống; nội dung chính xác, khoa học; cập nhật các tiến bộ khoa học, kỹ thuật hiện đại và thực tiễn Việt Nam.

Sách **Hoá đại cương** đã được Hội đồng chuyên môn thẩm định sách và tài liệu dạy – học chuyên ngành **bác sĩ đa khoa** của Bộ Y tế thẩm định năm 2007. Bộ Y tế quyết định ban hành tài liệu dạy – học đạt chuẩn chuyên môn của ngành trong giai đoạn hiện nay. Trong thời gian từ 3 đến 5 năm, sách phải được chỉnh lý, bổ sung và cập nhật.

Bộ Y tế chân thành cảm ơn các tác giả, ThS. Nguyễn Thị Nguyệt và Hội đồng chuyên môn thẩm định đã giúp hoàn thành cuốn sách; Cảm ơn PGS.TS. Đặng Văn Tình, TS. Đặng Văn Hoài đã đọc và phản biện để cuốn sách sớm hoàn thành kịp thời phục vụ cho công tác đào tạo nhân lực y tế.

Lần đầu xuất bản, chúng tôi mong nhận được ý kiến đóng góp của đồng nghiệp, các bạn sinh viên và các độc giả để lần xuất bản sau sách được hoàn thiện hơn.

VỤ KHOA HỌC VÀ ĐÀO TẠO – BỘ Y TẾ



LỜI NÓI ĐẦU

Giáo trình Hoá học dùng cho sinh viên năm thứ nhất hệ đào tạo bác sĩ đa khoa của Trường Đại học Y Hà Nội được biên soạn theo khung chương trình đào tạo bác sĩ đa khoa ban hành theo quyết định số 12/2001/QĐ – BGD & ĐT ngày 26 tháng 4 năm 2001 của Bộ Giáo dục và Đào tạo và đã được thông qua tại Hội đồng Chuyên môn Thẩm định SGK và TLDH chuyên ngành BSDK (Bộ Y tế).

Giáo trình được in thành 2 tập: **HOÁ ĐẠI CƯƠNG**
 HOÁ VÔ CƠ VÀ HỮU CƠ

Với thời lượng 90 tiết lý thuyết, trong giáo trình này chúng tôi chỉ trình bày những kiến thức cơ bản và cần thiết để sinh viên có thể theo học tiếp những môn học cơ sở của Y học có liên quan đến hoá học như: Hoá sinh, Dược lý học, Vệ sinh và Môi trường,...

Phần được in chữ nghiêng nhỏ là phần mở rộng thêm để tham khảo.

Cuối mỗi bài có các câu hỏi tự lượng giá giúp sinh viên vận dụng và nắm chắc được lý thuyết.

Sách do một số cán bộ giảng dạy bộ môn Hoá biên soạn với sự phân công như sau:

Phần Đại cương và Vô cơ: PGS. TSKH. Phan An

Phần Hữu cơ: TS. Nguyễn Sĩ Đắc và DS. Lê Hữu Trí

Chủ biên: PGS.TSKH. Phan An.

Thư ký của ban biên soạn: ThS. Nguyễn Thị Nguyệt

Chúng tôi mong nhận được ý kiến đóng góp của các bạn đồng nghiệp và sinh viên để lần tái bản sách sẽ hoàn thiện hơn.

Thay mặt nhóm biên soạn

PGS.TSKH. PHAN AN



MỤC LỤC

<i>Lời giới thiệu</i>	3
<i>Lời nói đầu</i>	5
Bài 1. CẤU TẠO NGUYÊN TỬ	9
1. Thành phần cấu tạo của nguyên tử	9
2. Những mẫu nguyên tử cổ điển	10
3. Những tiền đề cơ bản của cơ học lượng tử	13
4. Khái niệm cơ bản về cơ học lượng tử	15
5. Nguyên tử hydro và những ion giống hydro	16
6. Nguyên tử nhiều electron	21
7. Hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học	25
<i>Câu hỏi và bài tập</i>	31
Bài 2. LIÊN KẾT HOÁ HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ	34
1. Một số đại lượng có liên quan đến liên kết	34
2. Những thuyết kinh điển về liên kết	38
3. Thuyết liên kết hoá trị VB	42
4. Sự lai hoá các AO trong liên kết	45
5. Thuyết orbital phân tử MO	52
6. Sự phân cực của phân tử – Momen lưỡng cực của phân tử	59
<i>Câu hỏi và bài tập</i>	60
Bài 3. NHIỆT ĐỘNG HỌC	62
1. Một số khái niệm và định nghĩa	62
2. Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học	63
3. Nhiệt hoá học	66
4. Nguyên lý thứ hai của nhiệt động học	72
<i>Câu hỏi và bài tập</i>	81
Bài 4. ĐỘNG HOÁ HỌC	83
1. Một số khái niệm	83
2. Ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ phản ứng	84
3. Phương trình động học của các phản ứng đơn giản	86
4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng	91
5. Ảnh hưởng của xúc tác đến tốc độ phản ứng	96
6. Cân bằng hoá học	99
7. Các phản ứng phức tạp	101
8. Động học phản ứng xúc tác enzym	104
9. Xác định cơ chế của phản ứng	106
<i>Câu hỏi và bài tập</i>	107

Bài 5. ĐẠI CƯƠNG VỀ DUNG DỊCH	109
1. Định nghĩa và phân loại dung dịch.....	109
2. Nồng độ dung dịch.....	110
3. Áp suất thẩm thấu của dung dịch.....	113
4. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông của dung dịch.....	115
5. Áp suất thẩm thấu, nhiệt độ sôi, nhiệt độ đông đặc của dung dịch điện ly	117
<i>Câu hỏi và bài tập</i>	117
Bài 6. DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN LY	119
1. Một số khái niệm và đại lượng về dung dịch chất điện ly	119
2. Acid và Base	125
3. Sự điện ly của acid, base yếu nhiều nấc	131
4. Sự điện ly của amin acid.....	132
5. pH của dung dịch muối	133
6. Dung dịch đệm	135
7. Dung dịch chất điện ly mạnh ít tan – Tích số tan.....	138
8. Sự điện ly của phức chất trong dung dịch – Hằng số không bền	140
9. Phản ứng trong dung dịch và phương pháp phân tích thể tích.....	143
<i>Câu hỏi và bài tập</i>	147
Bài 7. DUNG DỊCH KEO	150
1. Đại cương về dung dịch keo	150
2. Tính chất động học của dung dịch keo	152
3. Sự sa lắng	153
4. Tính chất quang học của dung dịch keo	155
5. Tính chất điện học của dung dịch keo.....	157
6. Độ bền vững và sự đông tụ keo.....	159
7. Sự pepti hoá.....	159
<i>Câu hỏi và bài tập</i>	160
Bài 8. ĐIỆN HOÁ HỌC	161
1. Phản ứng oxy hoá – khử	161
2. Pin hay nguyên tố Ganvanic	165
3. Một số loại điện cực.....	168
4. Ứng dụng của các nguyên tố Ganvanic.....	171
5. Sự điện phân.....	175
6. Thế phân giải và quá thế.....	179
<i>Câu hỏi và bài tập</i>	179
<i>Hướng dẫn giải bài tập và trả lời câu hỏi</i>	182
<i>Phụ lục</i>	213
<i>Tài liệu tham khảo</i>	219

Bài 1

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

MỤC TIÊU

1. Phân tích được những ưu điểm và nhược điểm của các mẫu nguyên tử cổ điển của Rutherford và Bohr.
2. Trình bày được những luận điểm cơ bản của thuyết cơ học lượng tử trong việc nghiên cứu nguyên tử.
3. Mô tả được những đặc trưng của các orbital (mây electron) nguyên tử.
4. Vận dụng được những quy luật phân bố electron trong nguyên tử, để biểu diễn cấu hình electron của nguyên tử một nguyên tố.
5. Mô tả được cấu trúc của bảng tuần hoàn các nguyên tố hoá học và quy luật biến thiên tính chất của các nguyên tố trong bảng tuần hoàn.

MỞ ĐẦU

- Khái niệm nguyên tử "ατομος" (không thể phân chia) đã được các nhà triết học cổ Hy Lạp đưa ra cách đây hơn hai ngàn năm.
- Năm 1807 Dalton, trên cơ sở các định luật cơ bản của hoá học, đã đưa ra giả thuyết nguyên tử, thừa nhận nguyên tử là hạt nhỏ nhất cấu tạo nên các chất, không thể chia nhỏ hơn bằng phương pháp hoá học.
- Năm 1811 Avogadro, trên cơ sở giả thuyết nguyên tử của Dalton đã đưa ra giả thuyết phân tử, thừa nhận phân tử được tạo thành từ các nguyên tử, là hạt nhỏ nhất của một chất, mang đầy đủ tính chất của chất đó.
- Năm 1861 thuyết nguyên tử, phân tử chính thức được thừa nhận trong hội nghị hoá học thế giới họp tại Thụy Sĩ.
- Chỉ đến cuối thế kỷ XIX và đầu thế kỷ XX với những thành tựu của vật lý, các thành phần cấu tạo nên nguyên tử lần lượt được phát hiện.

1. THÀNH PHẦN CẤU TẠO CỦA NGUYÊN TỬ

Về mặt vật lý, nguyên tử không phải là hạt nhỏ nhất mà có cấu tạo phức tạp, gồm ít nhất là hạt nhân và các electron. Trong hạt nhân nguyên tử có hai hạt cơ bản: proton và neutron.



Hạt	Khối lượng (g)	Điện tích (culong)
electron (e)	$9,1.10^{-28}$	$-1,6.10^{-19}$
proton(p)	$1,673.10^{-24}$	$+1,6.10^{-19}$
notron(n)	$1,675.10^{-24}$	0

– Khối lượng của e $\cong \frac{1}{1840}$ khối lượng p.

– Điện tích của e là điện tích nhỏ nhất và được lấy làm đơn vị điện tích, ta nói electron mang 1đv điện tích âm (-e) còn proton mang 1đv điện tích dương (+e).

– Nếu trong hạt nhân nguyên tử của một nguyên tố nào đó có Z proton thì điện tích hạt nhân là +Ze và nguyên tử đó phải có Z electron, vì nguyên tử trung hoà điện.

– Trong bảng tuần hoàn, số thứ tự của các nguyên tố cũng là số chỉ điện tích hạt nhân hay số proton trong hạt nhân nguyên tử của nguyên tố đó.

2. NHỮNG MẪU NGUYÊN TỬ CỔ ĐIỂN

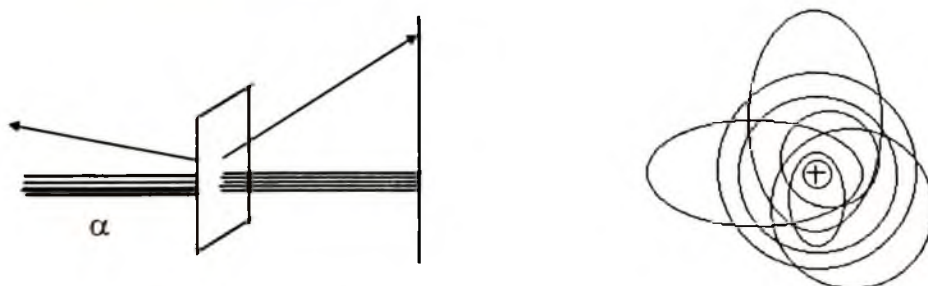
2.1. Mẫu Rutherford (Rozof – Anh) 1911

Từ thí nghiệm bắn các hạt α qua một lá vàng mỏng, Rutherford đã đưa ra mẫu nguyên tử hành tinh (hình 1.1).

– Nguyên tử gồm một hạt nhân ở giữa và các electron quay xung quanh giống như các hành tinh quay xung quanh mặt trời.

– Hạt nhân mang điện tích dương, có kích thước rất nhỏ so với kích thước của nguyên tử nhưng lại tập trung hầu như toàn bộ khối lượng nguyên tử.

Mẫu Rutherford đã giải thích được kết quả thí nghiệm trên và cho phép hình dung một cách đơn giản cấu tạo nguyên tử. Tuy nhiên không giải thích được sự tồn tại của nguyên tử và hiện tượng quang phổ vạch của nguyên tử.



Hình 1.1. Sơ đồ thí nghiệm của Rutherford và mẫu nguyên tử hành tinh

2.2. Mẫu Bohr (Bo – Đan Mạch) 1913

Dựa trên thuyết lượng tử của Planck (Plăng) Bohr đã đưa ra hai định đề:

– Trong nguyên tử electron chỉ có thể quay trên những quỹ đạo xác định gọi là các quỹ đạo lượng tử, mỗi quỹ đạo ứng với một mức năng lượng xác định.

Quỹ đạo lượng tử phải thoả mãn điều kiện sau:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \tag{1.1}$$

h : hằng số Planck $6,62 \cdot 10^{-27}$ erg.s

m : khối lượng electron

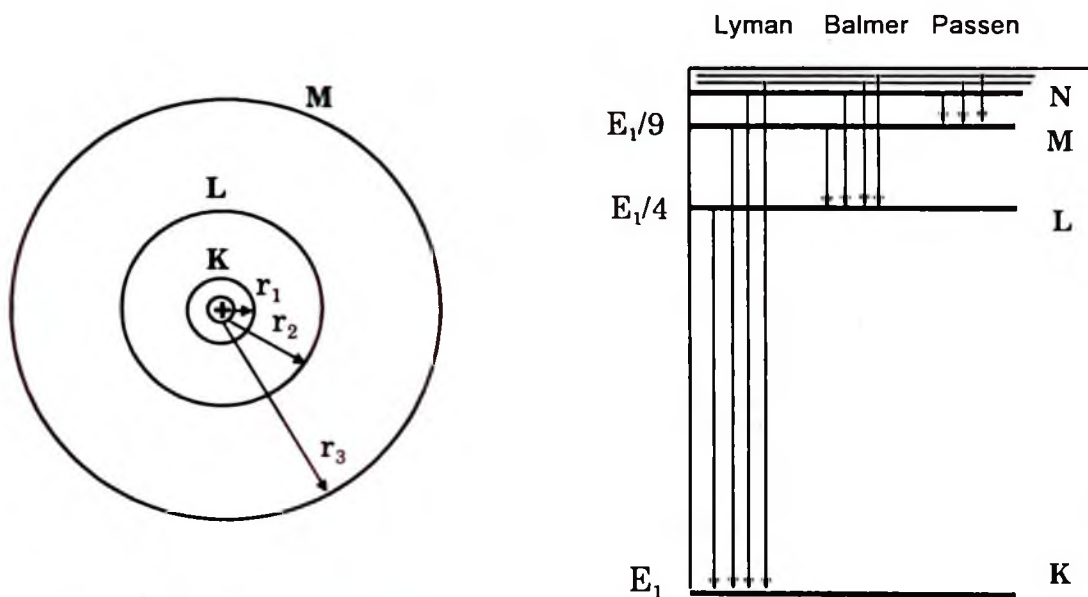
v : tốc độ chuyển động của electron

r : bán kính quỹ đạo

n : số nguyên từ 1, 2, 3... n được gọi là số lượng tử

Tích mvr gọi là momen động lượng

– Khi quay trên những quỹ đạo lượng tử electron không phát hay thu năng lượng. Nó chỉ phát hay thu năng lượng khi chuyển từ một quỹ đạo này sang một quỹ đạo khác.



Hình 1.2. Các quỹ đạo lượng tử theo thuyết nguyên tử của Bohr và sự tạo thành các dãy quang phổ vạch của nguyên tử hydro

Dựa vào những định luật của cơ học cổ điển Bohr đã tính được bán kính r_n của các quỹ đạo electron trong nguyên tử hydro và giá trị năng lượng E_n của electron tương ứng trên các quỹ đạo đó:

$$r_n = n^2 \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \tag{1.2}$$

e : giá trị tuyệt đối của điện tích electron

Electron chuyển động được trên quỹ đạo nhờ sự cân bằng giữa lực ly tâm và lực hút coulomb:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$$



hay $mv^2r = e^2$

Kết hợp với điều kiện quỹ đạo Bohr (1.1) ta được biểu thức tính r_n (1.2)

Nếu thay các giá trị của hằng số (Hệ đơn vị CGS):

$$h = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{ ec.s}$$

$$m = 9,1 \cdot 10^{-28} \text{ g}$$

$$e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ đvđđ}$$

vào phương trình (1.2) ta được:

$$r_n = n^2 \cdot 0,53 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = n^2 \cdot 0,53 \text{ \AA} \cdot (1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm})$$

Từ đó: $r_1 = 1^2 \cdot 0,53 \text{ \AA} = 0,53 \text{ \AA}$

$$r_2 = 2^2 \cdot 0,53 \text{ \AA} = 4r_1$$

$$r_3 = 3^2 \cdot 0,53 \text{ \AA} = 9r_1$$

.....

$$r_n = n^2 \cdot 0,53 \text{ \AA} = n^2 r_1$$

$$E_n = - \frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \quad (1.3)$$

Năng lượng toàn phần của electron bằng tổng động năng và thế năng:

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{r}$$

thay mv^2 bằng $\frac{e^2}{r}$ ta có:

$$E = \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} = - \frac{e^2}{2r}$$

Thay giá trị của r từ (1.2) ta được (1.3)

Nếu thay các giá trị của hằng số vào (1.3) ta được:

$$E_1 = - \frac{1}{1^2} 2,18 \cdot 10^{-11} \text{ ec} = - 13,6 \text{ eV} \quad (1 \text{ ec} = 6,24 \cdot 10^{11} \text{ eV})$$

$$E_2 = - \frac{1}{2^2} 13,6 \text{ eV} = \frac{E_1}{4} \text{ eV}$$

....

$$E_n = - \frac{1}{n^2} 13,6 \text{ eV} = \frac{E_1}{n^2} \text{ eV}$$

Từ các công thức (1.2) và (1.3) ta thấy số n làm gián đoạn (như người ta nói n đã lượng tử hoá) bán kính quỹ đạo electron và năng lượng của electron trong nguyên tử. Vì vậy n được gọi là số lượng tử.

Thuyết Bohr đã cho phép giải thích cấu tạo quang phổ vạch của nguyên tử hydro và tính được bán kính của nguyên tử hydro ở trạng thái cơ bản.

Bình thường nguyên tử ở trạng thái có năng lượng thấp nhất (trạng thái cơ bản). Khi bị kích thích các electron chuyển từ trạng thái cơ bản (quỹ đạo gần nhân nhất) sang trạng thái có năng lượng cao (quỹ đạo xa nhân hơn). Trạng thái kích thích là trạng thái không bền nên ngay lập tức electron lại trở về trạng thái cơ bản (có thể qua một số trạng thái trung gian). Mỗi bước nhảy phát ra một lượng tử tương ứng với một vạch trên quang phổ của nguyên tử.

Tuy nhiên thuyết Bohr không giải thích được quang phổ của các nguyên tử phức tạp cũng như sự tách vạch quang phổ dưới tác dụng của từ trường. Điều đó cho thấy rằng đối với những hạt hay hệ hạt vi mô như electron, nguyên tử thì không thể áp dụng những định luật của cơ học cổ điển. Các hệ này có những đặc tính khác với hệ vĩ mô và phải được nghiên cứu bằng cơ học lượng tử.

3. NHỮNG TIỀN ĐỀ CỦA CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

3.1. Thuyết lượng tử Planck (Plăng – Đức) 1900

– Ánh sáng hay bức xạ nói chung không phải là liên tục mà gồm những lượng nhỏ riêng biệt gọi là những lượng tử.

– Mỗi lượng tử mang một năng lượng tính bằng biểu thức:

$$E = hv \tag{1.4}$$

v: tần số của bức xạ.

3.2. Thuyết sóng – hạt của ánh sáng

Thuyết sóng về ánh sáng được Maxwell (Macxuen) đưa ra năm 1865 đã giải thích được hiện tượng nhiễu xạ, giao thoa của ánh sáng nhưng không giải thích được hiệu ứng quang điện.

Theo thuyết lượng tử thì ánh sáng gồm những lượng tử năng lượng $E = hv$ phát đi từ nguồn sáng. Mặt khác theo hệ thức tương đối Einstein (Anhxtanh) $E = mc^2$ thì một vật thể bất kỳ nếu mang năng lượng E sẽ có khối lượng $m = \frac{E}{c^2}$. Như vậy ánh sáng có tính chất hạt. Ngày nay người ta thừa nhận bản chất sóng – hạt của ánh sáng. Từ hệ thức Einstein và thuyết lượng tử ta có:

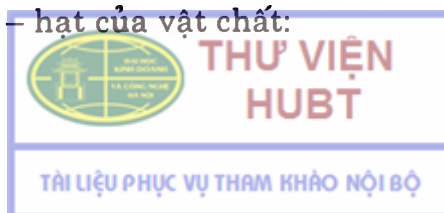
$$mc^2 = hv$$

$$mc^2 = h \frac{c}{\lambda}$$

từ đó: $\lambda = \frac{h}{mc}$ (1.5)

3.1. Tính chất sóng – hạt của hạt vi mô (electron, nguyên tử, phân tử...)

Năm 1924 De Broglie (Đơ Bơri – Pháp) trên cơ sở thuyết sóng – hạt của ánh sáng đã đề ra thuyết sóng – hạt của vật chất:



Mọi hạt vật chất chuyển động đều liên kết với một sóng gọi là sóng vật chất hay sóng liên kết, có bước sóng λ tính theo hệ thức:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.6)$$

m : khối lượng của hạt

v : tốc độ chuyển động của hạt

Năm 1927 Davisson và Germer đã làm thực nghiệm cho thấy hiện tượng nhiễu xạ chùm electron. Như vậy bản chất sóng của electron cũng được thừa nhận.

Năm 1924 người ta đã xác định được khối lượng của electron nghĩa là thừa nhận electron có bản chất hạt.

Vi dụ:

Electron khối lượng $9,1 \cdot 10^{-28}$ g chuyển động với vận tốc $\approx 10^8$ cm/s sẽ có một sóng liên kết với λ tính theo biểu thức (1.6)

$$\lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-27}}{9,1 \cdot 10^{-28} \cdot 10^8} \approx 7 \cdot 10^{-8}$$

Như vậy: **electron vừa có bản chất sóng vừa có bản chất hạt.**

Đối với những vật thể vĩ mô, m có giá trị rất lớn so với hằng số h nên λ có giá trị rất nhỏ, vì vậy có thể bỏ qua bản chất sóng.

Vi dụ:

Một ô tô có khối lượng 1000 kg chuyển động với tốc độ 72 km/h sẽ có một sóng liên kết

$$\lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-27}}{10^3 \cdot 2 \cdot 10^3} \approx 3,3 \cdot 10^{-36} \text{ cm}$$

bước sóng này là vô cùng nhỏ vì vậy thực tế có thể bỏ qua.

3.2. Nguyên lý bất định Heisenberg (Haixenbec – Đức) 1927

Đối với hạt vi mô không thể xác định chính xác đồng thời cả tốc độ và vị trí

$$\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m} \quad (1.7)$$

Δx : độ bất định về vị trí

Δv : độ bất định về tốc độ

m : khối lượng hạt

Theo hệ thức này thì việc xác định tọa độ càng chính xác bao nhiêu thì xác định tốc độ càng kém chính xác bấy nhiêu.

Vi dụ:

Nếu lấy độ bất định của phép đo vị trí electron trong nguyên tử Δx là 10^{-10} cm (nguyên tử có đường kính cỡ 10^{-8} cm) thì độ bất định trong phép đo tốc độ sẽ là:



$$\Delta v = \frac{6,62 \cdot 10^{-27}}{6,28 \cdot 9,1 \cdot 10^{-28} \cdot 10^{10}} \approx 10^{10} \text{ cm/s}$$

nghĩa là gặp một sai số xấp xỉ bằng tốc độ của ánh sáng.

4. KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

4.1. Hàm sóng

Trạng thái của một hệ vi mô sẽ hoàn toàn được xác định nếu biết quỹ đạo và tốc độ chuyển động của nó. Trong khi đó đối với những hệ vi mô, do bản chất sóng – hạt và nguyên lý bất định, khái niệm quỹ đạo không còn ý nghĩa nữa.

Trong cơ học lượng tử mỗi trạng thái của một hạt hay hệ hạt vi mô được mô tả bằng một hàm xác định gọi là hàm sóng hay hàm trạng thái $\psi(x, y, z)$ (đọc là: pơxi) của các biến số x, y, z trong toạ độ Decard hay $\psi(r, \theta, \varphi)$ của các biến số r, θ, φ trong toạ độ cầu.

Bản thân hàm sóng ψ không có ý nghĩa vật lý gì nhưng ψ^2 lại có ý nghĩa vật lý rất quan trọng.

– ψ^2 biểu thị mật độ xác suất tìm thấy hạt tại một điểm nhất định trong không gian.

– $\psi^2 dv$ biểu thị xác suất tìm thấy hạt tại một thể tích nguyên tố dv .

Ứng với ý nghĩa vật lý của ψ^2 , hàm sóng ψ phải thoả mãn một số điều kiện như: đơn trị, liên tục, giới nội và phải được chuẩn hoá.

Hàm ψ phải đơn trị nghĩa là chỉ có một giá trị tại một điểm xác định, cũng chính là nó xác định một cách đơn giá xác suất tìm thấy hạt tại một điểm nhất định.

Hàm ψ phải liên tục và giới nội nghĩa là nó phải tiến dần đến 0 khi r tiến dần đến vô cùng.

Hàm ψ phải được chuẩn hoá. Về mặt toán học điều kiện này được thể hiện ở phương trình:

$$\int \psi^2 dv = 1 \text{ có nghĩa là xác suất tìm thấy hạt trong toàn bộ không gian là 1.}$$

Hàm sóng ψ nhận được khi giải phương trình sóng.

4.2. Phương trình sóng

Cơ sở của cơ học lượng tử là phương trình sóng do nhà bác học Áo Schrodinger (Srôđingơ) đưa ra năm 1926. Đó là phương trình mô tả trạng thái chuyển động của hạt vi mô trong không gian.

Phương trình có dạng như sau:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0 \quad (1.8)$$



U : thế năng của hạt

E : năng lượng toàn phần của hạt

m : khối lượng của hạt

Phương trình Schrodinger thường được viết ở dạng rút gọn:

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0 \quad (1.9)$$

$$\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \text{ gọi là toán tử Laplas}$$

Đối với một bài toán cụ thể, thay U bằng biểu thức tính thế năng của hạt và giải phương trình ta nhận được các nghiệm $\psi_1, \psi_2, \psi_3 \dots \psi_n$ đặc trưng cho các trạng thái khác nhau của hạt vi mô và các giá trị năng lượng ứng với mỗi trạng thái đó.

5. NGUYÊN TỬ HYDRO VÀ NHỮNG ION GIỐNG HYDRO

Nguyên tử hydro là nguyên tử đơn giản nhất. Nó chỉ gồm một electron chuyển động trong trường thế của hạt nhân mang điện tích $+1$. Các hạt $\text{He}^+, \text{Li}^{2+}$ cũng là những hệ gần giống nguyên tử hydro, chỉ có một electron. Vì vậy phương trình Schrodinger cho các trường hợp này có thể giải được chính xác. Những kết quả thu được từ việc giải bài toán đối với nguyên tử hydro là cơ sở cho hệ thống lý thuyết về cấu tạo nguyên tử.

5.1. Phương trình Schrodinger đối với nguyên tử hydro

Nguyên tử hydro gồm hạt nhân mang điện tích $+e$ và một electron mang điện tích $-e$. Do tương tác tĩnh điện với proton, electron có một thế năng $U = -e^2/r$. Từ đó phương trình Schrodinger cho bài toán nguyên tử hydro có dạng:

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (1.10)$$

r : khoảng cách từ electron đến hạt nhân

Đối với trường hợp He^+ và Li^{2+} biểu thức thế năng sẽ là:

$$-Ze^2/r \quad Z \text{ là điện tích nhân}$$

Vì trường thế có đối xứng cầu nên để thuận tiện cho việc tính toán người ta sử dụng tọa độ cầu. Khi đó hàm ψ là hàm của các biến số r, θ, φ .

Giải phương trình (1.10) người ta được các hàm $\psi(r, \theta, \varphi)$, từ đó tìm được $\psi^2(r, \theta, \varphi)$ biểu thị xác suất tìm thấy electron tại những điểm khác nhau trong không gian nguyên tử, năng lượng toàn phần E , mômen động lượng M , hình chiếu của mômen động lượng M_z của electron tương ứng với các hàm đó. Trong biểu thức tính các đại lượng này xuất hiện những con số nguyên n, l, m tương ứng được gọi là các số lượng tử.

5.2. Orbital nguyên tử. Mây electron

Phương trình Schrodinger có vô số nghiệm. Đó là những hàm $\psi(r, \theta, \varphi)$, được gọi là các orbital nguyên tử (atomic orbital) viết tắt là AO. Như vậy:

Orbital nguyên tử là những hàm sóng mô tả các trạng thái của electron trong nguyên tử.

Mỗi hàm sóng là tích của hai phần: $R_{nl}(r)$ gọi là phần bán kính và phụ thuộc vào khoảng cách r ; $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ gọi là phần góc phụ thuộc các góc θ, φ .

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.11)$$

BẢNG 1.1. MỘT SỐ ORBITAL CHÍNH CỦA NGUYÊN TỬ HYDRO

Ký hiệu orbital	$R_{nl}(r)$	$Y_{lm}(\theta, \varphi)$
1s	$2e^{-r}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2s	$\frac{1}{2\sqrt{2}} (2-r) e^{-r/2}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2p _z	$\frac{1}{2\sqrt{6}} r \cdot e^{-r/2}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
2p _y	$\frac{1}{2\sqrt{6}} r \cdot e^{-r/2}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\varphi$
2p _x	$\frac{1}{2\sqrt{6}} r \cdot e^{-r/2}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\varphi$

Ví dụ:

Nghiệm đơn giản nhất mô tả trạng thái cơ bản của electron (trạng thái e có năng lượng thấp nhất) trong nguyên tử hydro có dạng:

$$\psi = 2e^{-r} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

Hàm này chỉ phụ thuộc vào biến số tọa độ r . Từ hàm này ta biết được $\psi^2(r)$ biểu thị mật độ xác suất có mặt electron tại vị trí tương ứng.

Biểu diễn sự phụ thuộc của hàm ψ^2 theo khoảng cách r ta được đường cong phân bố mật độ xác suất có mặt electron ở trạng thái cơ bản (hình 1.3). Theo đó:

– Mật độ xác suất có mặt electron giảm dần từ hạt nhân ra ngoài.

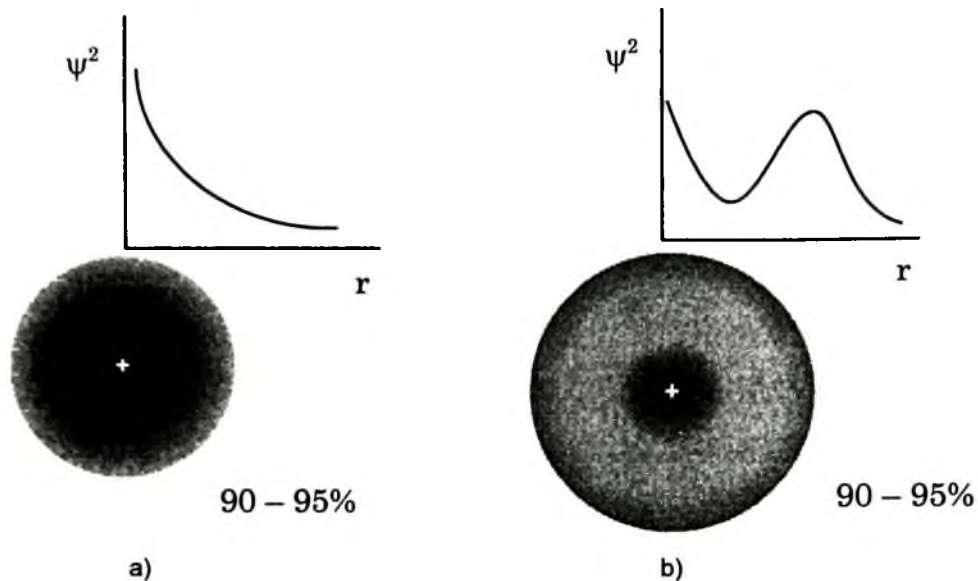
– Ở khoảng cách xa hạt nhân ψ^2 có giá trị nhỏ nhưng không bằng 0. (Đường biểu diễn không cắt trục hoành mà chỉ tiệm cận với trục này).

Một cách hình ảnh người ta cũng có thể biểu diễn sự phân bố mật độ xác suất tìm thấy electron trong nguyên tử bằng những dấu chấm. Mật độ của các chấm sẽ

lớn ở gần nhân và thưa dần khi càng xa nhân. Khi đó orbital nguyên tử giống như một đám mây electron. Để dễ hình dung người ta thường coi:

Mây electron là vùng không gian xung quanh hạt nhân trong đó tập trung phần lớn xác suất có mặt electron (khoảng 90 – 95% xác suất).

Như vậy mây electron có thể coi là hình ảnh không gian của orbital nguyên tử



Hình 1.3. Mây 1s (a) và 2s (b)

5.3. Các số lượng tử

Như đã nói ở trên các số lượng tử xuất hiện trong quá trình giải phương trình Schrodinger để tìm một số đại lượng đặc trưng cho một AO.

Như vậy là mỗi hàm sóng ψ (hay mỗi AO) được đặc trưng (được xác định) bởi 4 tham số n, l, m, m_s gọi là các số lượng tử.

5.3.1. Số lượng tử chính n

- n nhận các giá trị từ 1, 2, 3... n .
- n xác định năng lượng của electron trong nguyên tử theo biểu thức:

$$E_n = - \frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2}$$

- Các AO có cùng n sẽ có cùng một mức năng lượng và tạo ra một lớp orbital nguyên tử.

n	1	2	3	4...	n
Ký hiệu lớp	K	L	M	N...	
Mức năng lượng E_1	E_2	E_3	E_4	E_n	

5.3.2. Số lượng tử phụ l

- Các giá trị của l phụ thuộc vào số lượng tử chính: $l = 0, 1, 2... (n - 1)$

- l xác định momen động lượng của electron trong biểu thức:

$$M = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)} \quad (1.12)$$

- Ứng với một giá trị của n (một lớp) có n giá trị của l (n phân lớp)

Lớp	n	l	l	l	l
K	n = 1	l = 0			
L	n = 2	l = 0	l = 1		
M	n = 3	l = 0	l = 1	l = 2	
N	n = 4	l = 0	l = 1	l = 2	l = 3
Kí hiệu phân lớp	s	p	d	f	

Muốn chỉ ra một phân lớp thuộc lớp nào người ta viết số thứ tự lớp trước ký hiệu phân lớp.

Ví dụ:

2s chỉ electron (hay AO) thuộc phân lớp s (l = 0) của lớp 2 (n = 2).

3d.....d (l = 2).....3 (n = 3).

5.3.3. Số lượng tử từ m

- m nhận các giá trị từ - l đến + l kể cả số 0. Như vậy ứng với một giá trị của l có 2l + 1 giá trị của m.

- m xác định hình chiếu của momen động lượng M_z của electron trên một phương z của trường ngoài, trong biểu thức:

$$M_z = m \frac{h}{2\pi} \quad (1.13)$$

Như vậy các AO có M_z khác nhau (có m khác nhau) sẽ định hướng khác nhau trong không gian, m quyết định hướng của AO hay hướng của mây electron.

Phân lớp s l = 0 m = 0 chỉ có một cách định hướng.

Phân lớp p l = 1 m = -1, 0, +1 có 3 cách định hướng tương ứng:

p_x, p_z, p_y

Phân lớp d l = 2 m = -1, -2, 0, +1, +2 có 5 cách định hướng tương ứng:

$d_{xy}, d_{yz}, d_z^2, d_{x^2-y^2}, d_{zx}$

5.3.4. Số lượng tử spin m_s

Nghiên cứu quang phổ của các nguyên tố người ta thấy cần giả thiết thêm rằng electron ngoài chuyển động quanh nhân còn tự quay quanh trục riêng của nó. Chuyển động này được gọi là spin và được đặc trưng bằng số lượng tử spin m_s .

m_s chỉ có hai giá trị là $+\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$.

Như vậy trạng thái của mỗi electron trong nguyên tử được đặc trưng bởi bốn số lượng tử n, l, m, m_s : ψ_{nlm} , được gọi là orbital toàn phần

ψ_{nlm} được gọi là orbital không gian.

BẢNG 1.2. TRẠNG THÁI LƯỢNG TỬ CỦA ELECTRON THUỘC BA LỚP ĐẦU

ψ	n	l	m	AO	Số AO	Số e
ψ_{100}	1	0	0	1s	1	2
ψ_{200}	2	0	0	2s	3	6
ψ_{21-1}		1	-1	$2p_x$		
ψ_{210}			0	$2p_z$		
ψ_{21+1}			+1	$2p_y$		
ψ_{300}	3	0	0	3s	3	6
ψ_{31-1}		1	-1	$3p_x$		
ψ_{310}			0	$3p_z$		
ψ_{31+1}			+1	$3p_y$		
ψ_{32-2}		2	-2	$3d_{xy}$	5	10
ψ_{32-1}			-1	$3d_{yz}$		
ψ_{320}			0	$3d_{z^2}$		
ψ_{32+1}			+1	$3d_{x^2-y^2}$		
ψ_{32+2}			+2	$3d_{zx}$		

5.4. Hình dạng và dấu của các orbital (các mây electron)

Như đã biết hàm sóng mô tả trạng thái của một electron có dạng:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$R(r)$ là phần bán kính, quyết định kích thước của AO.

$Y(\theta, \varphi)$ là phần góc, quyết định hình dạng của AO.

Nếu biểu diễn sự phụ thuộc của phần góc của hàm sóng vào các góc θ, φ khi r không đổi, (r được chọn như thế nào để bề mặt giới hạn thu được bao trùm một không gian trong đó xác suất có mặt electron chiếm 90 – 95%) thì các bề mặt giới hạn này cho ta hình dạng của các orbital hay các mây electron (hình 1.4).

Mặt khác vì orbital là một hàm $\psi(x, y, z)$ hay $\psi(r, \theta, \varphi)$ mà các biến số là các tọa độ không gian, nên tùy theo các trị của biến mà hàm có thể có giá trị dương hay âm. Người ta thường ghi dấu + hoặc - trên mặt giới hạn biểu diễn hình dạng các orbital.

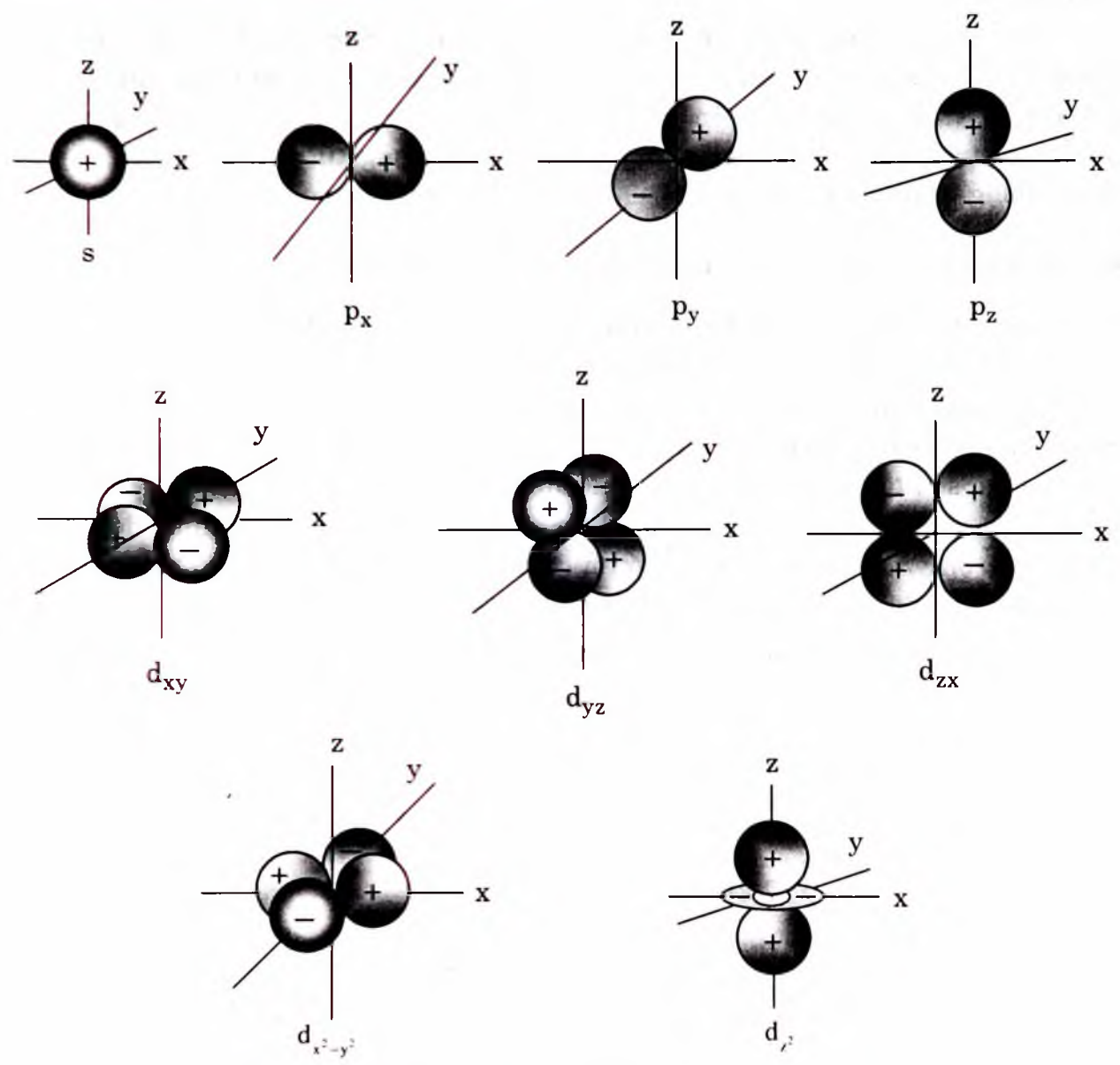
Orbital s có dạng hình cầu.

Các orbital p_x, p_y, p_z có hình số 8 nổi hướng theo 3 trục tọa độ ox, oy, oz .

Các orbital d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} đều có dạng hình hoa thị (4 cánh) hướng theo đường phân giác của các góc tương ứng $\angle xoy$, $\angle yoz$, $\angle zox$.

Orbital $d_{x^2-y^2}$ có dạng hoa thị nhưng hướng theo 2 trục ox và oy .

Riêng orbital d_z gồm hình số 8 nổi hướng theo trục oz và một vành khăn nằm trên mặt phẳng xoy . Dưới đây là hình dạng của một số AO và dấu của nó:



Hình 1.4. Hình dạng và sự sắp xếp trong không gian của một số orbital nguyên tử

6. NGUYÊN TỬ NHIỀU ELECTRON

6.1. Mô hình về các hạt độc lập hay mô hình dạng hydro

Khác với nguyên tử hydro, trong nguyên tử nhiều electron ngoài những tương tác giữa các electron và hạt nhân còn có những tương tác giữa các electron với



nhau. Trong trường hợp này phương trình Schrodinger chứa quá nhiều biến số nên không giải được chính xác. Vì vậy người ta phải sử dụng một phương pháp giải gần đúng dựa trên một mô hình gần đúng thích hợp gọi là mô hình về các hạt độc lập.

Trong nguyên tử nhiều electron, mỗi electron chuyển động độc lập với các electron khác trong một trường trung bình có đối xứng cầu tạo bởi hạt nhân và các electron khác.

Trên cơ sở đó người ta xét riêng từng electron, được gọi là trạng thái đơn electron. Như vậy, bài toán N electron đã chuyển thành N bài toán đơn electron giống như trường hợp nguyên tử hydro. Nghĩa là các orbital trong nguyên tử nhiều electron cũng được đặc trưng bằng các số lượng tử n, l, m, m_s và có hình dạng tương tự như ở nguyên tử H, chỉ khác về kích thước và năng lượng.

6.2. Quy luật phân bố các electron trong nguyên tử

6.2.1. Nguyên lý ngăn cấm Pauli (Paoli–Thuy Sĩ). Số electron tối đa ở mỗi lớp

Trong nguyên tử không thể có hai electron giống nhau cả bốn số lượng tử.

Điều này cũng có nghĩa là trong một nguyên tử nếu hai electron được mô tả bằng hàm sóng ψ_{nlm} có các số lượng tử n, l, m giống nhau thì chúng phải có spin khác nhau, số lượng tử thứ tư phải khác nhau.

Vì số lượng tử spin chỉ có hai giá trị nên theo nguyên lý Pauli điều đó cũng có nghĩa là trong mỗi AO chỉ có thể có tối đa hai electron. Từ đó ta có thể tính được số electron tối đa trong mỗi phân lớp (phân mức), trong mỗi lớp.

Ứng với một giá trị của n có n giá trị của l.

Ứng với một giá trị của l có $(2l + 1)$ giá trị của m.

Vì m_s chỉ có hai giá trị $+\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$ nên phân mức l chỉ có nhiều nhất $2(2l + 1)$

electron và tổng số electron của một mức (hay lớp) sẽ là:

$$\sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l + 1) = 2n^2 \quad (1.14)$$

Ví dụ:

Phân mức	s	(l = 0) có 1 AO (s), tối đa có 2 electron
Phân mức	p	(l = 1) có 3 AO (p_x, p_y, p_z) tối đa có 6 electron
Phân mức	d	(l = 2) có 5 AO, tối đa có 10 electron
Phân mức	f	(l = 3) có 7 AO, tối đa có 14 electron
Ở mức	n = 1	có 2 electron
Ở mức	n = 2	có 8 electron (2e ở phân mức s + 6e ở phân mức p)
Ở mức	n = 3	có 18 electron (2e ở...s + 6e ở...p + 10e ở... d)
Ở mức	n = 4	có 32 electron (2e ở s + 6e ở p + 10e ở d + 14e ở f)

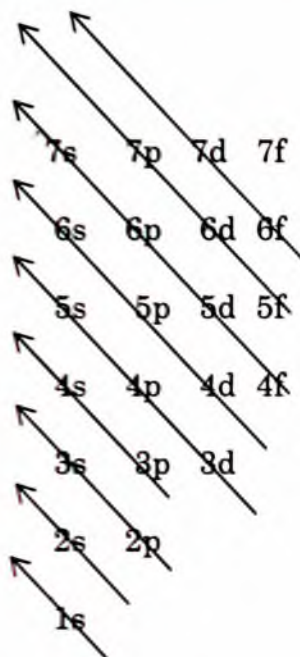
6.2.2. Nguyên lý vững bền. Cấu hình electron của nguyên tử

Trong nguyên tử các electron chiếm lần lượt các orbital có năng lượng từ thấp đến cao.

Bằng phương pháp quang phổ nghiệm và tính toán lý thuyết người ta đã xác định được thứ tự tăng dần năng lượng của các AO theo dãy sau đây:



Để nhớ được thứ tự bậc thang năng lượng này ta dùng sơ đồ sau:



Dãy năng lượng này tuân theo một quy tắc sau đây gọi là quy tắc Kleskovsky:

– Mức năng lượng của AO tăng dần theo trị số $(n+l)$

Ví dụ:

$$3s (3 + 0) < 3p (3 + 1); \quad 4s (4 + 0) < 3d (3 + 2)$$

– Hai AO có $(n+l)$ bằng nhau thì AO nào có n lớn hơn sẽ có năng lượng cao hơn.

Ví dụ:

$$4p (4 + 1) < 5s (5 + 0); \quad 4d (4 + 2) < 5p (5 + 1)$$

Dựa vào nguyên lý Pauli và nguyên lý vững bền người ta có thể biểu diễn nguyên tử của một nguyên tố bằng cấu hình electron.

Để có cấu hình electron của một nguyên tố, trước hết ta điền dần các electron vào bậc thang năng lượng của các AO. Sau đó sắp xếp lại theo từng lớp AO.

Ví dụ:

He	(z = 2)	1s ²						
Li	(z = 3)	1s ²	2s ¹					
Cl	(z = 17)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁵		
Sc	(z = 21)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹	4s ²

Chú ý: có một số ngoại lệ:

Cu	(z = 29)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	<u>3d¹⁰ 4s¹</u>
Cr	(z = 24)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	<u>3d⁵ 4s¹</u>

Cấu hình 3d¹⁰ 4s¹ (trạng thái vôi bão hoà) bền hơn cấu hình 3d⁹ 4s²

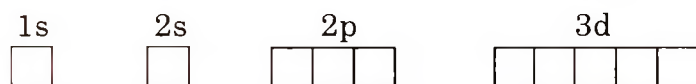
Các nguyên tố Ag (z = 47) và Au (z = 79) cũng có cấu hình tương tự Cu

Cấu hình 3d⁵ 4s¹ (trạng thái vôi nửa bão hoà) bền hơn cấu hình 3d⁴ 4s²

Nguyên tố Mo (z = 42) có cấu hình tương tự Cr

6.2.3. Quy tắc Hund (Hun - Đức). Cấu hình electron dạng ô lượng tử

Ngoài cách biểu diễn các AO dưới dạng công thức như trên, người ta còn biểu diễn mỗi AO bằng một ô vuông gọi là ô lượng tử. Các AO của cùng một phân mức được biểu diễn bằng những ô vuông liền nhau. Ví dụ:



Trong mỗi ô lượng tử chỉ có thể có 2 electron có spin ngược nhau được biểu diễn bằng 2 mũi tên ngược nhau $\uparrow\downarrow$

Trên cơ sở thực nghiệm Hund đã đưa ra một quy tắc phân bố các electron vào các ô lượng tử như sau:

Trong một phân mức các electron có xu hướng phân bố đều vào các ô lượng tử sao cho số electron độc thân là lớn nhất.

Ví dụ:

N	(z = 7)	1s ²	2s ²	2p ³
		$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$

Thông thường chỉ cần viết cấu hình electron đối với các phân mức ở lớp ngoài cùng và phân mức d hoặc f ở lớp sát ngoài cùng mà chưa bão hoà.

Cần lưu ý rằng cấu hình nói trên là đối với các nguyên tử ở trạng thái cơ bản. Khi bị kích thích electron có thể nhảy lên những phân mức cao hơn trong cùng một mức năng lượng.

Ví dụ:

		2s	2p	
C	(z = 6)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow \square$	trạng thái cơ bản.
C*		\uparrow	$\uparrow \uparrow \uparrow$	trạng thái kích thích.

Như vậy ở trạng thái cơ bản C có hai electron độc thân còn ở trạng thái kích thích (được ký hiệu là C*) C* có bốn electron độc thân. Chính các electron độc thân này là các electron hoá trị.

7. HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC

7.1. Định luật tuần hoàn Mendeleev (Mendêlêep – Nga) 1869

Tính chất của các nguyên tố, thành phần và tính chất của các hợp chất tạo nên từ các nguyên tố đó biến thiên tuần hoàn theo chiều tăng của khối lượng nguyên tử.

Ngày nay định luật tuần hoàn được phát biểu chính xác hơn bằng cách thay cụm từ khối lượng nguyên tử bằng cụm từ điện tích hạt nhân.

Trên cơ sở định luật tuần hoàn, Mendeleev sắp xếp một cách có hệ thống các nguyên tố thành một bảng gồm những hàng và cột gọi là bảng tuần hoàn (BTH) các nguyên tố hoá học.

7.2. BTH các nguyên tố hoá học

7.2.1. Nguyên tắc sắp xếp các nguyên tố trong BTH

- Các nguyên tố được sắp xếp theo thứ tự tăng dần của điện tích hạt nhân. Số điện tích hạt nhân trùng với số thứ tự của nguyên tố.
- Các nguyên tố có tính chất hoá học giống nhau được xếp trong cùng một cột.
- Mỗi hàng (bảng dài) được gọi là một chu kỳ. Mỗi chu kỳ được bắt đầu bằng một kim loại kiềm, (trừ chu kỳ 1, bắt đầu bằng hydro) và được kết thúc bằng một khí hiếm.

7.2.2. Cấu trúc của BTH

- BTH gồm 7 chu kỳ:

Chu kỳ 1	có 2 nguyên tố
Chu kỳ 2 và 3, mỗi chu kỳ	có 8 nguyên tố
Chu kỳ 4 và 5, mỗi chu kỳ	có 18 nguyên tố
Chu kỳ 6	có 32 nguyên tố
Chu kỳ 7	có 24 nguyên tố (chưa hoàn thành)

- 14 nguyên tố đứng sau lantan thuộc chu kỳ 6 gọi là các lantanit.
- 14 nguyên tố đứng sau actini thuộc chu kỳ 7 gọi là các actinit.

Các lantanit và actinit xếp ra ngoài bảng thành hai hàng, mỗi hàng 14 nguyên tố.

- Trừ các nguyên tố được xếp ra ngoài bảng, mỗi chu kỳ dài (trừ chu kỳ 7) có 18 nguyên tố xếp thành 18 cột.



– Các nguyên tố thuộc các cột 1, 2 và các cột từ 13 đến 18 tạo thành 8 nhóm đánh số từ IA đến VIIIA được gọi là các nhóm chính hay các nhóm A.

– 10 cột còn lại tạo thành 8 nhóm phụ (nhóm B) đánh số theo thứ tự IIIB... VIIIB và sau đó là IB và IIB. Mỗi cột tạo thành một nhóm, riêng nhóm VIIIB gồm 3 cột.

**BẢNG TUẦN HOÀN
CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC**

IA	IIA											VIIA	VIIIA	CK				
1 H												III A	IV A	V A	VI A	H	2 He	1
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2
11 Na	12 Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIIIB			IB	IIB	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Ku	105														

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

BẢNG 1.3. CẤU HÌNH ELECTRON CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ

Chu kỳ	z	Nguyên tố	Cấu hình electron	Chu kỳ	z	Nguyên tố	Cấu hình electron	
1	1	H	1s ¹	6	55	Cs	[Xe] 6s ¹	
	2	He	1s ²		56	Ba	6s ²	
2	3	Li	[He] 2s ¹		57	La	5d ¹ 6s ²	
	4	Be	2s ²		58	Ce	4f ² 5d ⁰ 6s ²	
	5	B	2s ² 2p ¹		59	Pr	4f ³ 5d ⁰ 6s ²	
	
	10	Ne	2s ² 2p ⁶		63	Eu	4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	
3	11	Na	[Ne] 3s ¹		64	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	
	12	Mg	3s ²		
	13	Al	3s ² 3p ¹		71	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	
		72	Hf	5d ² 6s ²	
	18	Ar	3s ² 3p ⁶		
4	19	K	[Ar] 4s ¹		80	Hg	5d ¹⁰ 6s ²	
	20	Ca	4s ²		81	Tl	6s ² 6p ¹	
	21	Sc	3d ¹ 4s ²		
		86	Rn	6s ² 6p ⁶	
	30	Zn	3d ¹⁰ 4s ²		7	87	Fr	[Rn] 7s ¹
	31	Ga	3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹			88	Ra	7s ²
...	89	Ac		6d ¹ 7s ²		
36	Kr	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	90	Th		6d ² 7s ²		
5	37	Rb	[Kr] 5s ¹	91		Pa	5f ² 6d ¹ 7s ²	
	38	Sr	5s ²	
	39	Y	4d ¹ 5s ²	93		Np	5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	
	
	48	Cd	4d ¹⁰ 5s ²	96	Cm	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²		
	49	In	4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	97	Bk	5f ⁹ 6d ⁰ 7s ²		
...			
54	Xe	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	103	Lr	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²			
				104	Ku	6d ² 7s ²		

7.3. Cấu hình electron của các nguyên tố trong BTH

Chu kỳ 1: Gồm 2 nguyên tố, có một lớp electron, các electron lần lượt điền vào 1s. Người ta gọi các nguyên tố này là nguyên tố s.

Chu kỳ 2: Gồm 8 nguyên tố, có hai lớp electron. Lớp trong có cấu hình electron của He. Hai nguyên tố đầu là các nguyên tố s (2s). Các nguyên tố tiếp theo, số electron được điền vào hai phân lớp 2s và 2p, trong đó phân lớp 2s đã bão hoà, còn phân lớp 2p có số electron tăng dần từ 2p¹ đến 2p⁶. Các nguyên tố này gọi là các nguyên tố p.

Chu kỳ 3: Gồm 8 nguyên tố, có ba lớp electron. Các lớp trong có cấu hình electron của Ne. Hai nguyên tố đầu là các nguyên tố s (3s). Sáu nguyên tố tiếp theo là các nguyên tố p (3p¹ – 3p⁶).



Chu kỳ 4: Gồm 18 nguyên tố, có bốn lớp electron. Các lớp trong có cấu hình electron của Ar. Hai nguyên tố đầu là các nguyên tố s (4s). Mười nguyên tố tiếp theo, các electron được điền vào hai phân lớp 3d và 4s, trong đó phân lớp 4s đã bão hoà, còn phân lớp 3d có số electron tăng dần từ $3d^1$ đến $3d^{10}$. Các nguyên tố này gọi là các nguyên tố d hay các nguyên tố chuyển tiếp. Cuối cùng là sáu nguyên tố p ($4p^1 - 4p^6$).

Chu kỳ 5: Gồm 18 nguyên tố, có năm lớp electron. Các lớp trong có cấu hình electron của Kr. Hai nguyên tố đầu là các nguyên tố s (5s). Tiếp theo là mười nguyên tố d ($4d^1 - 4d^{10}$). Sáu nguyên tố cuối cùng là các nguyên tố p ($5p^1 - 5p^6$).

Chu kỳ 6: Gồm 32 nguyên tố. Ngoài các nguyên tố s, p, d như ở chu kỳ 5 còn thêm 14 nguyên tố f. Các nguyên tố f này có hai lớp electron ngoài cùng giống nhau $5d^1 6s^2$ nhưng phân lớp 4f có số electron lần lượt từ $4f^1$ đến $4f^{14}$.

Chu kỳ 7: Chu kỳ chưa kết thúc, tuy nhiên theo quy luật người ta dự đoán phải gồm 32 nguyên tố. Với các nguyên tố hiện biết, cấu hình electron có sự lặp lại tương tự như các nguyên tố chu kỳ 6.

Nhận xét:

– Chu kỳ 1, 2, 3 là các chu kỳ nhỏ chỉ gồm các nguyên tố s và p. Các nguyên tố này được xếp vào các nhóm chính (nhóm A) của BTH. Tổng số electron thuộc lớp ngoài cùng (s + p) bằng chỉ số của nhóm. Số lớp electron bằng chỉ số chu kỳ.

Nhóm	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Cấu hình e	s^1	s^2	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6

– Chu kỳ 4, 5 là các chu kỳ lớn ngoài các nguyên tố s và p với cấu hình electron tương tự như các nguyên tố thuộc chu kỳ nhỏ, còn có thêm 10 nguyên tố d. Các nguyên tố này được xếp vào các nhóm phụ (nhóm B) của BTH.

Nhóm	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB
Cấu hình e	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^2$	d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^5s^1	d^5s^2	$d^6 d^7 d^8s^2$

– Chu kỳ 6, 7 là các chu kỳ lớn, ngoài các nguyên tố s, p và d tương tự như các nguyên tố thuộc chu kỳ 4, 5 còn có thêm 14 nguyên tố f được xếp thành hai hàng dưới BTH.

Biết số thứ tự của một nguyên tố người ta có thể biết được cấu hình electron của nó. Từ đó suy ra được vị trí của nguyên tố trong BTH.

Ví dụ:

Biết số thứ tự của nguyên tố lần lượt là $z = 9, 11, 18, 25, 34$. Ta có cấu hình electron như sau:

$z = 9$	$1s^2 - 2s^2 - 2p^5$	Chu kỳ 2, nhóm VIIA
$z = 11$	$1s^2 - 2s^2 - 2p^6 - 3s^1$... 3,.... IA
$z = 18$	$1s^2 - 2s^2 - 2p^6 - 3s^2 - 3p^6$... 3,.... VIIIA
$z = 25$	$1s^2 - 2s^2 - 2p^6 - 3s^2 - 3p^6 - 3d^5 - 4s^2$... 4,.... VIIB
$z = 34$	$1s^2 - 2s^2 - 2p^6 - 3s^2 - 3p^6 - 3d^{10} - 4s^2 - 4p^4$... 4,.... VIA

7.4. Biến thiên tuần hoàn một số tính chất của các nguyên tố

Sự lặp lại tuần hoàn cấu hình electron của nguyên tử theo chiều tăng của điện tích hạt nhân chính là nguyên nhân của sự lặp lại tuần hoàn các tính chất của nguyên tố.

7.4.1. Biến thiên tính chất trong một chu kỳ

Khi đi từ đầu đến cuối chu kỳ, điện tích hạt nhân tăng đồng thời bán kính lại giảm đi. Kết quả là làm tăng lực hút giữa hạt nhân và electron lớp ngoài cùng, có nghĩa là làm giảm tính khử và tăng tính oxy hoá.

Các khí hiếm có cấu hình bão hoà ($ns^2 np^6$) nên rất bền vững, không cho và cũng không thu thêm electron nên hầu như không tham gia vào phản ứng hoá học. Như vậy mỗi chu kỳ (trừ chu kỳ 1) được bắt đầu bằng một kim loại kiềm và kết thúc bằng một khí hiếm.

Tốc độ biến thiên tính chất của các nguyên tố ở các chu kỳ nhỏ rất nhanh. Trong khi đó ở các chu kỳ lớn chậm hơn nhiều, chu kỳ càng lớn tốc độ biến thiên càng chậm. Ví dụ ở chu kỳ 2 chỉ ba nguyên tố đầu (Li, Be, B) đã chuyển từ một kim loại mạnh (Li) sang một phi kim. Nhưng ở chu kỳ 4, từ K đầu chu kỳ đến Ga (qua 11 nguyên tố) vẫn là một kim loại.

BẢNG 1.4. BÁN KÍNH NGUYÊN TỬ CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ (Å)

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H 0,37							He 1,22
Li 1,52	Be 1,13	B 0,88	C 0,77	N 0,70	O 0,66	F 0,64	Ne 1,60
Na 1,86	Mg 1,60	Al 1,43	Si 1,17	P 1,70	S 1,04	Cl 0,99	Ar 1,91
K 2,31	Ca 1,97	Ga 1,22	Ge 1,22	As 1,21	Se 1,17	Br 1,14	Kr 2,01
Rb 2,44	Sr 2,15	In 1,62	Sn 1,40	Sb 1,41	Te 1,37	I 1,33	Xe 2,20
Cs 2,62	Ba 1,17	Tl 1,71	Pb 1,75	Bi 1,46	Po 1,40	At 1,40	Rn –
Fr 2,70	Ra 2,20						

7.4.2. Biến thiên tính chất trong một phân nhóm chính

Trong một phân nhóm chính, theo chiều từ trên xuống dưới, tính khử tăng dần và tính oxy hoá giảm dần. Đó là vì, đi từ trên xuống, bán kính nguyên tử



tăng dần (tăng số lớp electron), diện tích hạt nhân cũng tăng, nhưng bán kính tăng nhiều, ảnh hưởng lớn đến lực hút giữa hạt nhân và electron ngoài cùng.

7.4.3. Biến thiên tính chất trong một phân nhóm phụ

Tính chất hoá học của các nguyên tố giữa các phân nhóm chính rất khác nhau. Từ kim loại điển hình đến phi kim, khí hiếm. Còn các nguyên tố thuộc phân nhóm phụ dù cho có tính chất khác nhau cũng đều là kim loại. Điều đó cho thấy sự biến thiên tính chất ở các nguyên tố thuộc phân nhóm này (nguyên tố d và f) là rất chậm chạp.

Các nguyên tố d thuộc cùng một phân nhóm phụ có phân lớp d sát lớp ngoài cùng và lớp ngoài cùng giống nhau. Chúng chỉ khác nhau về bán kính nguyên tử và diện tích hạt nhân. Theo chiều từ trên xuống, diện tích hạt nhân tăng nhiều nhưng bán kính nguyên tử tăng không đáng kể, dẫn đến tăng lực hút của hạt nhân đối với electron ở lớp ngoài cùng. Do đó tính kim loại giảm.

Ví dụ:

Phân nhóm IB	Phân nhóm IIB
Cu	Zn
Ag	Cd
Au	Hg

Trong nhóm IB Cu là kim loại tương đối hoạt động nhưng Au là kim loại trơ.

Trong nhóm IIB cũng tương tự: Zn có tính khử mạnh, Hg có tính khử yếu, đứng sau H trong dãy hoạt động của kim loại.

BẢNG 1.5. CẤU HÌNH ELECTRON LỚP NGOÀI CÙNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM A

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H 1s ¹							He 1s ²
Li 2s ¹	Be 2s ²	B 2s ² 2p ¹	C 2s ² 2p ²	N 2s ² 2p ³	O 2s ² 2p ⁴	F 2s ² 2p ⁵	Ne 2s ² 2p ⁶
Na 3s ¹	Mg 3s ²	Al 3s ² 3p ¹	Si 3s ² 3p ²	P 3s ² 3p ³	S 3s ² 3p ⁴	Cl 3s ² 3p ⁵	Ar 3s ² 3p ⁶
K 4s ¹	Ca 4s ²	Ga 4s ² 4p ¹	Ge 4s ² 4p ²	As 4s ² 4p ³	Se 4s ² 4p ⁴	Br 4s ² 4p ⁵	Kr 4s ² 4p ⁶
Rb 5s ¹	Sr 5s ²	In 5s ² 5p ¹	Sn 5s ² 5p ²	Sb 5s ² 5p ³	Te 5s ² 5p ⁴	I 5s ² 5p ⁵	Xe 5s ² 5p ⁶
Cs 6s ¹	Ba 6s ²	Tl 6s ² 6p ¹	Pb 6s ² 6p ²	Bi 6s ² 6p ³	Po 6s ² 6p ⁴	At 6s ² 6p ⁵	Rn 6s ² 6p ⁶
Fr 7s ¹	Ra 7s ²						

**BẢNG 1.6. CẤU HÌNH ELECTRON LỚP NGOÀI VÀ SẮT NGOÀI
CỦA CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM B**

IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIIB		
Cu 3d ¹⁰ 4s ¹	Zn 3d ¹⁰ 4s ²	Sc 3d ¹ 4s ²	Ti 3d ² 4s ²	V 3d ³ 4s ²	Cr 3d ⁵ 4s ¹	Mn 3d ⁵ 4s ²	Fe 3d ⁶ 4s ²	Co 3d ⁷ 4s ²	Ni 3d ⁸ 4s ²
Ag 4d ¹⁰ 5s ¹	Cd 4d ¹⁰ 5s ²	Y 4d ¹ 5s ²	Zr 4d ² 5s ²	Nb 4d ⁴ 5s ¹	Mo 4d ⁵ 5s ¹	Tc 4d ⁵ 5s ¹	Ru 4d ⁷ 5s ¹	Rh 4d ⁸ 5s ¹	Pd 4d ¹⁰ 5s ⁰
Au 5d ¹⁰ 6s ¹	Hg 5d ¹⁰ 6s ²	La 5d ¹ 6s ²	Hf 5d ² 6s ²	Ta 5d ³ 6s ²	W 5d ⁴ 6s ²	Re 5d ⁵ 6s ²	Os 5d ⁶ 6s ²	Ir 5d ⁷ 6s ²	Pt 5d ⁹ 6s ¹
		Ac 6d ¹ 7s ²							

Chú ý: có một số bất thường ở các nguyên tố: Nb, Tc, W, Pd và Ru, Rh.

CÂU HỎI TỰ LƯỢNG GIÁ

- 1.1. Phát biểu hai định đề của Bohr. Hãy nêu những ưu điểm và hạn chế của thuyết Bohr về cấu tạo nguyên tử.
- 1.2. Nội dung và biểu thức của nguyên lý bất định Heisenberg. áp dụng biểu thức Heisenberg hãy tính Δx hoặc Δv trong các trường hợp sau và cho nhận xét:
Quả bóng bàn bay, biết $m = 10g$, $\Delta x = 0,01mm$.
Electron trong nguyên tử, biết $\Delta v = 10^6 m/s$.
- 1.3. Nội dung của thuyết sóng vật chất và hệ thức De broglie. Tính bước sóng λ của sóng liên kết với:
Chuyển động của một ô tô, khối lượng $m = 1tấn$, tốc độ $v = 100 km/h$.
Chuyển động của electron trong nguyên tử với tốc độ $v = 10^6 m/s$
Cho nhận xét.
- 1.4. Tại sao người ta nói phương trình Schrodinger là phương trình cơ bản của cơ học lượng tử? Hãy cho biết khái niệm về hàm sóng ψ và ý nghĩa vật lý của ψ^2 .
- 1.5. Viết phương trình Schrodinger đối với nguyên tử hydro. Giải thích các ký tự trong phương trình. Orbital nguyên tử là gì?
- 1.6. Viết biểu thức toán học của hàm sóng mô tả trạng thái cơ bản của electron trong nguyên tử hydro.
Từ hàm đó suy ra sự phân bố mật độ xác suất có mặt của electron như thế nào? Thế nào là mây electron?
- 1.7. Hãy viết những biểu thức tính năng lượng, momen động lượng, hình chiếu của momen động lượng (trên một phương xác định) của electron trong nguyên tử hydro và cho biết ý nghĩa của các số lượng tử.
- 1.8. Tính năng lượng mà nguyên tử hydro hấp thụ khi electron chuyển từ trạng thái có $n = 1$ lên trạng thái có $n = 2$.
- 1.9. Cho các hàm số có ký hiệu như sau: $\psi_{n,l,m}$; $R_{n,l}$; $Y_{l,m}$. Mỗi hàm này phụ thuộc vào những biến số nào? Ý nghĩa của mỗi hàm số này.

- 1.10.** Các orbital toàn phần của nguyên tử (ψ_{nlm}) được đặc trưng bằng 4 số lượng tử. Hãy cho biết các giá trị có thể có của các số lượng tử đó. Từ đó tính số phân lớp trong một lớp, số AO, số electron trong một phân lớp, trong một lớp.
- 1.11.** Hãy cho biết hình dạng của các đám mây electron $2s$; $2p_x$; $3d_{xz}$; $3d_{x^2-y^2}$ và chỉ rõ đặc điểm của các đám mây đó. Sự khác nhau giữa các đám mây $1s$ và $2s$; $2p_x$ và $2p_y$, $2p_z$.
- 1.12.** Cho các orbital nguyên tử: $1s$; $2s$; $2p_x$; $2p_y$; $2p_z$. Hãy viết các ký hiệu AO tương ứng với các số lượng tử $\psi_{n,l,m}$.
- 1.13.** Xét các AO sau đây trong nguyên tử hydro: $\psi_{1,0,0}$; $\psi_{2,1,1}$; $\psi_{3,2,0}$ (các orbital được đặc trưng bằng 3 số lượng tử n , l , m gọi là các orbital không gian). Hãy vẽ hình dạng các AO đó.
- 1.14.** Quy tắc Kleskovsky và giản đồ các phân mức năng lượng đối với nguyên tử nhiều electron. Giản đồ này có ý nghĩa như thế nào?
- 1.15.** Hãy cho biết nội dung của nguyên lý vững bền và ý nghĩa của nguyên lý này.
- 1.16.** Phát biểu nguyên lý Pauli và nêu ý nghĩa của nguyên lý này.
- 1.17.** Giải thích tại sao mỗi bộ 4 số lượng tử dưới đây không thể là bộ 4 số lượng tử của một electron trong một nguyên tử nào đó:

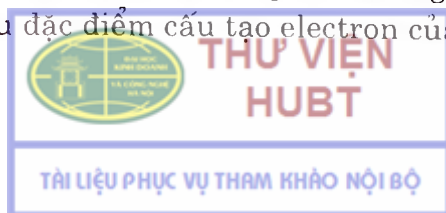
$$a) n = 3, l = +3, m_l = +1, m_s = +\frac{1}{2}$$

$$b) n = 3, l = -1, m_l = +2, m_s = +\frac{1}{2}$$

$$c) n = 2, l = +1, m_l = +2, m_s = -\frac{1}{2}$$

$$d) n = 4, l = +3, m_l = -4, m_s = -\frac{1}{2}$$

- 1.18.** Hãy lập bảng các giá trị 4 số lượng tử cho từng electron ở trạng thái bình thường của nguyên tử nitơ.
- 1.19.** Phát biểu quy tắc Hund và nêu ý nghĩa của quy tắc này.
- 1.20.** Viết cấu hình electron của các nguyên tố có số thứ tự $z = 28$; 36 ; 37 ; 42 ; 47 ; 53 ; 56 ; 80 . Hãy cho biết vị trí của nguyên tố trong BTH và tính chất hoá học đặc trưng.
- 1.21.** Giải thích vì sao
- O ($z = 8$) có hoá trị 2 còn S ($z = 16$) lại có các hoá trị 2, 4, 6.
 N ($z = 7$) có hoá trị 3 còn P ($z = 15$) lại có các hoá trị 3, 5
 F ($z = 9$) có hoá trị 1 còn Cl ($z = 17$) lại có các hoá trị 1, 3, 5, 7.
- 1.22.** Viết cấu hình electron của các ion: Cu^+ , Cu^{2+} ; Fe^{2+} , Fe^{3+} ; Mn^{2+} , Mn^{7+} .
- 1.23.** Viết cấu hình electron của Ar. Những cation, anion nào có cấu hình electron giống Ar?
- 1.24.** Trên cơ sở cấu trúc nguyên tử có thể phân các nguyên tố hoá học thành mấy loại (khối)? Hãy nêu đặc điểm cấu tạo electron của mỗi loại (khối).



- 1.25. Phát biểu định luật tuần hoàn các nguyên tố hoá học. Trình bày những nguyên tắc sắp xếp các nguyên tố trong BTH.
- 1.26. Nêu đặc điểm cấu hình electron của các nguyên tố nhóm IA và tính chất hoá học đặc trưng của chúng.
- 1.27. Nêu đặc điểm cấu hình electron của các nguyên tố nhóm VIIA và tính chất hoá học đặc trưng của chúng.
- 1.28. So sánh cấu hình electron của các nguyên tố nhóm IA và IB; IIA và IIB; IB và IIB.
- 1.29. Hãy giải thích sự biến thiên tuần hoàn tính chất của các nguyên tố theo chiều tăng điện tích hạt nhân (lấy chu kỳ 2 và chu kỳ 3 làm ví dụ).
- 1.30. Hãy so sánh sự biến thiên tính chất của các nguyên tố trong chu kỳ nhỏ và chu kỳ lớn (lấy chu kỳ 3 và chu kỳ 4 làm ví dụ).
- 1.31. Hãy so sánh và giải thích sự biến thiên tính chất của các nguyên tố trong một nhóm A và nhóm B (lấy nhóm IIA và IIB làm ví dụ).
- 1.32. Radi (Ra) $z = 88$ là nguyên tố kim loại kiềm thổ. Hãy cho biết nguyên tố kim loại kiềm thổ tiếp theo sẽ có số thứ tự bao nhiêu?
- 1.33. Sự nghiên cứu hiện nay hướng về điều chế các nguyên tố có số thứ tự 112 và 118. Hãy cho biết chúng thuộc loại nguyên tố gì (s, p, d,...)?

Bài 2

LIÊN KẾT HOÁ HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ

MỤC TIÊU

1. Định nghĩa và nêu được mối quan hệ giữa các đại lượng đặc trưng của liên kết.
2. Nêu được bản chất và cho ví dụ các thuyết cổ điển về liên kết.
3. Trình bày được những luận điểm cơ bản của thuyết liên kết hoá trị (VB).
4. Nêu được những đặc điểm của các kiểu lai hoá và biểu diễn được cấu trúc không gian của một số phân tử điển hình.
5. Trình bày được những luận điểm cơ bản của thuyết orbital phân tử (MO) và viết được cấu hình electron của một số phân tử và ion.

MỞ ĐẦU

- Trừ một số khí hiếm, các nguyên tử không tồn tại độc lập mà chúng thường liên kết với nhau tạo nên các phân tử. Vậy các phân tử được hình thành như thế nào? Bản chất của các liên kết là gì?
- Năm 1913 thuyết cấu tạo nguyên tử của Bohr ra đời thì chỉ ba năm sau (1916) đã xuất hiện những lý thuyết đầu tiên về liên kết.
- Năm 1926 các thuyết cơ học lượng tử mới về liên kết ra đời.

1. MỘT SỐ ĐẠI LƯỢNG CÓ LIÊN QUAN ĐẾN LIÊN KẾT

1.1. Độ âm điện của nguyên tố χ

Độ âm điện là đại lượng cho biết khả năng nguyên tử của một nguyên tố hút electron liên kết về phía nó. χ càng lớn thì nguyên tử càng dễ thu electron

$$\chi_A = \frac{I_A + E_A}{2}$$

I_A : Năng lượng ion hoá (còn gọi là thế ion hoá) đó là năng lượng cần để tách một electron ra khỏi nguyên tử A. I càng lớn thì nguyên tử càng khó nhường electron.

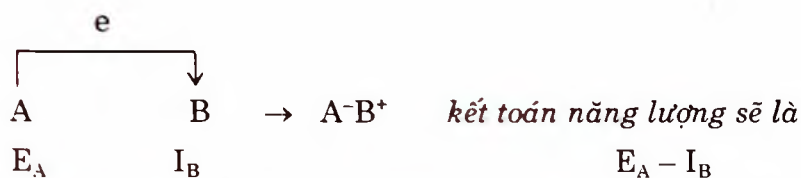
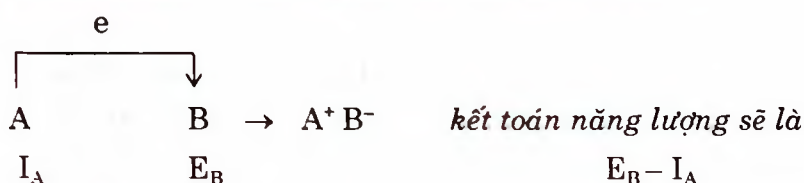
E_A : Ái lực electron, đó là năng lượng toả ra khi nguyên tử A nhận được một electron. E càng lớn thì nguyên tử càng dễ thu electron.

Người ta còn phân biệt: thế ion hoá thứ nhất, thứ hai hay ái lực electron thứ nhất, thứ hai tương ứng với việc tách (hay nhận) electron thứ nhất, thứ hai. I và E thường được tính bằng đơn vị eV.

Trong phản ứng: $A + B \rightarrow AB$

Nếu $\chi_B > \chi_A$ thì electron liên kết sẽ lệch hoặc di chuyển về phía nguyên tử B.

Để hình thành liên kết giữa A và B có hai khả năng:



Khả năng xảy ra là khả năng nào toả ra năng lượng lớn hơn

Khả năng thứ nhất xảy ra nếu $E_B - I_A > E_A - I_B$

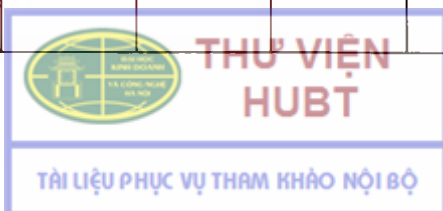
Từ đó $E_B + I_B > E_A + I_A$

Tức là $\chi_B > \chi_A$

Người ta quy ước lấy độ âm điện của Li là 1 thì các nguyên tố khác sẽ có độ âm điện tương đối như sau theo thang độ âm điện của Pauling.

BẢNG 2.1. ĐỘ ÂM ĐIỆN CỦA NGUYÊN TỬ MỘT SỐ NGUYÊN TỐ

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
H 2,1						
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra 0,9					



Nhận xét:

- Trong một chu kỳ, từ trái sang phải độ âm điện của các nguyên tố tăng dần.
- Trong một nhóm A, từ trên xuống dưới độ âm điện giảm dần.
- Các nguyên tố kim loại kiềm có $\chi < 1$, Fr có χ nhỏ nhất.
- Các nguyên tố phi kim có $\chi > 2$, F có χ lớn nhất.

1.2. Năng lượng liên kết

Năng lượng của một liên kết là năng lượng cần thiết để phá vỡ mỗi liên kết đó và tạo ra các nguyên tử ở thể khí. Năng lượng liên kết thường ký hiệu E và tính bằng kcal cho một mol liên kết.

Ví dụ: năng lượng của liên kết H – H trong phân tử H_2 ; $E_{H-H} = 104$ kcal/mol.

Năng lượng liên kết càng lớn thì liên kết càng bền.

Đối với các phân tử có số liên kết giống nhau nhiều hơn 2 người ta dùng đại lượng năng lượng trung bình của liên kết.

Ví dụ:

Trong phân tử H_2O có 2 liên kết O – H

E_{O-H} thứ nhất bằng 118 kcal/mol

E_{O-H} thứ hai bằng 102 kcal/mol. Vì vậy E_{O-H} trung bình bằng 110 kcal/mol.

Tương tự như vậy, giá trị E_{C-H} trong CH_4 là trung bình cộng năng lượng của 4 liên kết C–H.

1.3. Độ dài liên kết

Độ dài liên kết là khoảng cách giữa hai nhân nguyên tử khi đã hình thành liên kết. Độ dài liên kết thường ký hiệu r_0 và được tính bằng Å ($1\text{Å} = 10^{-8}\text{cm}$).

Độ dài liên kết càng nhỏ thì liên kết càng bền vững.

BẢNG 2.2. ĐỘ DÀI LIÊN KẾT VÀ NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT CỦA MỘT SỐ LIÊN KẾT

Liên kết	Phân tử	r_0 (Å)	E (kcal/mol)
C – Cl	$CHCl_3$	1,77	75,8
C – F	CH_3F	1,38	116,3
C – C	C_nH_{2n+2}	1,54	79,3
C = C	C_nH_{2n}	1,34	140,5
C \equiv C	C_nH_{2n-2}	1,20	196,7
H – H	H_2	0,74	104,0
O = O	O_2	1,21	118,2
O – H	H_2O	0,96	109,4
S – H	H_2S	1,35	96,8
N – H	NH_3	1,01	92,0

Nhận xét:

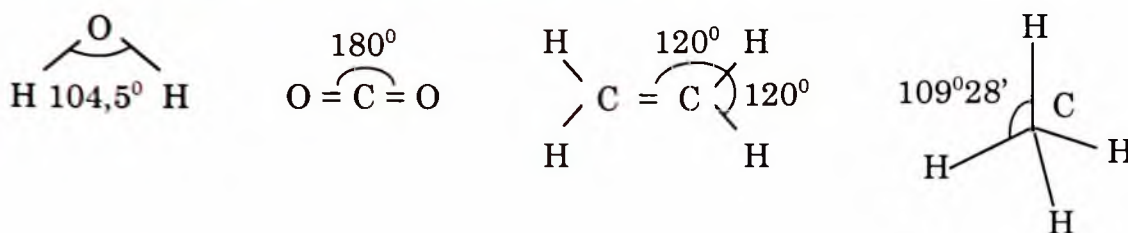
– Ở các liên kết cùng loại (ví dụ Cl – C và F – C; O – H và S – H) khi E càng lớn thì r_0 càng nhỏ.

1.4. Độ bội của liên kết

Số liên kết được hình thành giữa hai nguyên tử cho trước được gọi là độ bội của liên kết. Ví dụ độ bội của liên kết giữa các nguyên tử C trong ethan, ethylen, acetylen lần lượt là 1, 2, 3. Độ bội của liên kết càng lớn thì liên kết càng bền, năng lượng liên kết càng lớn và độ dài liên kết càng nhỏ (bảng 2.2).

1.5. Góc liên kết (góc hoá trị)

Góc tạo bởi hai môi liên kết giữa một nguyên tử với hai nguyên tử khác.



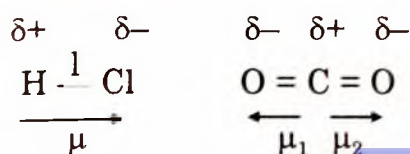
Trong các góc liên kết thì góc $109^\circ 28'$ (góc tứ diện) như ở phân tử CH_4 là góc bền vững nhất. Vì vậy trong quá trình hình thành phân tử, các nguyên tử có xu hướng tạo được các góc liên kết gần với góc $109^\circ 28'$.

Những hợp chất có góc liên kết 60° hay 90° như cyclopropan, cyclobutan thường không bền, dễ bị vỡ vòng, còn cyclohexan thường tồn tại ở hai dạng: dạng thuyền và dạng ghế là dạng có các góc liên kết gần với góc $109^\circ 28'$ hơn.



1.6. Độ phân cực của liên kết. Momen lưỡng cực

Trong những liên kết giữa hai nguyên tử khác nhau, do có sự chênh lệch về độ âm điện, electron liên kết bị lệch về phía nguyên tử có độ điện âm lớn hơn, tạo ra ở đây một điện tích âm nào đó với một tỷ lệ % điện tích nguyên tố (thường ký hiệu δ) còn ở nguyên tử kia mang một điện tích dương. Khi đó người ta nói liên kết bị phân cực.



Độ phân cực của liên kết được đánh giá qua momen lưỡng cực μ (muy). Momen lưỡng cực là một đại lượng vectơ và có giá trị:

$$\mu = q \cdot l$$

với

$$q = \delta e \text{ (e là điện tích nguyên tố và } \delta \text{ là tỷ lệ \% , } \delta < 1)$$

q : điện tích của mỗi cực (culong)

l : độ dài liên kết (mét).

$\vec{\mu}$: đại lượng vectơ, hướng từ nguyên tử có χ nhỏ sang nguyên tử có χ lớn

$\vec{\mu}$ được tính bằng culong.mét (C.m thuộc hệ đơn vị SI). Người ta còn hay sử dụng một đơn vị khác gọi là Đơ bai (D). $1D = 3,3 \cdot 10^{-30}$ Cm.

Trong thực tế momen lưỡng cực và độ dài liên kết được xác định bằng thực nghiệm. Từ đó có thể tính được giá trị điện tích q của cực và phần trăm điện tích δ .

Vi dụ:

Liên kết H-Cl có giá trị $\mu = 1,07$ D hay $3,56 \cdot 10^{-30}$ Cm và độ dài liên kết $l = 1,28$ Å hay $1,28 \cdot 10^{-10}$ m. Từ đó tính được q và δ :

$$q = \frac{3,56 \cdot 10^{-30}}{1,28 \cdot 10^{-10}} \text{ culong}$$

$$\delta = \frac{3,56 \cdot 10^{-30}}{1,28 \cdot 10^{-10} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = 0,17$$

Đại lượng δ còn được gọi là độ ion (% liên kết ion) của liên kết cộng H-Cl.

Trong một phân tử độ phân cực của một liên kết còn phụ thuộc vào sự phân cực của các liên kết khác.

Vi dụ:



Liên kết H- O trong HNO_3 bị phân cực mạnh hơn so với HNO_2 đó là do ảnh hưởng của liên kết N- O thứ ba trong phân tử này.

BẢNG 2.3. GIÁ TRỊ MÔMEN LƯƠNG CỰC CỦA MỘT SỐ LIÊN KẾT

Liên kết	H - F	H - Cl	H - Br	H - I	N = O	C = O
μ (D)	1,91	1,07	0,79	0,38	0,16	0,11

2. NHỮNG THUYẾT KINH ĐIỂN VỀ LIÊN KẾT

Năm 1913 thuyết cấu tạo nguyên tử của Bohr ra đời thì ba năm sau (1916) đã xuất hiện những thuyết đầu tiên về liên kết hoá học. Đó là thuyết liên kết cộng hoá trị và liên kết ion.

Những thuyết kinh điển này đều dựa trên quy tắc bát tử (octet). Xuất phát từ nhận xét sau đây:

– Tất cả các khí hiếm (trừ Heli) đều có 8 electron ở lớp ngoài cùng.

– Chúng rất ít hoạt động hoá học: không liên kết với nhau và hầu như không liên kết với những nguyên tử khác để tạo thành phân tử, tồn tại trong tự nhiên dưới dạng nguyên tử tự do.

Vì vậy, cấu trúc 8 electron lớp ngoài cùng là một cấu trúc đặc biệt bền vững. Do đó khi hình thành phân tử, các nguyên tử có xu hướng liên kết với nhau để đạt được cấu trúc electron bền vững của các khí hiếm với 8 (hoặc 2 đối với heli) electron ở lớp ngoài cùng.

2.1. Liên kết ion. Kossen (Côt xen – Đức) 1916

Liên kết ion được hình thành giữa những nguyên tử của hai nguyên tố có sự chênh lệch nhiều về độ âm điện (thường $\Delta\chi \geq 2$).

Nguyên tử của nguyên tố có χ nhỏ nhường hẳn 1, 2 hay 3 electron cho nguyên tử của nguyên tố có χ lớn khi đó tạo thành các ion dương và nguyên tử nhận electron tạo thành các ion âm có cấu trúc electron giống khí hiếm. Các ion dương và ion âm hút nhau tạo thành phân tử.

Vi dụ:



Như vậy bản chất của liên kết ion là lực hút tĩnh điện giữa các ion trái dấu.

Trong liên kết ion, hoá trị của nguyên tố bằng số điện tích của ion với dấu tương ứng. Trong ví dụ trên Na có hoá trị +1, Cl có hoá trị -1.

Liên kết ion là liên kết bền, năng lượng liên kết khá lớn ($\approx 100\text{Kcal/mol}$)

Lực hút tĩnh điện giữa các ion không định hướng, một ion dương có tác dụng hút nhiều ion âm và ngược lại vì vậy người ta nói liên kết ion không có định hướng và không bão hoà. Những hợp chất ion thường ở dạng tinh thể bền vững.

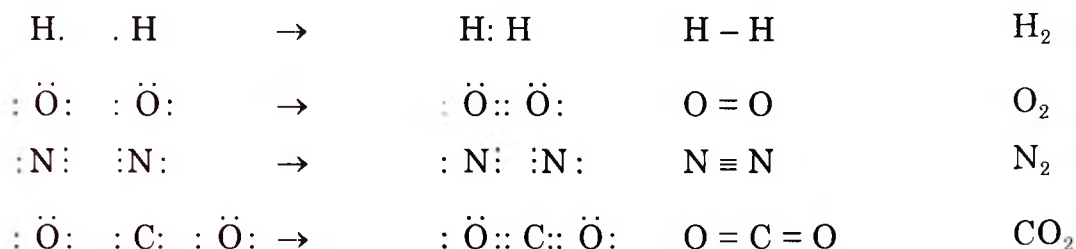
2.2. Liên kết cộng hoá trị Lewis (Liuyt – Mĩ) 1916

Thuyết liên kết ion không giải thích được sự hình thành phân tử ví dụ H_2 , O_2 ($\Delta\chi = 0$) hay HCl , H_2O ($\Delta\chi$ nhỏ).

Liên kết cộng hoá trị được hình thành giữa các nguyên tử của cùng một nguyên tố ($\Delta\chi = 0$) hay giữa nguyên tử của các nguyên tố có sự chênh lệch nhỏ về độ âm điện (thường $\Delta\chi < 2$).

Trong liên kết cộng hoá trị, các nguyên tử bỏ ra 1, 2, 3 hay 4 electron dùng chung để mỗi nguyên tử đạt được cấu trúc 8 electron (hoặc 2e trong trường hợp hydro).

Vi dụ:



Các electron góp chung được gọi là các electron liên kết, một cặp electron góp chung tạo ra một liên kết và cũng được biểu diễn bằng một gạch.

Trong hợp chất cộng hoá trị, hoá trị của nguyên tố bằng số liên kết hình thành giữa một nguyên tử của nguyên tố đó với các nguyên tử khác hoặc bằng số electron mà nguyên tử đưa ra góp chung.

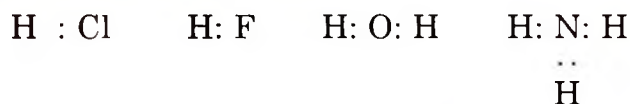
Vi dụ:

Trong phân tử CO_2 hoá trị của O là 2 của C là 4, trong phân tử NH_3 hoá trị của N là 3 của H là 1.

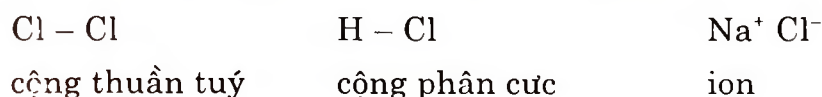
Người ta phân biệt hai loại liên kết cộng hoá trị:

– Liên kết cộng hoá trị không phân cực hay liên kết cộng hoá trị thuần tuý. Ví dụ liên kết trong các phân tử H_2 , O_2 , N_2 ... ($\Delta\chi = 0$), liên kết C – H trong các hợp chất hữu cơ. Trong đó cặp electron liên kết phân bố đều giữa hai nguyên tử.

– Liên kết cộng hoá trị phân cực. Ví dụ liên kết trong phân tử HCl, HF liên kết O– H trong phân tử H_2O , N– H trong NH_3 ... Trong đó cặp electron liên kết bị lệch về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn.



Như vậy mức độ phân cực của liên kết phụ thuộc vào $\Delta\chi$ mà $\Delta\chi$ có thể biến thiên từ 0 đến 3,2. Do đó có thể coi liên kết cộng hoá trị thuần tuý và liên kết ion là hai trường hợp giới hạn của liên kết cộng hoá trị phân cực. Dựa vào $\Delta\chi$ có thể đánh giá gần đúng mức độ ion của một liên kết giữa hai nguyên tố.



BẢNG 2.4. PHẦN TRĂM ĐẶC TÍNH CỦA CÁC LIÊN KẾT

$\Delta\chi$	0	0,5	1,0	1,5	1,7	1,8	2,0	2,5	3,0	3,2
Đặc tính liên kết ion %	0	6	22	43	50	55	63	79	89	92
Đặc tính liên kết cộng ht %	100	94	78	47	50	45	37	21	11	8

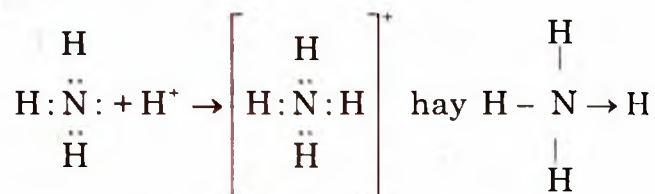
Qua bảng trên ta nhận thấy khi $\Delta\chi = 0$ liên kết mang 100% đặc tính cộng (liên kết cộng thuần túy), trong khi đó không có liên kết hoá học nào mang 100% đặc tính ion.

Liên kết cộng tương đối bền. Năng lượng liên kết cỡ hàng chục Kcal/mol.

2.3. Liên kết cho nhận

Liên kết cho nhận còn gọi là liên kết phối có thể xem là một dạng đặc biệt của liên kết cộng. Trong liên kết này cặp electron dùng chung chỉ do một nguyên tử đưa ra gọi là chất cho, còn nguyên tử kia có một orbital trống gọi là chất nhận.

Vi dụ:



Như vậy điều kiện để hình thành liên kết cho nhận là chất cho phải có ít nhất một đôi electron chưa liên kết và chất nhận phải có orbital trống.

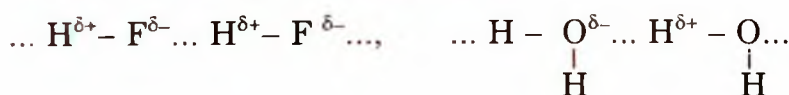
Người ta thường dùng dấu mũi tên để chỉ liên kết cho nhận. Tuy nhiên trong thực tế các liên kết này hoàn toàn giống liên kết cộng hoá trị thông thường.

2.4. Liên kết hydro

Liên kết hydro được hình thành ở những hợp chất trong đó hydro liên kết với nguyên tử của nguyên tố khác có độ âm điện lớn và bán kính nhỏ như N, O, F. Các liên kết này bị phân cực và trên nguyên tử H có một phần điện tích dương. Trong khi đó các nguyên tử N, O, F mang một phần điện âm và do đó ngoài liên kết cộng hoá trị nó còn có thể tương tác với các nguyên tử H của phân tử bên cạnh hình thành một liên kết yếu gọi là liên kết hydro. Các liên kết này thường được biểu diễn bằng những dấu chấm.

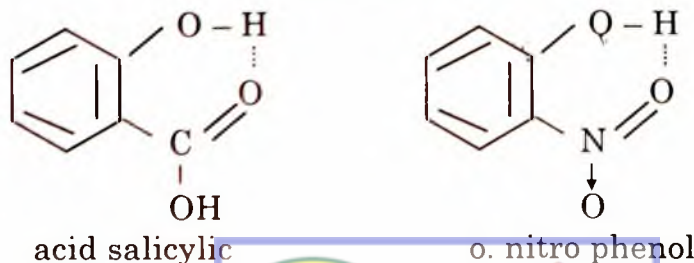
Vi dụ:

Liên kết hydro giữa các phân tử.



Vi dụ:

Liên kết hydro nội phân tử: liên kết hình thành trong cùng một phân tử.



Liên kết hydro là liên kết yếu, năng lượng liên kết nhỏ và độ dài liên kết lớn. Tuy nhiên nó có ảnh hưởng nhiều đến tính chất vật lý và hoá học của phân tử.

Ví dụ:

- H₂O có nhiệt độ sôi cao hơn nhiều so với phân tử tương tự với nó H₂S.
- Các phân tử hữu cơ mang nhóm O – H có nhiệt độ sôi cao hơn các đồng phân của chúng không chứa liên kết này: alcol so với ether; acid so với ester...
- Alcol tan vô hạn trong nước là do tạo được liên kết hydro với nước.
- Liên kết hydro tạo ra giữa các nhóm – C = O và – NH của amin acid trong các chuỗi polypeptid đã duy trì được cấu trúc không gian của phân tử protein.
- Liên kết hydro giữa các cặp base bổ sung (A::: T và G::: X) trong các phân tử ADN làm cho ADN đóng vai trò mã di truyền.

Tóm lại khi dựa trên thuyết cấu tạo nguyên tử của Bohr và quy tắc bát tử, các thuyết kinh điển về liên kết đã cho phép mô tả và phân loại một cách đơn giản liên kết hoá học, từ đó giải thích được một số tính chất của phân tử. Tuy nhiên các thuyết này có một số hạn chế sau đây:

- Nhiều hợp chất hay ion không đạt được cấu trúc 8 electron ở lớp ngoài nhưng vẫn tồn tại một cách bền vững, ví dụ: NO, NO₂, BH₃, Fe²⁺...
- Chưa nói được bản chất của lực liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử là gì.
- Không cho biết cấu trúc không gian của các phân tử.
- Không giải thích được một số trường hợp, ví dụ như tại sao độ dài các liên kết của phân tử benzen lại bằng nhau trong khi nó được biểu diễn bằng các liên kết đôi và đơn xen kẽ nhau.

Phân tử là những hệ hạt vi mô, vì vậy lý thuyết về liên kết và cấu tạo phân tử phải được xây dựng trên cơ sở của cơ học lượng tử (CHLT).

Năm 1927 ra đời hai thuyết CHLT về liên kết bổ sung cho nhau nhưng sử dụng những phương pháp tính gần đúng khác nhau.

3. THUYẾT LIÊN KẾT HOÁ TRỊ

(viết tắt là VB – valence bond) hay còn gọi là thuyết cặp electron liên kết do Heiler, London (Haile, London – Đức) đề xướng năm 1927, tiếp theo là Pauling, Sletier (Polinh, Slâyơ – Mĩ) phát triển.

3.1. Sự hình thành liên kết trong phân tử H₂

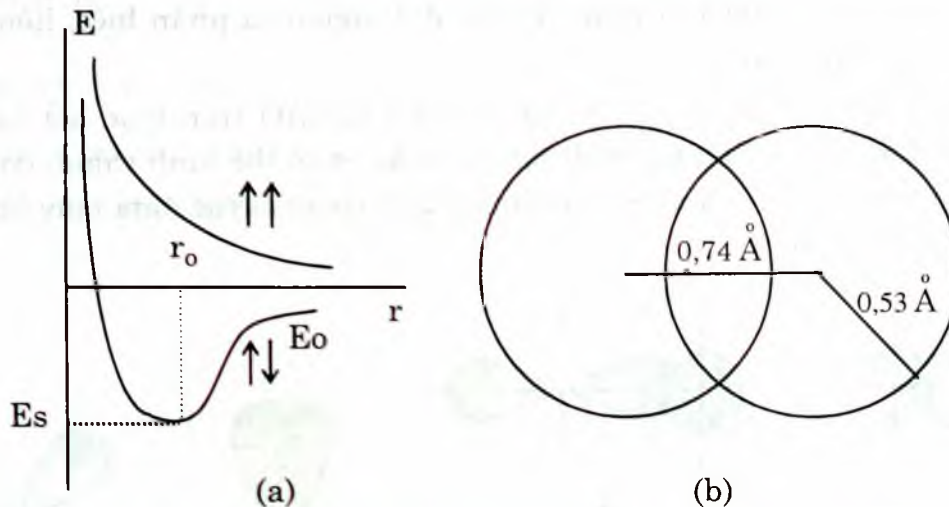
Thuyết VB được đề ra dựa trên cơ sở nghiên cứu sự hình thành liên kết trong phân tử H₂.

Luận điểm chủ yếu của thuyết này là khi tạo liên kết hoá học các nguyên tử vẫn giữ nguyên cấu trúc mà chỉ tương tác với nhau theo từng cặp electron.

Mỗi nguyên tử H có một electron ở trạng thái cơ bản 1s. Khi hai nguyên tử H tiến lại gần nhau sẽ có hai khả năng xảy ra:



- Nếu hai electron có số lượng tử spin cùng dấu, khi khoảng cách r giảm năng lượng của hệ tăng liên tục, đó là trạng thái không bền, không tạo ra liên kết hoá học.
- Nếu hai electron có số lượng tử spin ngược dấu nhau, năng lượng của hệ giảm dần, và tại khoảng cách $r_0 = 0,74\text{Å}$ có giá trị cực tiểu tương ứng với năng lượng $E_S < E_0$ khi đó hệ ở trạng thái bền vững, trạng thái hình thành liên kết (hình 2.1a).



Hình 2.1a, b. Trạng thái năng lượng của hệ 2 nguyên tử H (a) và sự hình thành phân tử H_2

Nếu lưu ý rằng mỗi orbital s (đám mây s) có bán kính $0,53\text{Å}$ thì khi tiếp xúc nhau khoảng cách giữa hai hạt nhân phải là $1,06\text{Å}$. Trong khi đó khoảng cách khi hình thành liên kết chỉ còn $0,74\text{Å}$. Điều đó chứng tỏ khi hình thành liên kết, hai orbital s đã xen phủ vào nhau, làm tăng xác suất có mặt electron ở vùng giữa hai hạt nhân, mật độ điện tích âm tăng lên gây ra sự hút hai hạt nhân và liên kết chúng với nhau. (Hình 2.1b)

Như vậy lực liên kết hoá học cũng có bản chất tĩnh điện.

3.2. Những luận điểm cơ bản của thuyết VB

Từ nghiên cứu của Heiler và London về phân tử H_2 , Pauling và Sletier đã phát triển thành thuyết liên kết hoá trị.

- Liên kết cộng hoá trị được hình thành do sự ghép đôi hai electron độc thân có spin ngược dấu của hai nguyên tử liên kết, khi đó có sự xen phủ hai AO.

- Mức độ xen phủ của các AO càng lớn thì liên kết càng bền, liên kết được thực hiện theo phương tại đó sự xen phủ là lớn nhất.

Trong thuyết VB hoá trị của nguyên tố bằng số e độc thân của nguyên tử ở trạng thái cơ bản hay trạng thái kích thích.

Ví dụ:

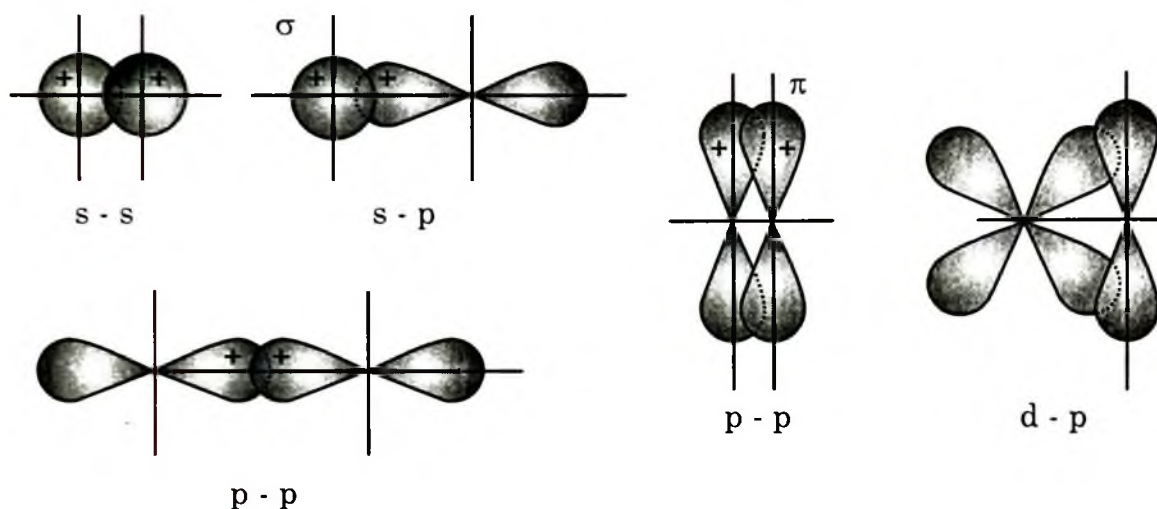
C	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	hoá trị 2
C^*	\uparrow	$\uparrow\uparrow\uparrow$	hoá trị 4
N	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	hoá trị 3

Hoá trị cực đại của một nguyên tố bằng tổng số AO hoá trị (AO lớp ngoài cùng). Ví dụ các nguyên tố thuộc chu kỳ 2 có 4 AO lớp ngoài cùng $2s$ và $2p^3$ nên có thể có tối đa hoá trị 4 \uparrow $\uparrow\uparrow\uparrow$

3.3. Sự định hướng liên kết. Liên kết σ (xích ma) và liên kết π (pi)

Tuỳ theo cách thức xen phủ của các AO, người ta phân biệt: liên kết σ , liên kết π , liên kết δ (đenta).

– Liên kết hoá học tạo ra do sự xen phủ các AO trên trục nối hai nhân của nguyên tử được gọi là liên kết xích ma. Liên kết σ có thể hình thành do sự xen phủ các đám mây $s - s$, $s - p$ hay $p - p$ (hình 2.2) hoặc giữa các đám mây lai hoá $L - L$; $L - s$; $L - p$ (xem phần 4.6)



Hình 2.2. Sự xen phủ các orbital khi hình thành các liên kết σ và π

Như vậy khi tạo ra liên kết σ thì đạt được sự xen phủ lớn nhất vì vậy liên kết xích ma là liên kết bền. Nếu giữa hai nguyên tử chỉ có một liên kết thì liên kết đó luôn luôn là liên kết σ .

– Liên kết hoá học tạo ra do sự xen phủ các AO ở hai bên của trục nối hai nhân nguyên tử được gọi là liên kết pi. Liên kết π có thể hình thành do sự xen phủ các đám mây $p - p$, $p - d$ hay $d - d$ (hình 2.2).

So với liên kết π thì liên kết σ bền hơn vì mức độ xen phủ lớn hơn và vùng xen phủ nằm trên trục nối hai nhân nguyên tử.

Khi giữa hai nguyên tử có từ hai liên kết trở lên thì chỉ có một liên kết σ còn lại là các liên kết π .

Ví dụ:

Trong phân tử H_2 có 1 liên kết σ do sự xen phủ 2AO s.

Phân tử Cl_2 có 1 liên kết σ do sự xen phủ 2 AO p.

Phân tử O_2 có 1 liên kết σ do sự xen phủ $2AO p_x-p_x$ và 1 liên kết π do sự xen phủ $2AO p_y-p_y$ của 2 nguyên tử oxy.

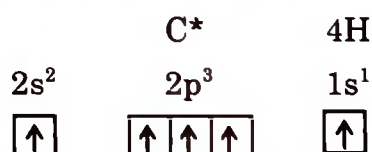
Tương tự phân tử N_2 có 1 liên kết σ và 2 liên kết π .

Trong các trường hợp trên liên kết hình thành do sự xen phủ các AO thuần khiết s-s hay p-p.

4. SỰ LAI HOÁ CÁC AO TRONG LIÊN KẾT

+ Khái niệm lai hoá được Pauling đưa ra trong khuôn khổ thuyết VB.

Ta hãy xét sự hình thành phân tử CH_4



Nếu khi hình thành phân tử CH_4 nguyên tử C^* sử dụng 4 AO (1 mây s và 3 mây p) xen phủ với 4 mây s của 4 nguyên tử H (một liên kết hình thành do sự xen phủ s-s và 3 liên kết do sự xen phủ p-s). Như vậy lẽ ra các liên kết phải khác nhau (ví dụ độ bền, góc liên kết...) nhưng trong thực tế chúng lại hoàn toàn giống nhau. Điều này được Pauling giải thích bằng sự lai hoá các AO.

Khi liên kết các nguyên tử có thể không sử dụng các orbital (các đám mây) s, p, d thuần mà chúng có thể trộn lẫn (hay còn gọi là tổ hợp) với nhau để tạo thành những orbital mới hoàn toàn giống nhau (gọi là các AO lai hay các đám mây lai L).

Như vậy:

Lai hoá là sự tổ hợp các AO khác loại để tạo ra các AO hoàn toàn giống nhau về hình dạng, kích thích và năng lượng nhưng có hướng khác nhau.

Khi có n AO tham gia lai hoá sẽ tạo ra n AO lai hoá. Để có sự lai hoá, các AO phải có năng lượng khác nhau không lớn. Ví dụ: $2s - 2p$; $3s-3p-3d...$

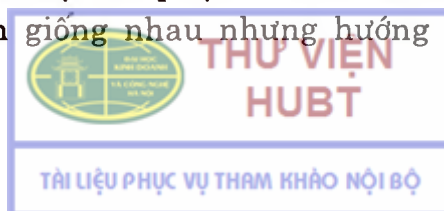
Các đám mây lai bị dịch chuyển so với hạt nhân nguyên tử, một đầu phình to ra (dấu +) và do vậy nó sẽ xen phủ hoàn toàn hơn với các đám mây tương tác, tạo được các liên kết hoá học bền vững



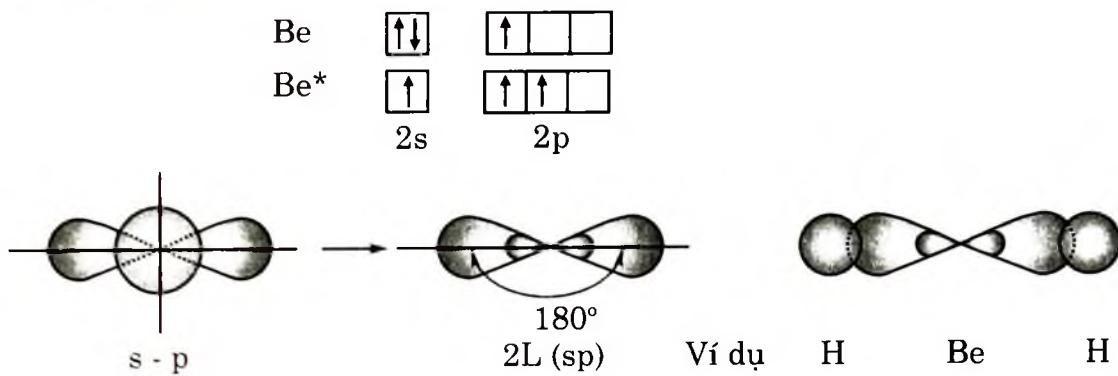
+ Dưới đây là một số kiểu lai hoá và những đặc điểm của các AO lai:

4.1. Lai hoá sp

Sự tổ hợp một AO s với một AO p tạo ra 2 AO lai hoá có hình dạng, kích thước và năng lượng hoàn toàn giống nhau nhưng hướng theo 2 hướng trong không



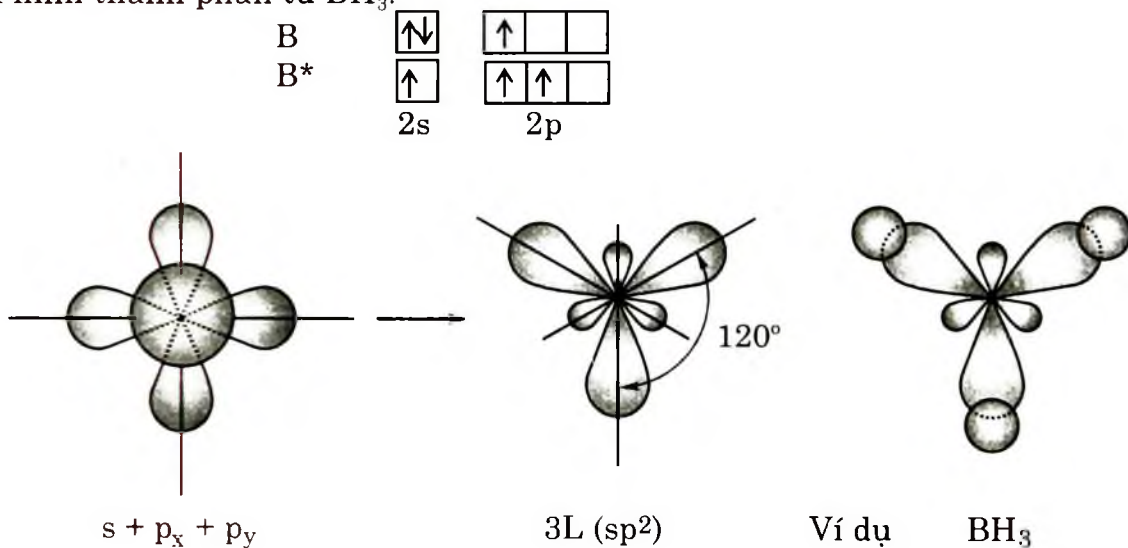
gian, trục của 2AO này tạo ra góc 180° . Ví dụ sự lai hoá các AO trong nguyên tử Be khi hình thành phân tử BeH_2



Hình 2.3. Lai hoá sp và sự tạo thành phân tử BeH_2

4.2. Lai hoá sp^2

Sự tổ hợp một AO s với hai AO p tạo ra 3 AO lai hoá có hình dạng, kích thước và năng lượng hoàn toàn giống nhau nhưng hướng theo 3 đỉnh của một tam giác đều, trục của 3AO này tạo ra góc 120° . Ví dụ sự lai hoá các AO trong nguyên tử B khi hình thành phân tử BH_3 .

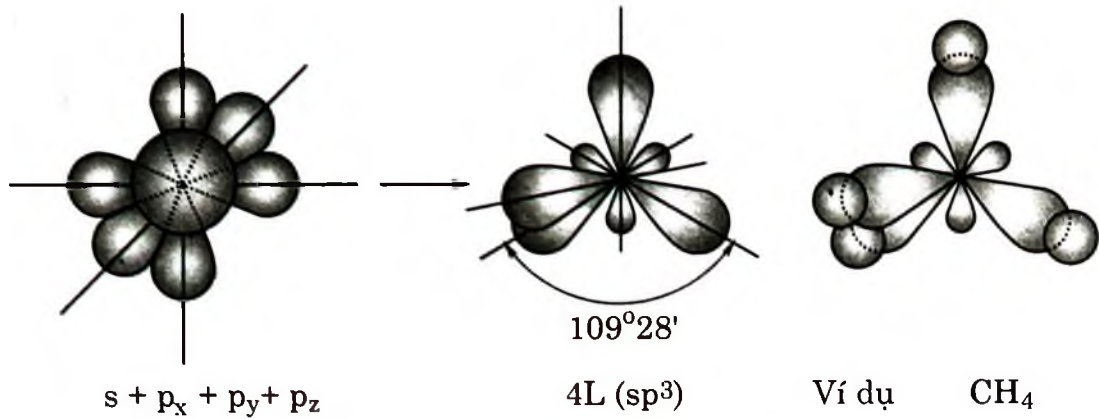


Hình 2.4. Lai hoá sp^2 và sự tạo thành phân tử BH_3

4.3. Lai hoá sp^3

Sự tổ hợp một AO s với ba AO p tạo ra 4 AO lai hoá có hình dạng, kích thước và năng lượng hoàn toàn giống nhau nhưng hướng theo 4 đỉnh của một tứ diện đều, trục của các AO này tạo ra góc $109^\circ 28'$. Ví dụ, sự lai hoá các AO trong nguyên tử C khi hình thành phân tử CH_4 .





Hình 2.5. Lai hoá sp^3 và sự tạo thành phân tử CH_4

Ngoài các kiểu lai hoá trên, các nguyên tố từ chu kỳ 3 trở đi, còn có orbital d cũng có thể tham gia lai hoá như dsp^2 ; dsp^3 ; d^2sp^3 lần lượt tạo ra 4, 5, 6 đám mây lai hoá sẽ được nói đến ở phần 3.7.

Để xác định kiểu lai hoá, người ta thường sử dụng quy tắc sau đây:

Số lượng orbital lai hoá của một nguyên tử trong phân tử bằng tổng số liên kết xích ma mà nó tạo với các nguyên tử xung quanh và số cặp electron hoá trị chưa tham gia liên kết. Ví dụ:

CH_4	C có lai hoá sp^3	(4+0)
C_2H_2	C	sp (2+0)
NH_3	N có lai hoá sp^3	(3+1)
H_2O	O	sp^3 (2+2)
SO_2	S.....	sp^2 (2+1)

4.4. Hình học phân tử của một số hợp chất

H_3C-CH_3
ethan



Hình 2.6. Sơ đồ xen phủ các orbital và hình học phân tử của ethan

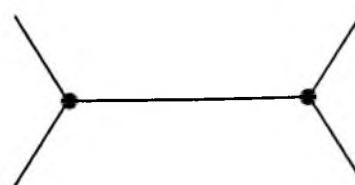
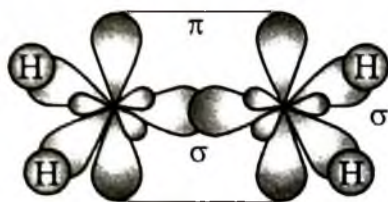
Mỗi C có lai hoá sp^3 tạo ra 4 orbital lai hoá.

Một orbital lai hoá tạo ra liên kết σ giữa 2 nguyên tử C. Các orbital lai hoá còn lại tạo ra 3 liên kết σ với H. Phân tử có 7 liên kết σ .

Phân tử có dạng hình học 2 chóp tứ diện (hình 2.6)



$H_2C=CH_2$
ethylen



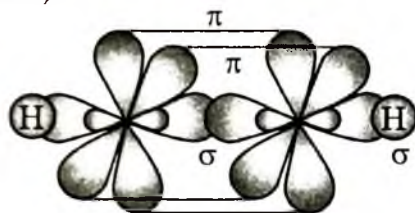
Hình 2.7. Sơ đồ xen phủ các orbital và hình học phân tử của ethylen

Mỗi nguyên tử C có lai hoá sp^2 tạo ra 3 orbital lai.

Một orbital lai hoá tạo liên kết σ giữa 2 C và 2 liên kết σ giữa C và H.

AO p thuần xen phủ bên tạo 1 liên kết π . Phân tử có dạng hình học 2 đỉnh tam giác (hình 2.7).

$HC\equiv CH$
acetylen



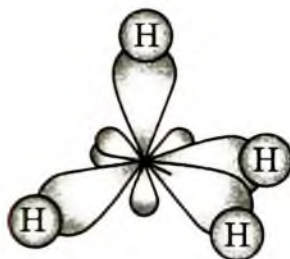
Hình 2.8. Sơ đồ xen phủ các orbital và hình học phân tử của acetylen

Mỗi nguyên tử C có lai hoá sp .

2 orbital lai hoá tạo 1 liên kết σ giữa 2C và 2 liên kết σ giữa C và H.

4 AO p thuần xen phủ bên từng đôi một tạo 2 liên kết π . Phân tử có dạng hình học thẳng (hình 2.8).

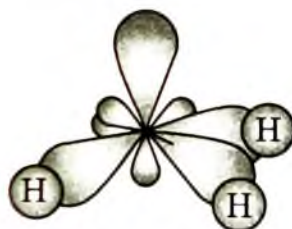
CH_4
methan



Hình 2.9. Sơ đồ xen phủ các orbital và hình học phân tử của methan

C có lai hoá sp^3 . 4 orbital lai hoá xen phủ với 4 AO s của H tạo 4 liên kết σ . Hình học phân tử có dạng tứ diện đều. Góc liên kết $109^{\circ}28'$.

NH_3
amoniac



Hình 2.10. Sơ đồ xen phủ các orbital và hình học phân tử của amoniac

N có lai hoá sp^3 . 3 orbital lai hoá xen phủ với 3AO s của H tạo 3 liên kết σ . Hình học phân tử có dạng chóp. Góc liên kết là $107^{\circ}18'$.

H₂O



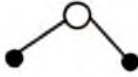


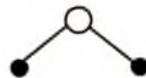

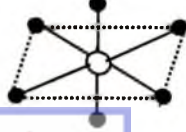
Nước



Hình 2.11. Sơ đồ xen phủ các orbital và hình học phân tử của nước

O có lai hoá sp^3 . 2 orbital lai hoá xen phủ với 2AO s của H tạo 2 liên kết σ . Hình học phân tử có dạng góc. Góc liên kết là $104^{\circ}30'$.

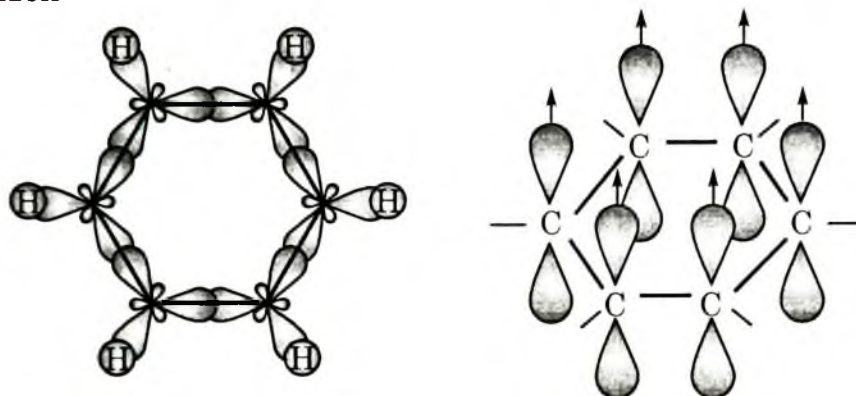
BẢNG 2.5. KIỂU LAI HOÁ CỦA NGUYÊN TỬ TRUNG TÂM VÀ HÌNH HỌC CỦA MỘT SỐ PHÂN TỬ

Số liên kết σ	Số cặp e chưa liên kết	Kiểu lai hoá	Hình học phân tử	Ví dụ
2	0	sp Đường thẳng		BeH ₂ ; CO ₂ ; CN ⁻
3	0	sp^2 Tam giác phẳng		SO ₃ ; CO ₃ ²⁻
3	1	sp^2 Góc		SO ₂
4	0	sp^3 Tứ diện		CH ₄ ; NH ₄ ⁺ ; SO ₄ ²⁻
3	1	sp^3 Chóp		NH ₃
2	2	sp^3 Góc		H ₂ O
5	0	sp^3d Lục diện		PCl ₅
6	0	sp^3d^2 Bát diện		SiF ₆ ²⁻ ; [Fe(CN) ₆] ⁴⁻

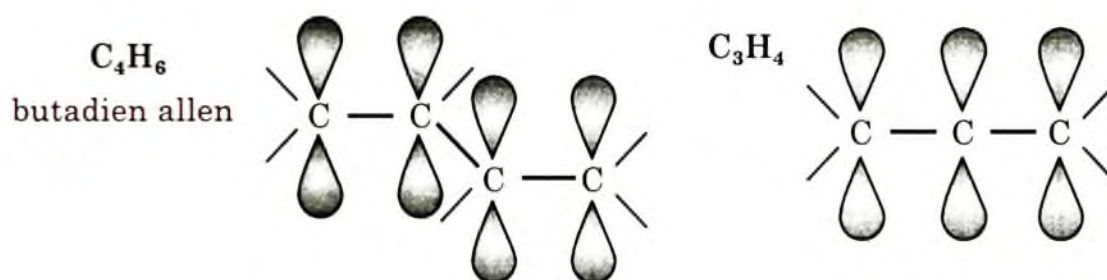
4.5. Liên kết π không định cư

Phân tử benzen có cấu trúc như thấy ở hình 2.12. Cả 6 nguyên tử C đều có lai hoá sp^2 . Mỗi C tạo 2 liên kết σ với 2 C bên cạnh và 1 liên kết σ với H. Các orbital p thuần còn lại (có trục vuông góc với mặt phẳng của các liên kết σ) xen phủ với nhau tạo ra các liên kết π . Như vậy các electron được giải toả trên cả 6 nguyên tử C (hình 2.12). Người ta gọi các liên kết đó là các liên kết π không định cư. Một cách tương tự cũng thấy ở các phân tử butadien và allen (hình 2.13). Các liên kết π không định cư được mô tả bằng những dấu chấm thay vì cho các gạch (hình 2.14).

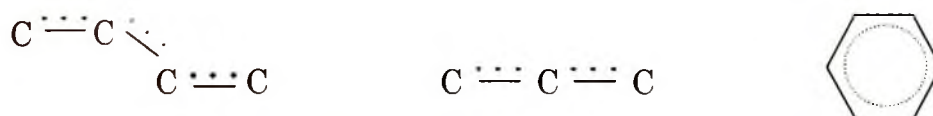
C_6H_6 Benzen



Hình 2.12. Các orbital p thuần và sự hình thành liên kết π không định cư trong phân tử benzen



Hình 2.13. Các orbital p thuần và sự hình thành liên kết π không định cư trong phân tử butadien và allen



Hình 2.14. Biểu diễn các liên kết π không định cư trong phân tử butadien, allen và benzen

4.6. Liên kết trong phức theo thuyết liên kết hoá trị và cấu trúc không gian của ion phức

Theo thuyết này sự hình thành phức được thực hiện nhờ tương tác cho nhận các cặp electron chưa chia sẻ của các phối tử và các orbital còn trống của ion tạo phức.

Như vậy: ion phức gồm:

- Hạt tạo phức (ion tạo phức) thường là ion kim loại khối d có các orbital trống.
- Phối tử, thường là ion hay phân tử còn đôi electron chưa liên kết (NH_3 , CN^- , Cl^-).

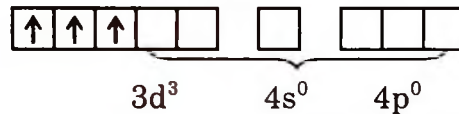
Ví dụ 1:

Sự tạo thành phức $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Cr $z = 24$ có cấu hình electron lớp ngoài cùng và sát ngoài cùng $3d^5 4s^1$

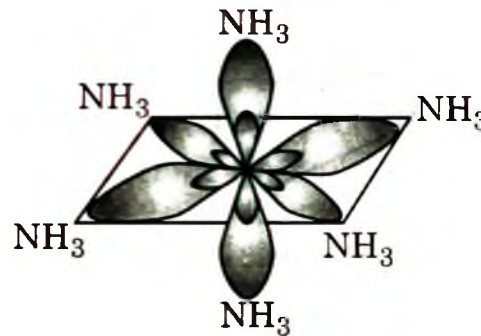


Ion trung tâm Cr^{3+} có cấu hình electron lớp ngoài cùng và sát ngoài cùng $3d^3 4s^0 4p^0$



Ở đây có sự lai hoá $d^2 s p^3$ tạo ra 6 AO lai hoá (còn trống electron) hướng theo 6 đỉnh của bát diện và phức có hình học phân tử dạng bát diện (hình 2.15).

Sự lai hoá xảy ra giữa AO ở lớp trong (3d) và các AO lớp ngoài (4s, 4p) vì vậy gọi là sự lai hoá trong. Phức là thuận từ vì có e độc thân.

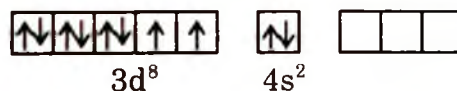


Hình 2.15. Các orbital lai hoá $d^2 s p^3$ của Cr^{3+} và sự tạo thành ion phức $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Ví dụ 2:

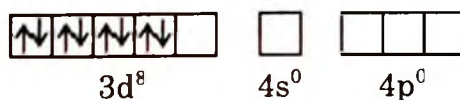
Sự tạo thành phức $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

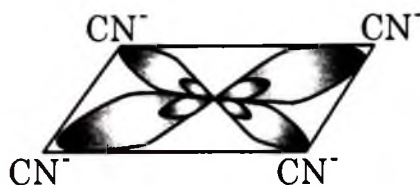
Ni $z = 28$ có cấu hình electron lớp ngoài cùng và sát ngoài cùng $3d^8 4s^2$



ion trung tâm Ni^{2+} có cấu hình electron lớp ngoài cùng và sát ngoài cùng $3d^8 4s^0 4p^0$

Vì CN^- là phối tử mạnh (liên kết mạnh với Ni^{2+}) nên có sự dồn ép 2 electron độc thân của 3d vào 1 ô lượng tử.





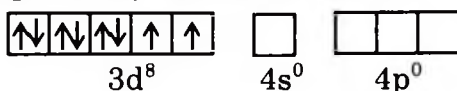
Hình 2.16. Các orbital lai hoá $d s p^2$ của Ni^{2+} và sự tạo thành ion phức $[Ni(CN)_4]^{2-}$

Ở đây xảy ra sự lai hoá trong $d s p^2$ tạo ra 4 orbital lai hoá nằm trên một mặt phẳng hướng theo 4 đỉnh của một hình vuông. Phức có hình học phân tử dạng vuông phẳng (hình 2.16). Phức là nghịch từ vì không có e độc thân.

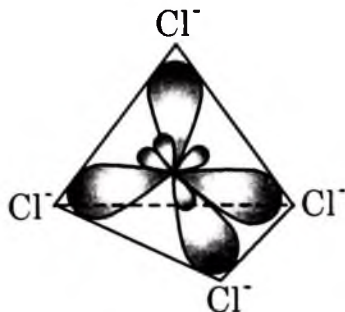
Vi dụ 3:

Phức $[NiCl_4]^{2-}$

Ở phức này do Cl^- là phối tử yếu nên chỉ xảy ra lai hoá các orbital lớp ngoài 4 (4s, 4p) nghĩa là



xảy ra sự lai hoá $sp^3 = AO\ 4s + 3AO\ 4p$



Hình 2.17. Các orbital lai hoá $s p^3$ của Ni^{2+} và sự tạo thành ion phức $[Ni(Cl)_4]^{2-}$

Và hình học phân tử dạng tứ diện (hình 2.17), phức này có sự lai hoá ngoài nên kém bền hơn phức lai hoá trong. Phức thuận từ vì còn electron độc thân.

Các chất có các electron chưa ghép đôi, bị từ trường hút gọi là chất thuận từ. Ngược lại các chất trong đó các electron đã ghép đôi, bị từ trường đẩy được gọi là chất nghịch từ.

Thuyết VB cho phép hình dung được cấu trúc không gian của phân tử, tuy nhiên nó không giải thích được sự hình thành một số phân tử, ví dụ: H_2^+ (1e), He_2^+ (3e), cũng như tính thuận từ của một số phân tử như O_2 , NO ,...

5. THUYẾT ORBITAL PHÂN TỬ (VIẾT TẮT MO – MOLECULAR ORBITAL)

Mulliken, Hund (Maliken, Hun – Đức) 1927

5.1. Luận điểm cơ bản của thuyết MO

– Phân tử được coi như một hạt thống nhất, trong đó electron liên kết chuyển động (tương tự như ở nguyên tử), trong một điện trường gây ra bởi các hạt nhân và các electron còn lại.

- Trong phân tử trạng thái của electron được mô tả bằng các MO (tương tự như ở nguyên tử, trạng thái của electron được mô tả bằng các AO).

- Khi nguyên tử đi vào liên kết, các AO của chúng tổ hợp (xen phủ) với nhau tạo ra các MO. Cứ tổ hợp 2AO thì được 2MO.

Điều kiện để có sự tổ hợp là:

- + Năng lượng các AO phải xấp xỉ nhau.
- + Các AO có sự đối xứng giống nhau so với trục liên kết.
- + Sự xen phủ phải đạt được mức độ rõ rệt.

- Trong phân tử các electron được phân bố dần vào các MO σ , σ^* , π , π^* , δ , φ cũng theo một số quy tắc nhất định: nguyên lý ngoại trừ; nguyên lý vững bền và quy tắc Hund như đối với electron trong nguyên tử.

5.2. Khái niệm về MO liên kết và MO phản liên kết

Để tìm ra các MO Mulliken và Hund đã sử dụng phương pháp tổ hợp tuyến tính các AO (viết tắt là LCAO – Linear Combination of Atomic orbitals).

Vi dụ:

Đối với phân tử H_2^+ các MO (ψ_{MO}) được tổ hợp từ hai AO ψ_A và ψ_B của nguyên tử H_A và ion H_B^+

$$\psi_{MO} = C_1\psi_A + C_2\psi_B$$

Kết quả thu được 2 hàm (2 orbital phân tử MO)

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_A + \psi_B) \text{ tương ứng với } E_+ < E_{AO}$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_A - \psi_B) \text{ tương ứng với } E_- > E_{AO}$$

Trong hàm tổ hợp $\psi_{MO} = C_1\psi_A + C_2\psi_B$

C_1 và C_2 là những hệ số cho biết sự đóng góp của các AO vào MO.

C_1^2 , C_2^2 sẽ là xác suất để electron được mô tả bởi ψ_A và ψ_B . Trong trường hợp các phân tử đồng hạch (các nguyên tử của cùng một nguyên tố), ở đây là hydro thì $C_1 = C_2$ và $C_1^2 = C_2^2$. Từ đó $C_1 = \pm C_2$

Như vậy khi tổ hợp 2 AO ψ_A và ψ_B ta thu được 2 hàm:

$$\psi_+ = C_1\psi_A + C_1\psi_B$$

$$\psi_- = C_1\psi_A - C_1\psi_B$$

Từ điều kiện chuẩn hoá của hàm sóng người ta đã xác định được $C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$

Từ đó:

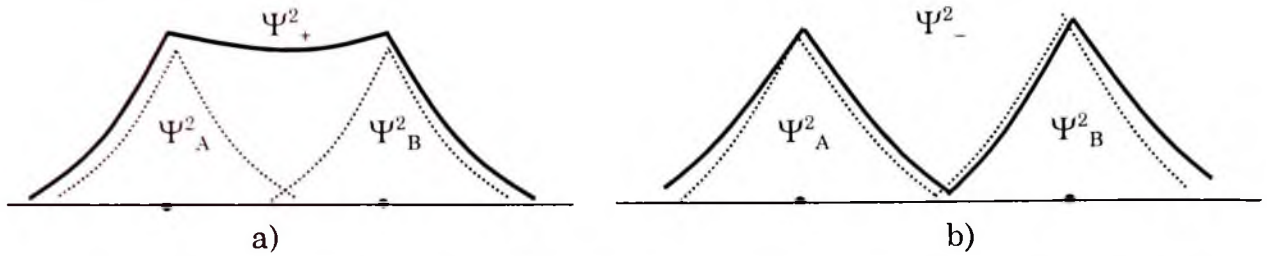
$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_A + \psi_B)$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_A - \psi_B)$$



Khi trạng thái electron trong phân tử được mô tả bằng hàm ψ_+ thì xác suất có mặt electron (ψ_+^2) tập trung ở vùng giữa hai hạt nhân nguyên tử, tạo ra sức hút hai hạt nhân với nhau và liên kết được hình thành. MO được mô tả bằng hàm ψ_+ được gọi là MO liên kết (MO^{lk}) (hình 2.18 a).

Ngược lại, đối với hàm ψ_- thì xác suất có mặt electron ở chính giữa khoảng cách hai hạt nhân bằng 0 dẫn đến lực đẩy giữa hai hạt nhân, liên kết không tạo thành. Vì vậy MO được mô tả bằng hàm ψ_- được gọi là MO phản liên kết, thường ký hiệu MO^* (hình 2.18 b).



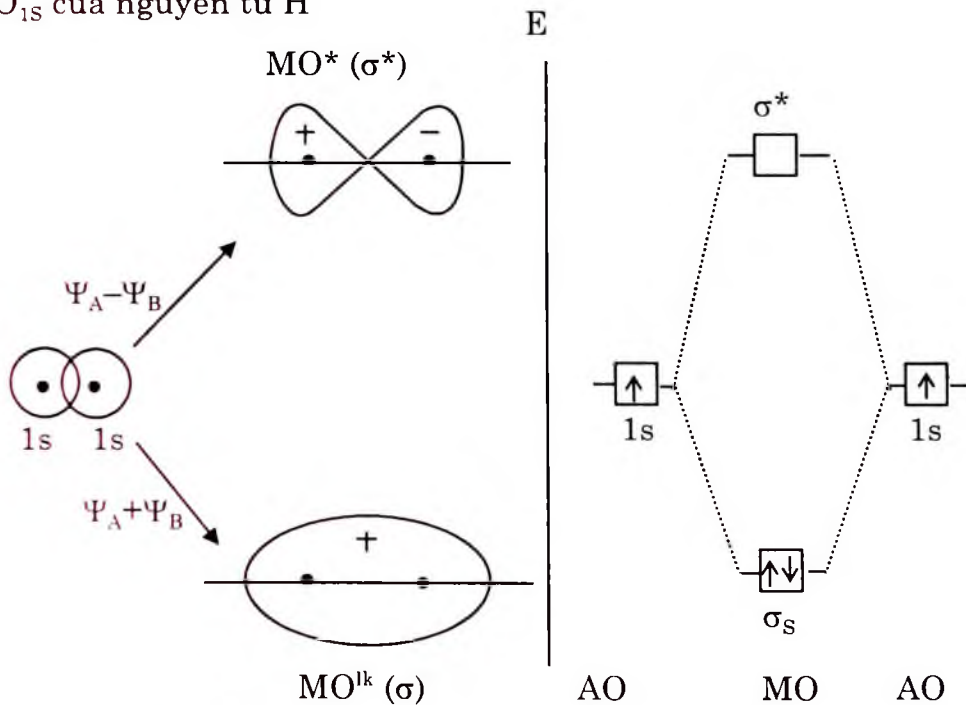
Hình 2.18 a, b. Xác suất có mặt electron giữa hai hạt nhân nguyên tử H khi hình thành (a) và khi không hình thành liên kết (b)

5.3. Cấu hình electron của phân tử

- Các MO khi tổ hợp các AO_s

Vi dụ:

Các AO_{1s} của nguyên tử H



Hình 2.19. Các MO liên kết, phản liên kết và giản đồ năng lượng phân tử khi tổ hợp 2 AOs

Các MO^{lk} và MO^* có hình dạng đối xứng qua trục liên kết như trên được ký hiệu là các MO σ và σ^* (hình 2.19).

Như vậy khi tổ hợp hai AO_s ta được hai MO: σ và σ^* . Trong đó MO liên kết σ có năng lượng thấp hơn năng lượng của các AO_s , còn các MO phản liên kết σ^* lại có năng lượng cao hơn năng lượng các AOs. Ta có bậc thang năng lượng các MO như: $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^*$

Vì vậy trong phân tử các electron được sắp xếp trước hết vào σ_{1s} .

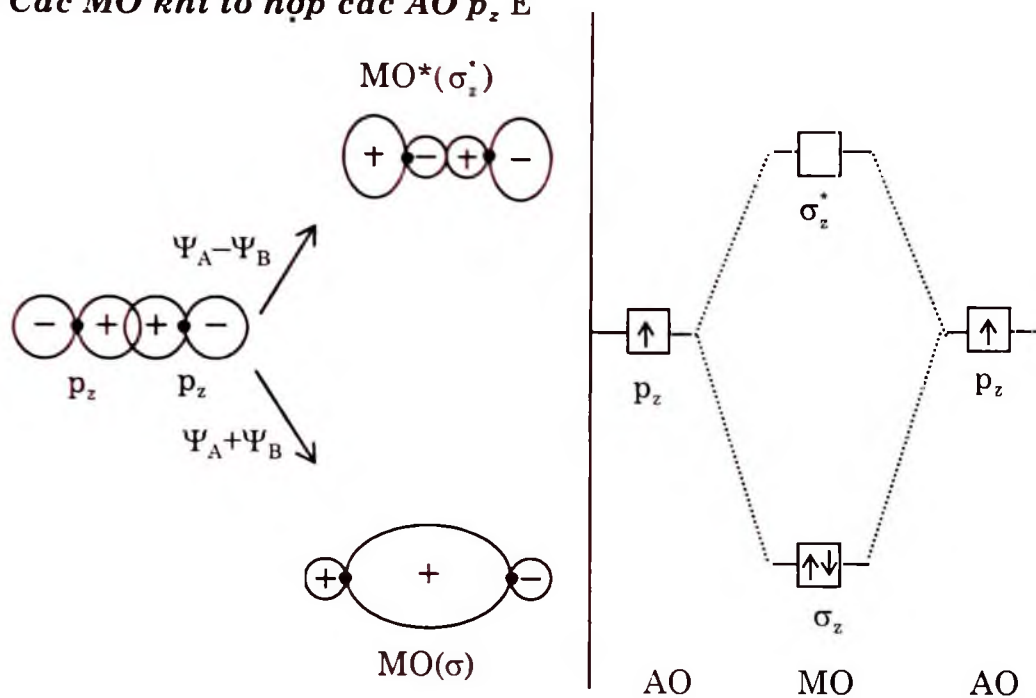
Ví dụ:

phân tử H_2^+ (1e) có cấu hình $e \sigma_{1s}$ He_2^+ (3e) $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^*$

H_2 (2e) σ_{1s}^2 He_2 (4e) $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$

Chú ý: khi tổ hợp hai AO_{2s} ta cũng thu được σ_{2s} và σ_{2s}^* nhưng có năng lượng cao hơn, nghĩa là $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^*$

• **Các MO khi tổ hợp các $AO p_z$**



Hình 2.20. Các MO liên kết, phản liên kết và giản đồ năng lượng phân tử khi tổ hợp 2 $AO p_z$

Trong trường hợp này các MO^{lk} và MO* cũng có dạng đối xứng qua trục vì vậy được ký hiệu là σ_z để phân biệt với σ do các AO s tạo nên (hình 2.20).

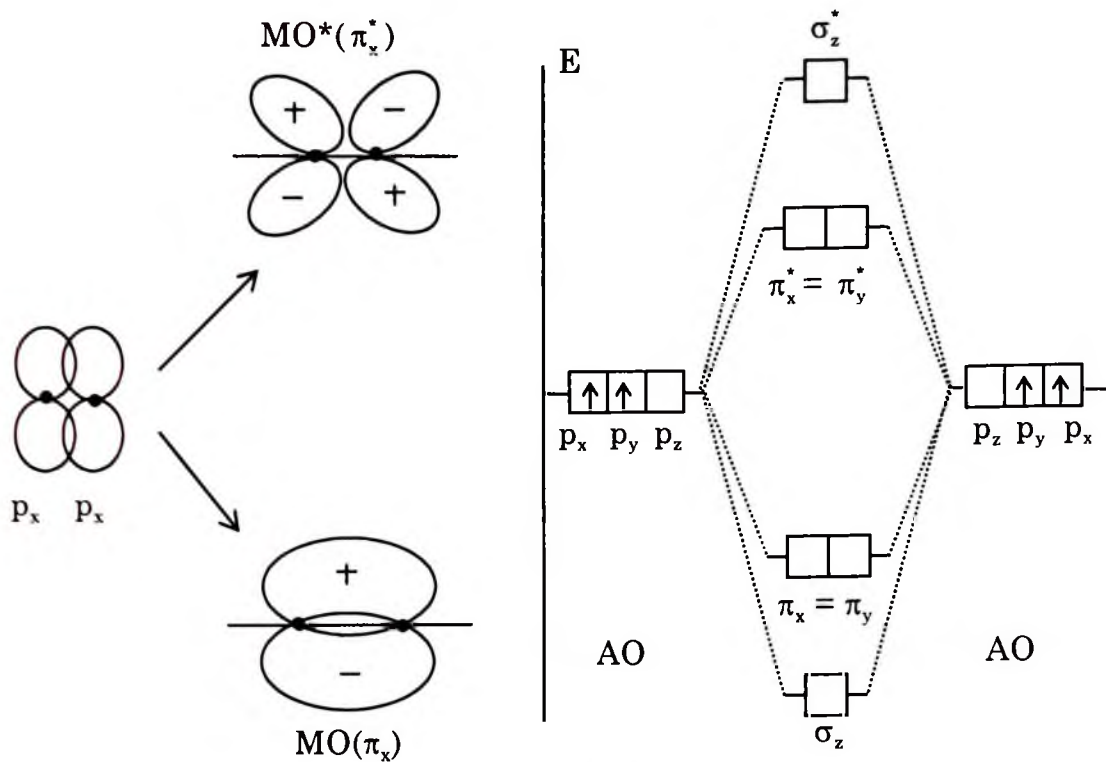
• **Các MO khi tổ hợp các $AO p_x$ hay $AO p_y$**

Như vậy khi tổ hợp hai $AO p_x$ thu được hai MO liên kết và phản liên kết, các MO này không đối xứng qua trục liên kết và được ký hiệu π_x và π_x^* với năng lượng $\pi_x < \pi_x^*$ (hình 2.21). Tương tự như vậy đối với hai $AO p_y$ thu được π_y và π_y^* với $\pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^*$. Từ đó ta viết được các MO theo trật tự năng lượng tăng dần như sau:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^* \quad (1)$$

Với bậc thang năng lượng này ta có thể viết được cấu hình electron của các phân tử hai nguyên tử của các nguyên tố cuối chu kỳ 2 như O, F, Ne.





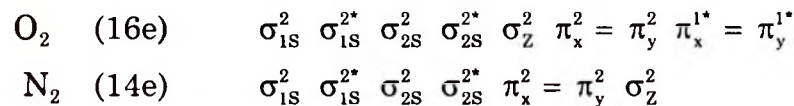
Hình 2.21. Các MO liên kết, phản liên kết và giản đồ năng lượng phân tử khi tổ hợp 2 AO p_x

Đối với các nguyên tố đầu chu kỳ 2 các MO có bậc thang năng lượng sau:

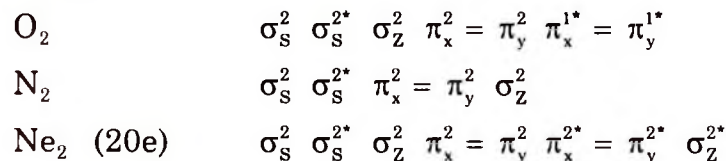
$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_x = \pi_y < \sigma_z < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^* \quad (2)$$

Để viết cấu hình electron của phân tử ta phải tính tổng số electron của phân tử rồi điền vào thang năng lượng tương ứng theo nguyên lý Pauli (mỗi MO tối đa 2e), nguyên lý vững bền (vào các MO có năng lượng từ thấp đến cao và quy tắc Hund) với các MO có mức năng lượng như nhau thì phân bố sao cho có nhiều electron độc thân nhất.

Ví dụ:



Lưu ý: để đơn giản người ta thường chỉ viết từ các MO 2s (chỉ tính số electron lớp ngoài cùng). Khi đó ta có:



Các giản đồ năng lượng tương ứng của các phân tử này cho ở hình 2.22a, b.

Trong thuyết MO người ta cũng đưa vào khái niệm bậc liên kết (độ bội liên kết) Đ. Đ được tính theo công thức:

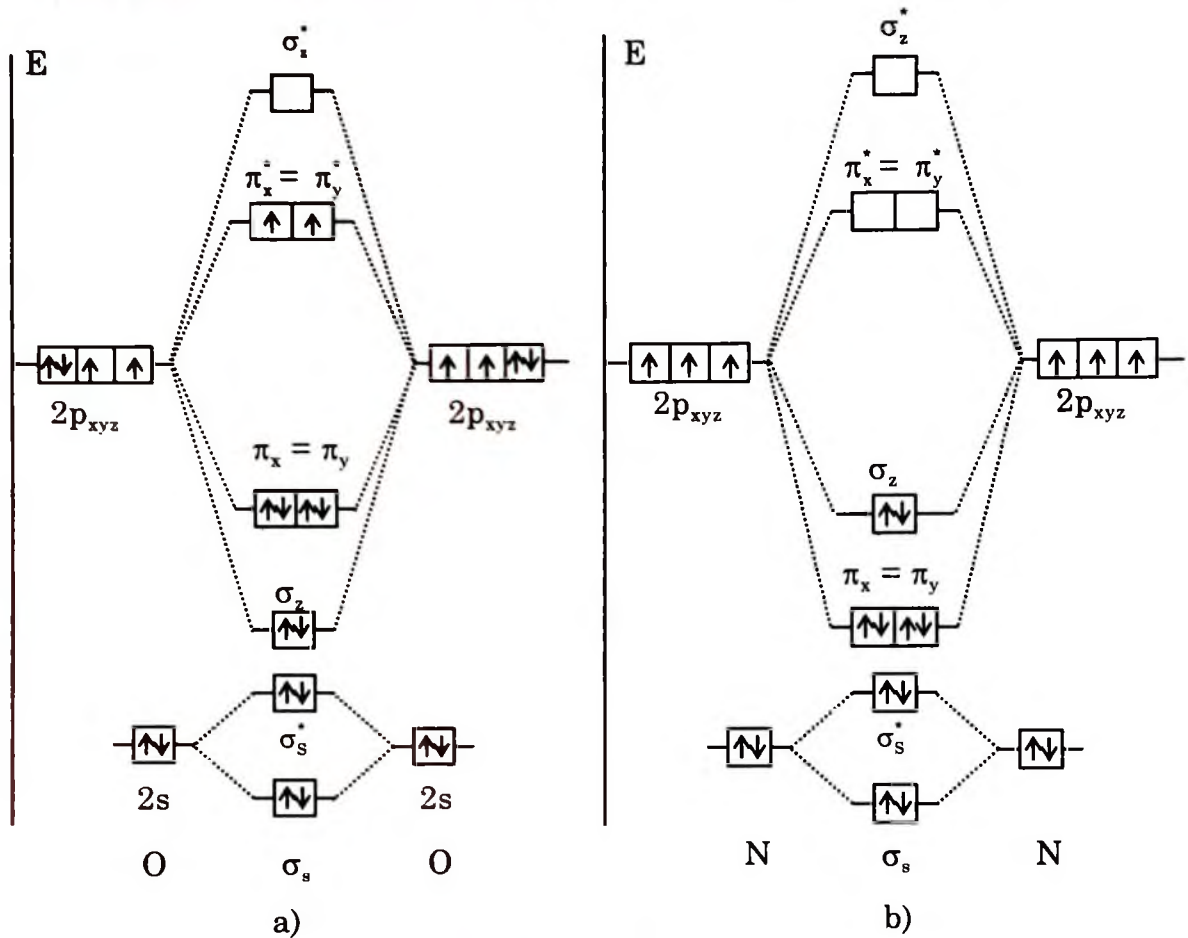
$$\text{Đ} = \frac{n - n^*}{2}$$

n : số e trên các MO liên kết

n^* : số e trên các MO phản liên kết

Theo công thức trên độ bội của O_2 , N_2 , Ne_2 tương ứng bằng 2, 3, 0. Đ của Ne_2 bằng 0 điều đó có nghĩa là không tồn tại phân tử Ne_2 .

Dựa vào cấu hình electron người ta cũng biết được từ tính của phân tử: nếu trong cấu hình electron có electron độc thân thì phân tử là thuận từ, ngược lại là nghịch từ.



Hình 2.22. a, b. Giản đồ năng lượng của phân tử O_2 (a) và N_2 (b)

BẢNG 2.6. CẤU HÌNH ELECTRON CỦA MỘT SỐ PHÂN TỬ VÀ PHÂN TỬ ION

A_2	Cấu hình electron	Đ	l (Å)	E (kcal/mol)
H_2	σ_s^2	1	0,74	104,0
N_2	$\sigma_s^2 \sigma_s^{2*} \pi_x^2 = \pi_y^2 \sigma_z^2$	3	1,10	225,4
O_2	$\sigma_s^2 \sigma_s^{2*} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{1*} = \pi_y^{1*}$	2	1,21	118,2
F_2	$\sigma_s^2 \sigma_s^{2*} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{2*} = \pi_y^{2*}$	1	1,42	37,1
O_2^+	$\sigma_s^2 \sigma_s^{2*} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{1*} = \pi_y^{0*}$	2,5	1,12	150,5
Ne_2^+	$\sigma_s^2 \sigma_s^{2*} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{2*} = \pi_y^{2*} \sigma_z^{1*}$	0,5		

• Cấu hình electron và giản đồ năng lượng của phân tử hay ion dạng AB ($\chi_B > \chi_A$).

Ví dụ:



Cấu hình electron của các phân tử loại này cũng thuộc dãy (2). Nhưng ở giản đồ năng lượng các AO của nguyên tử B được xếp thấp hơn (hình 2.23a).

BẢNG 2.7. CẤU HÌNH ELECTRON CỦA PHÂN TỬ VÀ ION DẠNG AB

AB	Cấu hình electron	Đ	$l (\text{Å})$	E(kcal/mol)
CO	$\sigma_s^2 \sigma_s^{2*} \pi_x^2 = \pi_y^2 \sigma_z^2$	3	1,28	255,7
NO	$\sigma_s^2 \sigma_s^{2*} \pi_x^2 = \pi_y^2 \sigma_z^2 \pi_x^{1*} = \pi_y^{0*}$	2,5	1,15	162,2
CN ⁻	$\sigma_s^2 \sigma_s^{2*} \pi_x^2 = \pi_y^2 \sigma_z^2$	3	1,14	224,9

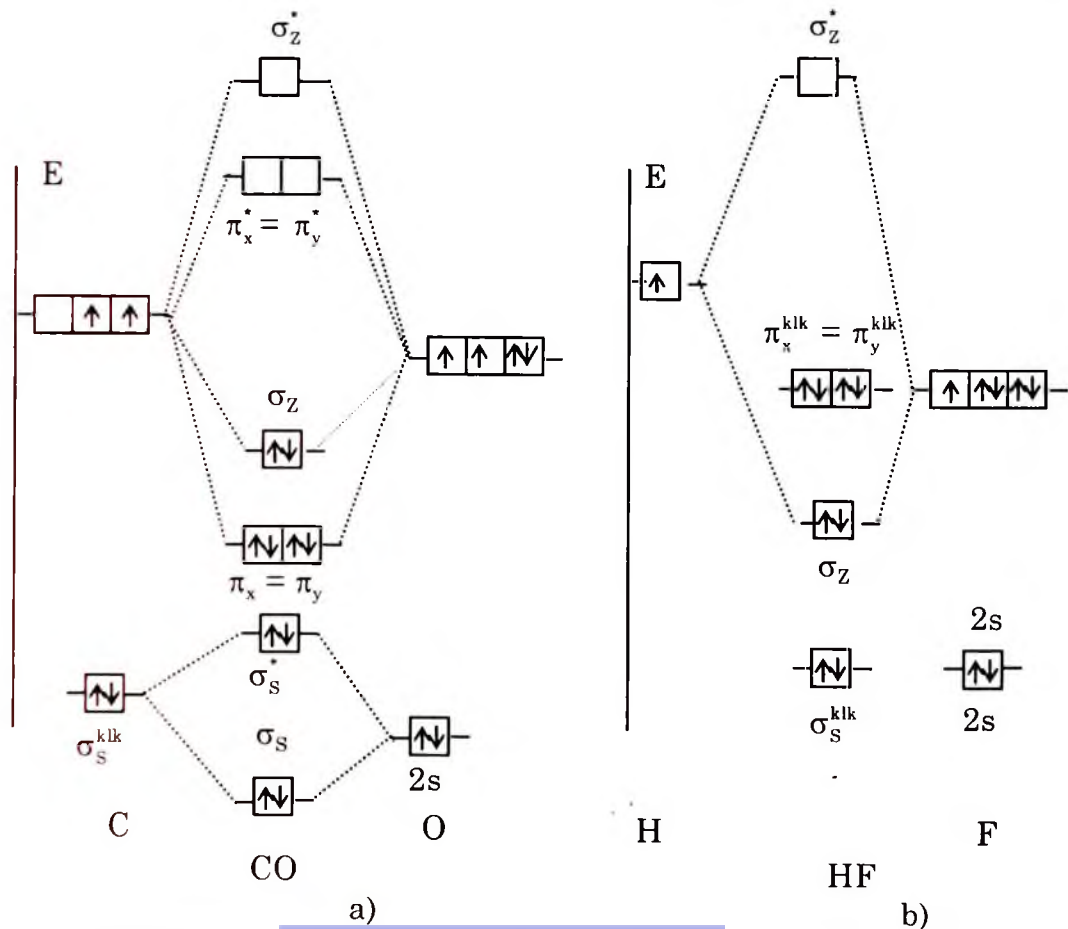
- Cấu hình electron và giản đồ năng lượng của phân tử dạng AB ($\chi_B \gg \chi_A$)

Vi dụ:

Phân tử HF



Vì năng lượng của các phân mức 1s và 2s của F quá thấp so với năng lượng 1s của H nên trong trường hợp này chỉ xảy ra sự tổ hợp AO 1s của H với một AO p_z của F để tạo ra hai MO: σ và σ^* . AO 2s và các AOp_x, p_y còn lại của F tạo ra các MO không liên kết, thường ký hiệu MO^{klk}. Bậc thang năng lượng của các MO như sau: $\sigma_s^{2klk} \cdot \sigma_z^2 \cdot \pi_x^{2klk} = \pi_y^{2klk} \cdot \sigma_z^{2*}$ tương ứng với giản đồ năng lượng hình (2.23b).



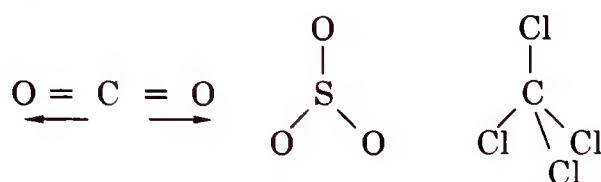
Hình 2.23 a, b. Giản đồ năng lượng của phân tử CO (a) và HF (b)

6. SỰ PHÂN CỰC CỦA PHÂN TỬ

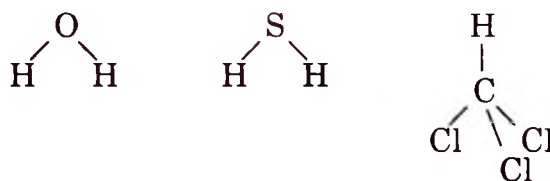
Một phân tử được gọi là phân cực khi trọng tâm điện tích dương không trùng với trọng tâm điện tích âm. Khoảng cách giữa hai trọng tâm gọi là độ dài lưỡng cực.

Khi phân tử chỉ gồm hai nguyên tử nếu liên kết là phân cực thì phân tử cũng phân cực và độ dài lưỡng cực chính là độ dài liên kết. Ví dụ, các phân tử HCl, HBr, CO, NO... là các phân tử phân cực.

Đối với những phân tử gồm nhiều nguyên tử (từ 3 nguyên tử trở lên) chỉ phân cực khi trong phân tử có liên kết phân cực và các liên kết phân cực không triệt tiêu nhau (tổng các vectơ mômen liên kết khác 0 hay phân tử có cấu trúc bất đối xứng). Ví dụ: CO₂, SO₃, CCl₄ là các phân tử không phân cực vì chúng có cấu trúc đối xứng.



Trong khi đó các phân tử H₂O, SO₂, CHCl₃ là các phân tử phân cực vì có cấu trúc phân tử bất đối xứng



Để đánh giá độ phân cực của phân tử người ta cũng dùng một đại lượng gọi là momen lưỡng cực của phân tử, được ký hiệu μ

$$\vec{\mu}_{p,t} = q \cdot l$$

q : điện tích của trọng tâm

l : chiều dài lưỡng cực, ở đây là khoảng cách giữa hai trọng tâm điện tích

$\mu_{p,t}$ cũng được tính bằng $C.m$ hay Đobai

Phân tử có hai nguyên tử thì momen lưỡng cực của liên kết chính là momen lưỡng cực của phân tử.

Phân tử có từ hai liên kết trở lên thì momen lưỡng cực của phân tử bằng tổng momen lưỡng cực của các liên kết

$$\vec{\mu}_{p,t} = \sum \vec{\mu}_{lk}$$

Momen lưỡng cực của nhiều phân tử có thể xác định được bằng con đường thực nghiệm hoặc tính toán dựa vào momen lưỡng cực của liên kết:

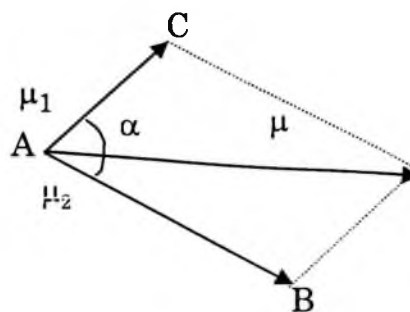
Ví dụ đối với phân tử 3 nguyên tử ABC, giá trị của momen lưỡng cực phân tử được tính theo sơ đồ sau:



$$\mu = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos\alpha$$

Phân tử CO_2 có tổng vectơ momen liên kết $\mu = 0$ vì vậy không phân cực.

Phân tử H_2O có tổng momen liên kết $\mu^2 = 2\mu_1^2(1 + \cos\alpha) \neq 0$ ($\alpha = 104^\circ 30'$ và μ_1 là momen lưỡng cực của liên kết O-H). Vì vậy nước là phân tử phân cực.



BẢNG 2.8. MOMEN LƯƠNG CỰC CỦA MỘT SỐ PHÂN TỬ


Phân tử	BeCl_2	CO_2	SO_3	H_2O	H_2S	SO_2	NH_3	CH_3Cl
$\mu_{p.t} \text{ (D)}$	0	0	0	1,86	1,02	1,60	1,46	1,86

Momen lưỡng cực là một thông số có lợi trong nghiên cứu cấu trúc của phân tử.

Sự phân cực của phân tử có ảnh hưởng đặc biệt đến một số tính chất vật lý của phân tử: các phân tử phân cực dễ dàng tan trong dung môi phân cực và ngược lại.

CÂU HỎI TỰ LƯỢNG GIÁ

- Định nghĩa: năng lượng ion hoá, ái lực electron và độ âm điện của một nguyên tố. Biểu thức tính độ âm điện.
- Những đại lượng đặc trưng của liên kết và mối liên hệ giữa chúng.
- Sự phân loại các liên kết dựa vào độ âm điện. Cho các ví dụ và nêu các điều kiện, quá trình hình thành các liên kết ion, liên kết cộng hoá trị, liên kết cho nhận.
- Theo quy tắc bát tử hãy biểu diễn liên kết trong các phân tử và ion sau đây: H_2O ; NH_3 ; NH_4^+ ; CO_2 ; SO_2 ; SO_3 ; HNO_2 ; HNO_3 ; H_2SO_4 .
- Điều kiện hình thành liên kết hydro so sánh năng lượng liên kết năng lượng liên kết ion và liên kết cộng hoá trị. Nêu những ví dụ cho thấy ảnh hưởng của liên kết hydro đến tính chất vật lý của các chất.
- Thuyết hoá trị liên kết (VB) được đưa ra trên cơ sở nghiên cứu nào? Hãy nêu những luận điểm cơ bản của thuyết đó.
- Cho ví dụ, đặc điểm của liên kết π và liên kết σ . So sánh và giải thích về độ bền của hai liên kết này.
- Lai hoá là gì? Đặc điểm các đám mây lai hoá sp ; sp^2 ; sp^3 . Cho các ví dụ về những hợp chất có sự lai hoá này.
- Hình học phân tử và sơ đồ xen phủ các đám mây electron trong các phân tử: CH_4 ; C_2H_2 ; C_2H_4 ; C_2H_6 ; NH_3 ; H_2O ; SO_2 ; SO_3 ; CO ; CO_2 .
Trong các phân tử này C; N; O; S có kiểu lai hoá gì?

- 2.10.** Hình học phân tử của các phân tử butadien, benzen, allen ($\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$).
Cho biết cách biểu diễn chúng bằng công thức:
 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$; ; $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ có chính xác không? Tại sao?
- 2.11.** Hãy nêu những luận điểm cơ bản của thuyết orbital phân tử (MO) về liên kết. Các MO tìm được dựa vào phương pháp nào? Ý nghĩa gì của các MO? Thế nào là MO liên kết và MO phản liên kết (so sánh về hình dạng và năng lượng trong không gian).
- 2.12.** Cấu hình electron và giản đồ năng lượng của các phân tử dạng A_2 trong đó A thuộc chu kỳ 1 (H_2^+ , H_2 , He_2^+ , He_2). Tại sao không tồn tại phân tử He_2 .
- 2.13.** Cấu hình electron và giản đồ năng lượng của các phân tử dạng A_2 trong đó A thuộc các nguyên tố cuối chu kỳ 2: O, F, Ne (O_2 , F_2 , O_2^{2-} , ...). Độ bội và từ tính của chúng?
- 2.14.** Cấu hình electron và giản đồ năng lượng của các phân tử dạng A_2 trong đó A thuộc các nguyên tố đầu chu kỳ 2: Li, B, Be, C, N (Li_2 , Be_2 , N_2 , ...). Độ bội và từ tính của chúng.
- 2.15.** Cấu hình electron và giản đồ năng lượng của các phân tử và ion dạng AB: CN^- , CO , NO^+ , HF . Độ bội và từ tính của chúng.
- 2.16.** So sánh độ dài liên kết và độ bền liên kết trong các ion và phân tử:
 O_2^+ , O_2^- , O_2^{2-} , O_2 .
- 2.17.** Khi nào một liên kết bị phân cực? Một phân tử phân cực? Mô men lưỡng cực là gì? Trong các chất sau đây phân tử nào phân cực? CO_2 , H_2O , CHCl_3 , SO_2 , SO_3
- 2.18.** Tại sao CCl_4 không tan trong nước còn $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ lại tan vô hạn trong nước.

Bài 3

NHIỆT ĐỘNG HỌC

MỤC TIÊU

1. Trình bày được nội dung của nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học và nêu được ý nghĩa của các hàm trạng thái: nội năng và enthalpy.
2. Vận dụng được những định luật của nhiệt hoá học để tính toán hiệu ứng nhiệt của những phản ứng hoá học khác nhau.
3. Trình bày được nội dung và giải thích biểu thức nguyên lý thứ hai của nhiệt động học.
4. Nêu được ý nghĩa của các hàm trạng thái: entropy và năng lượng tự do trong nghiên cứu các phản ứng hoá học.

MỞ ĐẦU

- Nhiệt động học nghiên cứu những quy luật chuyển hoá giữa các dạng năng lượng khác nhau.
- Cơ sở của nhiệt động học là hai nguyên lý rút ra từ kinh nghiệm sống của con người. Các nguyên lý này không thể chứng minh bằng con đường toán học nhưng những hệ quả rút ra từ nó không mâu thuẫn với thực tiễn.
- Nhiệt động học hoá học sử dụng những kết quả nghiên cứu của nhiệt động học vào hoá học để tính toán thăng bằng về năng lượng và rút ra một số đại lượng làm tiêu chuẩn để xét đoán chiều hướng của một quá trình hoá học.

1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH NGHĨA

1.1. Hệ nhiệt động học: Đối tượng mà ta đang nghiên cứu về mặt nhiệt động học. Ngoài hệ gọi là môi trường.

- Hệ cô lập: không trao đổi vật chất và năng lượng với môi trường.
- Hệ kín: không trao đổi vật chất nhưng có thể trao đổi năng lượng với môi trường.

1.2. Hàm số trạng thái: Các đại lượng xác định trạng thái của hệ. Ví dụ nhiệt độ, áp suất, thể tích, nội năng,...

Những đại lượng là hàm trạng thái có đặc điểm là biến thiên của nó trong bất kỳ quá trình nào cũng chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối mà không phụ

thuộc vào cách diễn biến của quá trình. Ví dụ, biến thiên của thế năng của một vật ở hai trạng thái khác nhau chỉ phụ thuộc vào độ cao ở hai trạng thái mà không phụ thuộc con đường đưa vật từ trạng thái này sang trạng thái kia.

1.3. Quá trình nhiệt động: Khi hệ chuyển từ trạng thái này sang một trạng thái khác ta nói hệ đã thực hiện được một quá trình.

- Quá trình đẳng tích: thể tích không đổi.
- Quá trình đẳng áp: áp suất không đổi.
- Quá trình đẳng nhiệt: nhiệt độ không đổi.
- Quá trình đoạn nhiệt: không trao đổi nhiệt với môi trường.

2. NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

2.1. Nội dung và các cách phát biểu

Nội dung: tính chất bảo toàn của năng lượng.

Phát biểu:

- Năng lượng không tự sinh ra và không tự mất đi mà nó chỉ có thể chuyển từ một dạng này sang một dạng khác. (Định luật bảo toàn và biến hoá năng lượng của Lơmônôxốp)
- Không thể có động cơ vĩnh cửu loại 1. (Động cơ liên tục sinh công mà không cần tiêu tốn năng lượng hay chỉ cần một lượng ban đầu).
- Tồn tại một hàm trạng thái U gọi là nội năng mà biến thiên của nội năng khi hệ chuyển từ một trạng thái này sang một trạng thái khác (ΔU) bằng tổng đại số số năng lượng đã trao đổi với môi trường trong quá trình biến đổi này.
- Năng lượng của một hệ cô lập luôn luôn được bảo toàn.

2.2. Nội năng – Biểu thức của nguyên lý I

Năng lượng của một hệ gồm 3 phần:

- Động năng (nếu hệ đang chuyển động).
- Thế năng (do hệ nằm trong trường trọng lực).
- Nội năng.

Trong nhiệt động học người ta nghiên cứu những hệ không chuyển động và tác dụng của trường hấp dẫn là không đổi vì vậy chỉ chú ý đến nội năng.

Nội năng: Năng lượng tiềm tàng bên trong một vật hay hệ bao gồm:

- + Tổng động năng (chuyển động tịnh tiến, quay, dao động) của các phân tử, nguyên tử, electron, hạt nhân nguyên tử.
- + Tổng năng lượng tương tác (thế năng) giữa chúng.

Nội năng (thường ký hiệu bằng chữ U) là một hàm trạng thái vì ứng với mỗi trạng thái có một giá trị của U và biến thiên ΔU không phụ thuộc vào quá trình.

Giá trị tuyệt đối của nội năng không xác định được nhưng biến thiên của nó khi hệ chuyển từ trạng thái 1 có nội năng U_1 sang trạng thái 2 có nội năng U_2 .

$\Delta U = U_2 - U_1$ có thể xác định được qua lượng nhiệt Q và lượng công A mà hệ đã trao đổi (cho hoặc nhận) trong quá trình đó.

$$\Delta U = Q + A \quad (3.1)$$

Đây là biểu thức nguyên lý I của nhiệt động học.

Lưu ý: Theo quy ước, nếu hệ nhận được năng lượng dưới dạng nhiệt hay công thì Q và A có giá trị dương. Ngược lại nếu hệ sinh năng lượng thì Q và A có giá trị âm.

Ví dụ:

Khi nói hệ phản ứng toả ra một nhiệt lượng là 100 Kcalo có nghĩa là $Q = -100$ Kcal

– Trong biểu thức trên, công A bao gồm hai loại công:

- Công giãn nở $A_{dn} = -P \cdot \Delta V$
- Công có ích A' gồm tất cả các loại công khác mà hệ trao đổi với môi trường như công điện, công hoá học, công cơ học... Khi đó biểu thức nguyên lý I có dạng:

$$\Delta U = Q + A' - P \cdot \Delta V \quad (3.2)$$

Chúng ta hãy xem xét biểu thức nguyên lý I trong một số ví dụ sau đây:

Ví dụ 1:

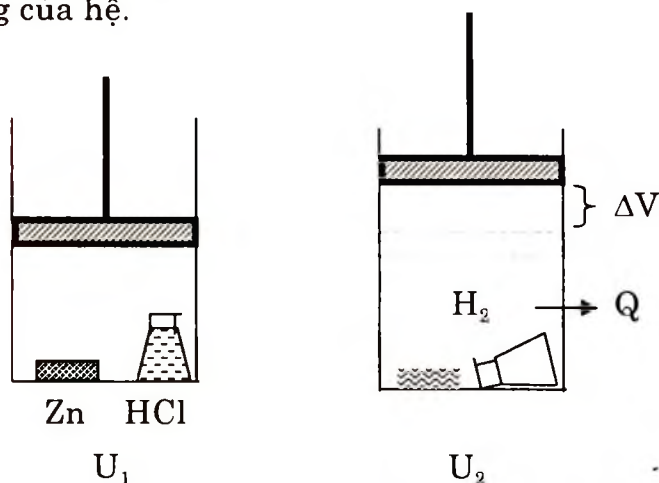
Ta hãy hình dung một thí nghiệm như ở hình 3.1. Ở trạng thái đầu hệ gồm một xilanh có pittong trong đó có một lọ đựng dung dịch HCl và một ít kẽm. Lúc này hệ có nội năng U_1 . Khi nghiêng xilanh để thực hiện phản ứng giữa acid và kẽm, hệ toả ra một nhiệt lượng Q và sinh ra một công giãn nở (công chống áp suất khí quyển P) $A_{nd} = -P \cdot \Delta V$.

Kết thúc thí nghiệm hệ nằm ở trạng thái cuối có nội năng U_2 . Theo nguyên lý I ta có:

$$\Delta U = Q - P \cdot \Delta V.$$

Vì $Q < 0$ nên $\Delta U < 0$

Điều này có nghĩa là lượng nhiệt toả ra và lượng công mà hệ thực hiện được là do sự giảm nội năng của hệ.



Hình 3.1. Mô hình thí nghiệm minh hoạ biểu thức nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học

Ví dụ 2:

Hoạt động của một chiếc pin:

Nếu hai cực của pin được nối với một mô-tơ (ví dụ một cái quạt) thì ở trạng thái đầu (khi chưa đóng công tắc) toàn bộ hệ có một nội năng là U_1 chẳng hạn. Sau khi đóng công tắc và cho quạt quay đến khi dừng, hệ đã sinh ra một công A' (công cơ năng) có ích. Đến trạng thái này hệ có một nội năng là U_2 . Như vậy trong quá trình này đã có một biến đổi nội năng $\Delta U = U_2 - U_1$.

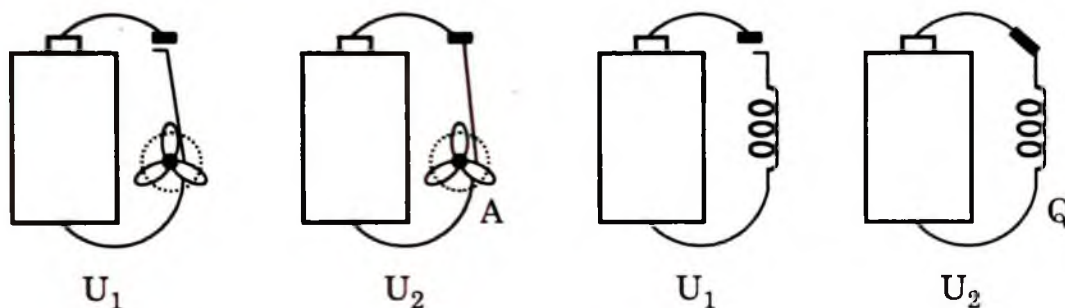
Nếu coi nhiệt toả ra ở đây là không đáng kể ($Q = 0$), hệ không thay đổi thể tích ($A_{nd} = 0$) thì biểu thức của nguyên lý thứ nhất trong trường hợp này là:

$$\Delta U = A' \text{ mà } A' < 0 \text{ (vì hệ sinh công)}$$

Khi đó $\Delta U < 0$. Điều này có nghĩa là công điện sinh ra ở đây là do sự giảm nội năng của hệ.

Cũng ví dụ này, nếu pin chỉ nối với điện trở toả nhiệt. Khi đó $Q < 0$, $A_{dn} = 0$, $A' = 0$)

$\Delta U = Q \rightarrow \Delta U < 0$. Điều này có nghĩa là nhiệt lượng toả ra trên điện trở do sự giảm nội năng của pin.



Hình 3.2. Mô hình thí nghiệm minh hoạ biểu thức nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học khi hệ chỉ sinh công hoặc chỉ toả nhiệt

2.3. Enthalpy

Như trên đã thấy trong một quá trình đẳng tích $\Delta V = 0 \rightarrow A_{dn} = 0$. Nếu hệ không thực hiện công có ích ($A' = 0$) thì $Q_v = \Delta U$.

Có nghĩa là nhiệt trao đổi trong một quá trình đẳng tích bằng biến thiên của nội năng.

Trong một quá trình đẳng áp nếu hệ không sinh công có ích ta có:

$$\Delta U = Q - P \cdot \Delta V \text{ hay } Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

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

Ký hiệu $U + PV = H$ ta có:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Như vậy nhiệt trao đổi trong một quá trình đẳng áp bằng biến thiên của một hàm trạng thái mới gọi là enthalpy ký hiệu bằng H . Nội năng và enthalpy có bản chất giống nhau, đều là năng lượng tiềm tàng bên trong một hệ hay vật bất kỳ.

$$H = U + PV \text{ hay } \Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad (3.3)$$

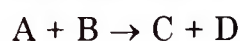
Các phản ứng hoá học thường được thực hiện trong điều kiện áp suất khí quyển không đổi và nếu không có sự tham gia của các chất khí ($\Delta V = 0$) thì

$$\Delta H = \Delta U; H = U$$

3. NHIỆT HOÁ HỌC

3.1. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng (nhiệt phản ứng)

Trong một phản ứng hoá học, ví dụ:

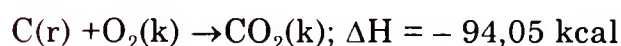


Thường năng lượng toàn phần (nội năng hay enthalpy của các chất tham gia phản ứng khác với năng lượng toàn phần của các chất sản phẩm phản ứng. Kết quả là sau phản ứng có một phần nội năng hay enthalpy bị biến đổi. Phần này được chuyển thành nhiệt.

Lượng nhiệt toả ra hay hấp thu vào trong một phản ứng hoá học được gọi là hiệu ứng nhiệt của phản ứng. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng thường được ký hiệu bằng biến thiên của enthalpy ΔH (phản ứng hoá học thường thực hiện ở áp suất không đổi và không sinh công có ích).

Phương trình phản ứng hoá học có ghi rõ trạng thái của các chất và hiệu ứng nhiệt được gọi là phương trình nhiệt hoá học.

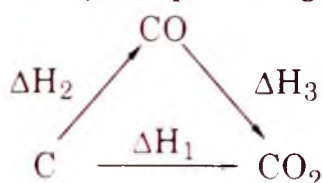
Ví dụ:



3.2. Định luật Hess

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng chỉ phụ thuộc vào bản chất và trạng thái của các chất đầu và cuối mà không phụ thuộc vào cách thức diễn biến của phản ứng.

Ví dụ, với phản ứng:



Bằng thực nghiệm người ta xác định được:

$$\Delta H_1 = - 94,1; \Delta H_2 = - 26,4; \Delta H_3 = - 67,6 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

3.3. Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng dựa vào nhiệt sinh

Nhiệt sinh của một chất là nhiệt của phản ứng tạo ra 1mol chất đó từ các đơn chất ở trạng thái bền vững.

Ví dụ:



Lưu ý: – Nhiệt sinh xác định ở điều kiện 1 atm và 298⁰K được gọi là nhiệt sinh tiêu chuẩn và ký hiệu là ΔH_s^0 .

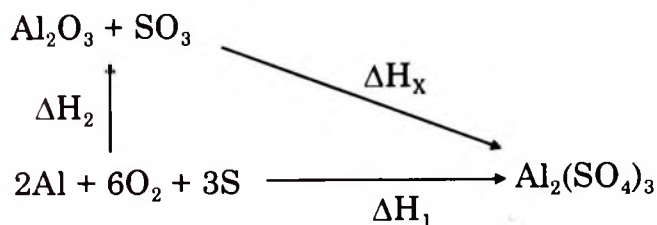
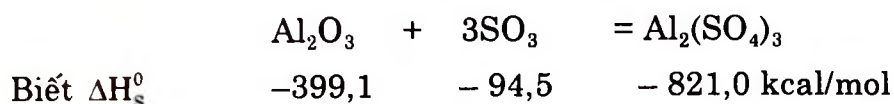
– Nhiệt sinh của các đơn chất bền bằng 0.

BẢNG 3.1. NHIỆT SINH TIÊU CHUẨN, ENTROPY TUYỆT ĐỐI VÀ BIẾN THIÊN NĂNG LƯỢNG TỰ DO SINH TIÊU CHUẨN CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT

Hợp chất	Công thức	Trạng thái	ΔH^0_s (kcal/mol)	S^0 (cal/mol.K)	ΔG^0_s (kcal/mol)
hydro	H ₂	k	0	31,2	0
oxy	O ₂	k	0	49,0	0
nitơ	N ₂	k	0	45,8	0
clo	Cl ₂	k	0	53,3	0
carbon	C	r	0	1,4	0
natri	Na	r	0	12,2	0
nước	H ₂ O	h	- 57,8	45,1	-54,69
nước	H ₂ O	l	- 68,3	16,7	-56,74
carbon oxyd	CO	k	- 26,4	47,3	-32,84
cacbon dioxyd	CO ₂	k	- 94,1	51,1	-94,33
amoniac	NH ₃	k	- 11,0	45,8	-3,91
amoniac	NH ₃	dd	- 19,3		
hydroclorid	HCl	k	- 22,1	44,7	-22,79
hydrobromid	HBr	k	- 8,67	47,48	-12,73
hydroiodid	HI	k	+ 6,3	49,4	+0,31
natri clorid	NaCl	r	- 98,6	17,32	-91,87
natri hydroxyd	NaOH	r	- 102,3	125,12	-90,19
anhydrid sulfurơ	SO ₂	k	- 71,0	59,3	-71,86
anhydrid sulfuric	SO ₃	k	- 94,5	61,4	-88,61
methan	CH ₄	k	- 17,9	44,5	-12,15
ethan	C ₂ H ₆	k	-20,4	54,8	-7,86
ethylen	C ₂ H ₄	k	+12,5	52,5	+16,3
acetylen	C ₂ H ₂	k	+54,2	48,0	+50,05
benzen	C ₆ H ₆	l	+11,7	64,4	+41,34
ethanol	C ₂ H ₅ OH	l	- 66,4	38,4	-41,81
acetaldehyd	CH ₃ CHO	l	- 39,8	63,56	-32
aceton	CH ₃ COCH ₃	l	- 59,3	47,55	-36,73
a. acetic	CH ₃ COOH	l	-115,7	38,2	-93,18
a. butyric	C ₃ H ₇ COOH	l	-128,1		
a. benzoic	C ₆ H ₅ COOH	r	-91,7		
a. fumaric	C ₄ H ₄ O ₄	r	-194,1		
succinic	C ₄ H ₆ O ₄	r	-225,0		
L alanin	C ₃ H ₇ NO ₂	r	-134,6	30,91	-88,56
glycin	C ₂ H ₅ NO ₂	r	-128,5	24,76	-90,36
a. glutamic	C ₅ H ₉ NO ₄	r	-241,2		
a. aspartic	C ₄ H ₇ NO ₄	r	-233,3		
ure	NH ₂ CONH ₂	r	- 76,3	25	
ure	NH ₂ CONH ₂	dd	- 79,6		-48,72
α -Dglucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	r	- 304,6		-219,24
saccharose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	r	- 531,5	86,19	-369,45
glycerin	C ₃ H ₈ O ₃	l	-160,45	48,95	-114,71

Ví dụ:

Xác định hiệu ứng nhiệt ΔH_x của phản ứng:



Theo định luật Hess ta có:

$$\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

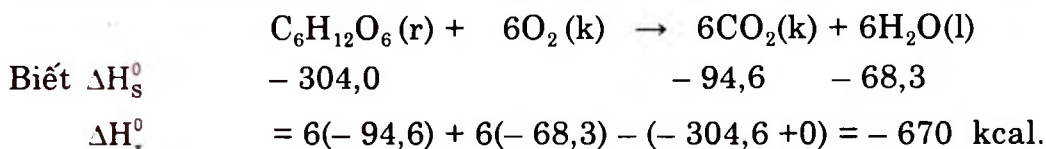
$$\Delta H_x = \Sigma \Delta H_s^0 (\text{sp}) - \Sigma \Delta H_s^0 (\text{tg})$$

$$\Delta H_x = - 821 - [3(- 94,5) - 399,1] = 138,5 \text{ kcal.}$$

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

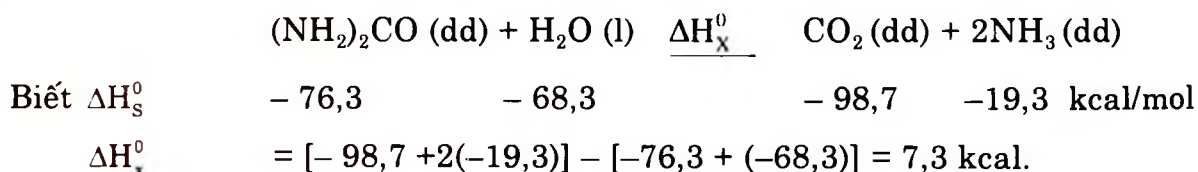
Ví dụ 1:

Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng oxy-hoá glucose ở điều kiện tiêu chuẩn.



Ví dụ 2:

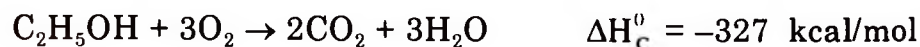
Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng thủy phân ure thành CO_2 và NH_3 (phản ứng này thực tế không xảy ra nếu thiếu urease)



3.4. Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng dựa vào nhiệt cháy

Nhiệt cháy của một chất là nhiệt của phản ứng đốt cháy 1 mol chất đó để tạo ra các oxyd cao nhất.

Ví dụ:



Lưu ý:

- Nhiệt cháy xác định ở điều kiện tiêu chuẩn được gọi là nhiệt cháy tiêu chuẩn và được ký hiệu là ΔH_c^0 .

– Nhiệt cháy của các oxyd cao nhất bằng 0.

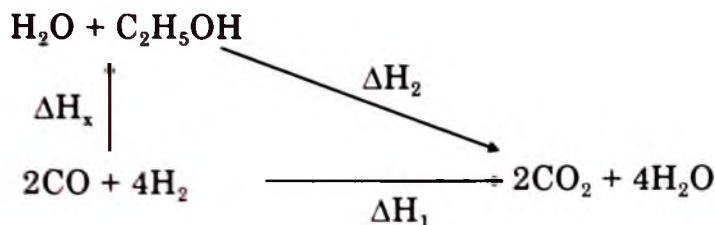
Bảng 1.2. là giá trị nhiệt cháy tiêu chuẩn của một số hợp chất. Dựa vào bảng nhiệt cháy ta có thể tính được hiệu ứng nhiệt của một phản ứng.

Vi dụ:

Xác định hiệu ứng nhiệt ΔH_x của phản ứng:



Biết: ΔH_c^0 - 67,6 - 68,3 - 326,7 kcal/mol



Theo định luật Hess ta có:

$$\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$\Delta H_x = \sum \Delta H_c^0 (\text{tg}) - \sum \Delta H_c^0 (\text{sp})$$

$$\Delta H_x = [2(-67,6) + 4(-68,3)] - (-326,7) = -81,8 \text{ kcal.}$$

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

BẢNG 3.2. NHIỆT CHÁY TIÊU CHUẨN CỦA MỘT SỐ CHẤT

Hợp chất	Trạng thái	ΔH_c^0 (kcal/mol)	Hợp chất	Trạng thái	ΔH_c^0 (kcal/mol)
hydro	k	- 68,3	phenol	l	- 372,0
methan	k	- 212,8	aceton	l	- 430,9
ethan	k	- 372,8	a. acetic	l	- 208,3
ethylen	k	- 337,2	a. benzoic	r	- 771,8
acetylen	k	- 310,6	ethyl acetat	l	- 538,0
benzen	l	- 783,4	anilin	l	- 811,9
naphthalen	r	- 123,0	toluen	l	- 934,5
cloroform	l	- 89,2	methanol	l	- 173,7
CCl ₄	l	- 37,3	ethanol	l	- 326,7

3.5. Những tính toán dựa vào nhiệt nguyên tử hoá và năng lượng liên kết

Nhiệt nguyên tử hoá của một chất là nhiệt lượng cần thiết để phân huỷ 1 mol chất ở thể khí thành các nguyên tử ở thể khí.

Nhiệt nguyên tử hoá được ký hiệu bằng ΔH .



Vi dụ:



Năng lượng của một liên kết là năng lượng cần thiết để phá vỡ 1 mol liên kết thành các nguyên tử ở thể khí.

BẢNG 3.3. NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT TRUNG BÌNH CỦA MỘT SỐ LIÊN KẾT

7	Phân tử	E (kcal/mol)	Liên kết	Phân tử	E (kcal/mol)
H – H	H ₂	104,2	O – H	H ₂ O	110,0
C – H	CH ₄	99,0	O – H	ROH	104,7
C – C	C ₂ H ₆	78,0	N – H	NH ₃	93,4
C = C	C ₂ H ₄	140,0	N – N		38,0
C ≡ C	C ₂ H ₂	193,0	N ≡ N	N ₂	225,4
C – C	C ₆ H ₆	120,0	S – H	H ₂ S	82,0
C – O	C ₂ H ₅ OH	75,0	S = O		92,0
C = O	ceton	156,0	Cl – Cl	Cl ₂	58,0
C = O	aldehyd	150,0	H – Cl	HCl	103,2
C = O	CO ₂	168,0	C – Cl	R–Cl	75,8
C ≡ N	HCN	207,9	C – N	RNH ₂	65,9
O – O	H ₂ O ₂	33,0	O = O	O ₂	117,0

Năng lượng liên kết được ký hiệu bằng E.

Vi dụ:

$E_{\text{H-H}}$ là năng lượng liên kết giữa hai nguyên tử hydro trong phân tử H₂. Năng lượng này cũng chính bằng nhiệt nguyên tử hoá của H₂.

$$\Delta H_{\text{H}_2} = E_{\text{H-H}}$$

Đối với phân tử CH₄ thì $\Delta H_{\text{CH}_4} = 4E_{\text{C-H}}$ vì trong phân tử này có 4 liên kết C–H.

Một cách tương tự $\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_4} = 4E_{\text{C-H}} + E_{\text{C=C}}$

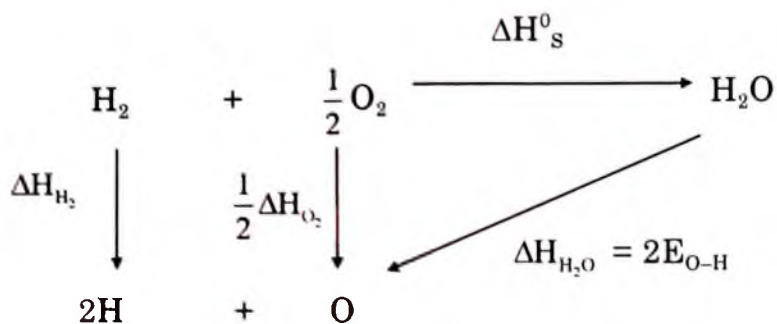
Vi dụ 1:

Tính năng lượng liên kết O – H trong phân tử H₂O biết:

$$\Delta H_{\text{S H}_2\text{O}}^0 = - 57,8 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{H}_2} = 104,2 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{O}_2} = 117,0 \text{ kcal/mol}$$



Theo định luật Hess ta có:

$$2E_{\text{O-H}} = \Delta H_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{O}_2} - \Delta H^0_s$$

$$E_{\text{O-H}} = \frac{1}{2} (104,2 + 58,5 - 57,8) = 110 \text{ kcal/mol}$$

Ví dụ 2:

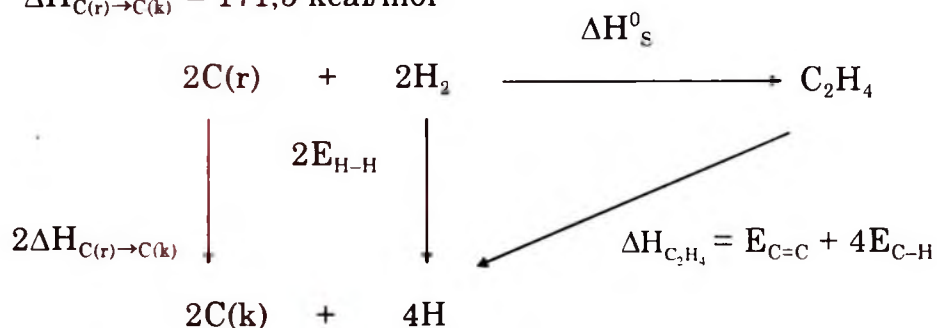
Tính năng lượng liên kết C = C trong phân tử C₂H₄ biết:

$$\Delta H^0_{\text{C}_2\text{H}_4} = 12,5 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{\text{H-H}} = 104,2 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{\text{C-H}} = 99,0 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{C(r)} \rightarrow \text{C(k)}} = 171,5 \text{ kcal/mol}$$



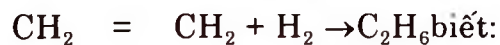
Theo định luật Hess ta có:

$$E_{\text{C=C}} = 2\Delta H_{\text{C(r)} \rightarrow \text{C(k)}} + 2E_{\text{H-H}} - \Delta H^0_s - 4E_{\text{C-H}}$$

$$E_{\text{C=C}} = 2 \cdot 171,5 + 2 \cdot 104,2 - 12,5 - 4 \cdot 99,0 = 142,5 \text{ kcal/mol}$$

Ví dụ 3:

Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng hydro hoá ethylen:

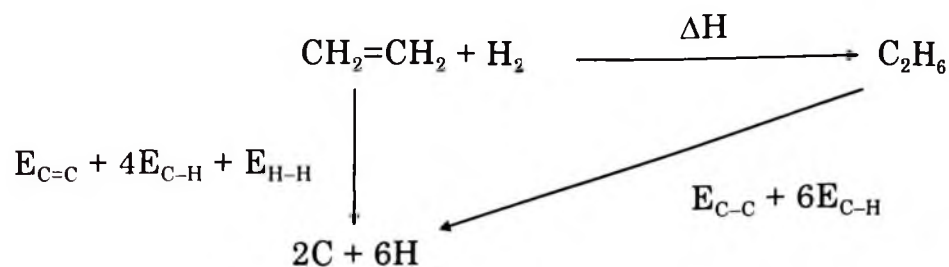


$$E_{\text{C=C}} = 142,5 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{\text{C-H}} = 99,0 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{\text{H-H}} = 104,2 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{\text{C-C}} = 78,0 \text{ kcal/mol}$$



Theo định luật Hess ta có:

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= E_{\text{C}=\text{C}} + E_{\text{H}-\text{H}} - 2E_{\text{C}-\text{H}} - E_{\text{C}-\text{C}} \\
 &= 142,5 + 104,2 - 2.99,0 - 78,0 = -29,3 \text{ kcal/mol}
 \end{aligned}$$

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng năng lượng liên kết trong các chất tham gia trừ đi tổng năng lượng liên kết trong các chất sản phẩm phản ứng.

4. NGUYÊN LÝ THỨ II CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

4.1. Nội dung và các cách phát biểu

Nội dung:

Nguyên lý thứ II đề cập đến một đặc tính khác của năng lượng. Đó là trong khi các dạng năng lượng khác có thể biến hoàn toàn thành nhiệt thì nhiệt lại chỉ có thể biến một phần thành các dạng năng lượng khác.

Nghiên cứu nguyên lý thứ II cho phép rút ra một số hàm số trạng thái làm tiêu chuẩn để xét đoán một phản ứng nhất định có thể tự xảy ra không.

Phát biểu:

- Nhiệt không thể tự truyền từ một vật lạnh sang một vật nóng hơn. Clausius 1850.

- Không thể có động cơ vĩnh cửu loại 2 là động cơ biến hoàn toàn nhiệt nhận được thành công (cũng có nghĩa động cơ làm việc mà không chịu một sự mất mát nhiệt nào).

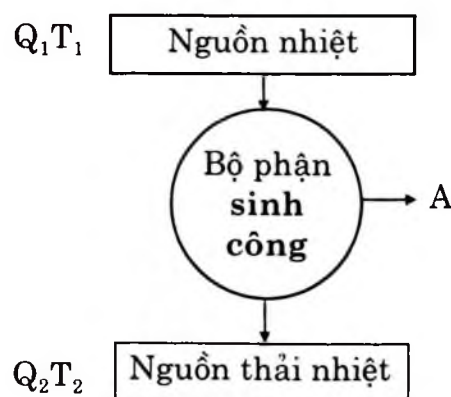
- Tồn tại một hàm số trạng thái gọi là entropy ký hiệu là S mà biến thiên của nó trong một quá trình thuận nghịch ΔS bằng tỷ số giữa nhiệt lượng trao đổi trong quá trình đó và nhiệt độ tại đó xảy ra sự trao đổi nhiệt. Nghĩa là:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{in}}}{T} \quad (3.4)$$

Đối với quá trình không thuận nghịch:

$$\Delta S > \frac{Q_{\text{ktn}}}{T} \quad (3.5)$$

Ta hãy xem xét sơ đồ một máy nhiệt



Hiệu suất của máy:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.6)$$

Từ đó có thể đi đến kết luận:

– Hiệu suất của một máy nhiệt không bao giờ đạt được 100% vì T_2 không khi nào đạt được giá trị 0° tuyệt đối. Điều này cũng có nghĩa không thể nào biến hoàn toàn nhiệt nhận được thành công (không có mất mát nhiệt năng).

Vì vậy biểu thức (3.6) được gọi là biểu thức của nguyên lý II.

4.2. Khái niệm về entropy

4.2.1. Quá trình tự diễn biến

Các quá trình tự diễn biến là quá trình tự nó có khả năng xảy ra mà không cần tác động từ bên ngoài.

Ví dụ:

Nhóm quá trình A:

- Nước chảy từ chỗ cao đến chỗ thấp.
- Khí chuyển từ nơi có áp suất cao đến nơi có áp suất thấp.
- Nhiệt truyền từ vật nóng sang vật lạnh.

Trong nhóm này hệ mất dần khả năng sinh công (giảm năng lượng) và chuyển dần đến trạng thái cân bằng.

Nhóm quá trình B:

- Cục nước đá tự chảy thành nước.
- Sự khuếch tán vào nhau của hai khí khác nhau.
- Nhiều phản ứng phân huỷ chất cũng tự xảy ra, ví dụ: $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$

Trong nhóm này hệ chuyển từ trạng thái sắp xếp có trật tự sang trạng thái kém trật tự hơn.

Tất cả các quá trình tự diễn biến nói trên đều không thể tự xảy ra theo chiều ngược lại, chúng là những quá trình bất thuận nghịch.

4.2.2. Entropy

Trong các ví dụ ở nhóm A dễ dàng tìm thấy tiêu chuẩn để quá trình tự diễn biến. Đó là sự chênh lệch về độ cao (Δh), về áp suất (Δp), và về nhiệt độ (ΔT). Vậy ở nhóm B tiêu chuẩn tự diễn biến là gì? Và tiêu chuẩn nào có thể áp dụng chung cho các quá trình tự diễn biến? Đó là biến thiên của một đại lượng mới S gọi là entropy và ký hiệu là (ΔS).

Về ý nghĩa vật lý, entropy là thước đo mức độ hỗn độn của vật chất: ứng với trạng thái có trật tự (ít hỗn độn) S có giá trị nhỏ, hệ ở trạng thái càng hỗn độn S có giá trị càng lớn.



Trong nhiệt động học thống kê người ta liên hệ mức độ hỗn độn của hệ với một đại lượng gọi là xác suất nhiệt động W .

Theo Boltzmann, entropy có quan hệ với W qua hệ thức:

$$S = k \ln W$$

Trong đó: k là hằng số Boltzmann

W là xác suất nhiệt động của hệ, biểu thị số trạng thái vi mô ứng với một trạng thái vĩ mô của hệ.

Ví dụ: Trạng thái vĩ mô của một khối khí được đặc trưng bằng các thông số vĩ mô như p, V, T, n .

Trạng thái vi mô của nó đặc trưng bằng các thông số vi mô của từng tiểu phân như động năng, vận tốc của phân tử.

Theo giả thiết của Planck, chỉ ở nhiệt độ 0 tuyệt đối (0°K) thì số trạng thái vi mô mới bằng 1 ($W=1$) và $S=0$.

Vì vậy vật chất càng hỗn độn thì số trạng thái vi mô (W) càng lớn, entropy càng lớn.

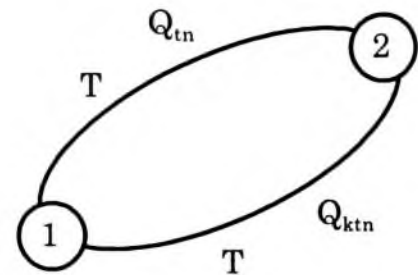
Quá trình tự diễn biến có xu hướng đưa hệ từ trạng thái có trật tự sang trạng thái mất trật tự cũng có nghĩa là theo chiều tăng entropy ($\Delta S > 0$).

Đối với những quá trình có liên quan đến nhiệt

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \quad (3.7)$$

Q là nhiệt lượng mà hệ đã trao đổi trong quá trình hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 còn T là nhiệt độ tại đó xảy ra sự trao đổi nhiệt.

Dấu $=$ đối với quá trình thuận nghịch, dấu $>$ đối với quá trình bất thuận nghịch.



Ví dụ:

Tính biến thiên entropy của 1 mol nước đá nóng chảy chậm chạp (coi là thuận nghịch) ở $0^{\circ}\text{C} = 273^{\circ}\text{K}$, biết nhiệt nóng chảy của nước đá là 1436,3 cal/mol.

$$\Delta S = \frac{Q_m}{T} = \frac{+1436,3}{273} = + 5,26 \text{ cal/mol.K}$$

Từ biểu thức (3.7) có thể rút ra kết luận:

Trong một hệ cô lập ($Q = 0$) thì một quá trình tự diễn biến (bất thuận nghịch) kèm theo sự tăng entropy của hệ $\Delta S > 0$, một quá trình thuận nghịch hay cân bằng có $\Delta S = 0$

Nói một cách khác trong một hệ cô lập nếu biến thiên entropy của một quá trình có giá trị dương thì quá trình đó có thể tự diễn biến, nếu bằng 0 thì hệ nằm ở trạng thái cân bằng. Như vậy biến thiên entropy là một tiêu chuẩn để xét đoán một quá trình có tự xảy ra không trong hệ cô lập.

4.3. Năng lượng tự do và tiêu chuẩn tự diễn biến của một quá trình

Từ hai nhóm quá trình tự diễn biến nói trên ta thấy có hai khuynh hướng:

- Hệ giải phóng năng lượng ($\Delta H < 0$) và đạt tới trạng thái bền vững hơn.
- Hệ từ trạng thái có trật tự chuyển đến trạng thái vô trật tự ($\Delta S > 0$).

Như vậy cả hai yếu tố enthalpy và entropy quyết định khuynh hướng tự diễn biến của một quá trình nhất định. Để xét đoán một quá trình có thể tự xảy ra hay không cần phải đánh giá đồng thời hai yếu tố trên.

Nếu một quá trình nào đó có $\Delta H < 0$ và $\Delta S > 0$ thì chắc chắn là một quá trình tự diễn biến. Tuy nhiên điều gì sẽ xảy ra nếu một quá trình không đồng thời thoả mãn hai tiêu chuẩn trên và khi đó thì tiêu chuẩn nào cho phép đánh giá chiều hướng tự diễn biến.

Giải pháp này được thực hiện khi sử dụng một hàm trạng thái mới bao gồm cả hai yếu tố nói trên. Đó là thế đẳng áp đẳng nhiệt hay năng lượng tự do, ký hiệu G.

$$G = H - TS$$

Biến thiên năng lượng tự do khi hệ chuyển từ một trạng thái này sang một trạng thái khác được xác định bằng biểu thức:

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

Như vậy ΔG là năng lượng liên quan với biến thiên năng lượng toàn phần của hệ ΔH trừ đi năng lượng làm tăng độ hỗn độn của hệ $Q = T\Delta S$. Nói một cách khác đó là năng lượng được giải phóng bởi hệ và có thể thực hiện công có ích.

Vì rằng một hệ bất kỳ luôn luôn có xu hướng giảm năng lượng và sinh công nên một quá trình sẽ tự diễn biến khi $\Delta G < 0$. Khi $\Delta G = 0$ hệ đạt đến trạng thái cân bằng.

Từ biểu thức nguyên lý I: $\Delta U = Q + A' - P\Delta V$

Từ nguyên lý II ta có: $Q = T\Delta S$

$$\begin{aligned} \text{Từ đó:} \quad A' &= \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \\ &= U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 - TS_2 + TS_1 \\ &= (U_2 + PV_2 - TS_2) - (U_1 + PV_1 - TS_1) \\ &= (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) \end{aligned}$$

Nếu thay $H - TS = G$ ta có:

$$A' = G_2 - G_1 = \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Từ biểu thức $G = H - TS$ ta thấy năng lượng tự do là một phần năng lượng toàn phần của hệ, phần đó trong biến đổi có thể sinh công có ích ($A' = \Delta G$), phần còn lại ($T\Delta S = Q$) không thể sinh công, tồn tại dưới dạng nhiệt, làm tăng độ hỗn loạn của hệ.

Như vậy để xem xét một quá trình có thể tự xảy ra không ta phải xác định ΔG .



BẢNG 3.4. TÁC ĐỘNG CỦA CÁC YẾU TỐ ENTHALPY VÀ ENTROPY LÊN CHIỀU HƯỚNG DIỄN BIẾN CỦA MỘT PHẢN ỨNG

	ΔH	ΔS	ΔG	Kết luận	Ví dụ
1	-	+	-	Tự xảy ra	$2O_3 \rightarrow 3O_2$
2	+	-	+	Không tự xảy ra	$3O_2 \neq 2O_3$
3	-	-	ở t ^o thấp	Tự xảy ra ở t ^o thấp	$O_2 + 2H_2 \rightarrow H_2O$
4	+	+	ở t ^o cao	Tự xảy ra ở t ^o cao	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$
5	-	0	-	Tự xảy ra	$Zn + Cu^{2+} \rightarrow$
6	+	0	+	Không tự xảy ra	$Cu + Zn^{2+} \neq$
7	0	+	-	Tự xảy ra	Khuếch tán 2 khí vào nhau
8	0	-	+	Không tự xảy ra	Tách riêng hỗn hợp 2 khí

4.4. Các phương pháp tính biến thiên năng lượng tự do của phản ứng

4.4.1. Tính theo biến thiên enthalpy và entropy

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

ký hiệu ⁰ để chỉ các giá trị lấy ở điều kiện tiêu chuẩn (T = 298^oK, p = 1atm)

ΔH^0 bằng hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở điều kiện tiêu chuẩn, có thể tính được dựa vào nhiệt sinh hay nhiệt cháy của các chất (bảng 1.1 và 1.2).

ΔS^0 là biến thiên entropy của phản ứng, có thể tính được qua các giá trị entropy chuẩn của các chất S^0 (bảng 1.1). Vì S là hàm trạng thái nên:

$$\Delta S_{p/u}^0 = \sum S_{s/p}^0 - \sum S_{u/g}^0$$

Ví dụ 1:

Cho phản ứng $CaCO_3(r) \rightleftharpoons CaO(r) + CO_2(k)$

Biết ΔH_s^0 (kcal/mol) -288,5 -151,9 -94,0

S^0 (cal/mol) 22,2 9,5 51,1

Hãy - Xác định chiều tự xảy ra của phản ứng ở điều kiện chuẩn.
 - Xác định nhiệt độ tại đó $CaCO_3$ bắt đầu bị phân huỷ.

Giải: $\Delta G_{p/u}^0 = \Delta H_{p/u}^0 - T \Delta S_{p/u}^0$

$$\Delta H_{p/u}^0 = -151,9 - 94,0 + 288,5 = 42,6 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S_{p/u}^0 = 51,1 + 9,5 - 22,2 = 38,4 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G_{p/u}^0 = 42,6 \cdot 10^3 - 298 \cdot 38,4 = 33.156,8 \text{ cal/mol} > 0$$

Vậy phản ứng thuận có $\Delta G^0 > 0$, tức là phản ứng phân huỷ $CaCO_3$ không xảy ra ở điều kiện chuẩn.

Phản ứng này chỉ xảy ra ở nhiệt độ T khi:

$$\Delta G_{p/u}^T = \Delta H_{p/u}^T - T \Delta S_{p/u}^T < 0$$

tức là khi $T \Delta S_{p/u}^T > \Delta H_{p/u}^T$

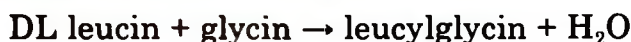
$$T > \frac{\Delta H^T}{\Delta S^T}$$

Nếu bỏ qua ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu ứng nhiệt và biến thiên entropy của phản ứng tức là coi $\Delta H_{p/u}^0 \approx \Delta H_{p/u}^T$ và $\Delta S_{p/u}^0 \approx \Delta S_{p/u}^T$ ta có:

$$T > \frac{42,6 \cdot 10^3}{38,4} = 1109,4^\circ \text{K} \approx 836^\circ \text{C}$$

Ví dụ 2:

Tính biến thiên năng lượng tự do của phản ứng:



Biết ΔH_s^0 -154,2 -126,7 -207,1 -68,3

S^0 49,5 21,6 67,2 16,7

Giải: $\Delta H_{p/u}^0 = -207,1 - 68,3 - (-154,2 - 126,7) = 5,4 \text{ kcal/mol}$

$$\Delta S_{p/u}^0 = 67,2 + 16,7 - (49,5 + 26,1) = 8,3 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G_{p/u}^0 = 5400 - 298 \cdot 8,3 = 2920 \text{ cal/mol} > 0$$

Vậy ở điều kiện tiêu chuẩn phản ứng không tự xảy ra.

4.4.2. Tính theo biến thiên năng lượng tự do sinh của các chất ΔG_s^0

Hiện nay người ta đã tính được năng lượng tự do sinh của nhiều chất. Từ các số liệu này có thể tính biến thiên năng lượng tự do của phản ứng tương tự như tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng khi biết ΔH_s^0 của các chất trong phản ứng.

$$\Delta G_{p/u}^0 = \sum \Delta S_{S(\text{sản phẩm})}^0 - \sum \Delta S_{S(\text{tham gia})}^0$$

Ví dụ:

Tính biến thiên năng lượng tự do chuẩn (ΔG^0) của phản ứng:



Biết ΔS_s^0 144,4 56,7 202,0 kcal/mol

Giải: $\Delta G_{p/u}^0 = 202,0 - (144,4 + 56,7) = -0,88 \text{ kcal/mol}$

• Tính theo thế oxy - hoá khử tiêu chuẩn

Biến thiên năng lượng tự do chuẩn của một phản ứng oxy hoá khử liên quan với suất điện động tiêu chuẩn E^0 của nguyên tố Ganvanic trong đó xảy ra phản ứng đó bằng biểu thức:

$$\Delta G^0 = -n F E^0 \quad (\text{xem phần điện hoá học})$$

Trong đó n : Số electron trao đổi trong phản ứng

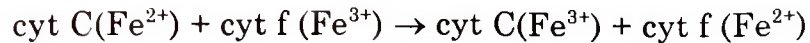
E^0 : Suất điện động tiêu chuẩn = $\varepsilon^0(+)$ - $\varepsilon^0(-)$

F : Số Faraday bằng 23.061 calo/đlg



Ví dụ:

Tính ΔG^0 của phản ứng xảy ra trong chuỗi hô hấp tế bào với sự tham gia của các coenzym cytochrom (cyt):



Từ bảng ta có $E^0 = 0,11 \text{ V}$ $n = 1$

Vậy $\Delta G^0 = -1 \times 23061 \times 0,11 = -2540 \text{ calo/mol}$

4.4.3. Tính theo hằng số cân bằng của phản ứng

Biến thiên năng lượng tự do tiêu chuẩn của một phản ứng liên quan với hằng số cân bằng K của nó qua biểu thức:

$$\Delta G^0 = -2,303RT \lg K$$

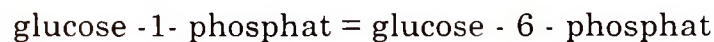
Trong đó **T:** Nhiệt độ tiêu chuẩn

R: Hằng số khí lý tưởng bằng 1,987 calo/mol.K

Ví dụ:

Tính ΔG^0 của một trong những giai đoạn trao đổi glycogen:

(sự transphosphoryl hoá)



Bằng phương pháp hoá học người ta đã xác định được rằng ở pH = 7 và 25°C nếu nồng độ ban đầu của G-1-P hay G-6-P là 0,02 M thì nồng độ lúc cân bằng tương ứng là 0,001 và 0,019 M.

Từ đó

$$K = \frac{[\text{G- 6- P}]}{[\text{G- 1- P}]} = \frac{0,019}{0,001} = 19$$

Vậy $\Delta G^0 = -2,303 \cdot 1,987 \cdot \lg 19 = -1745 \text{ calo/ mol}$

Nghĩa là ở điều kiện tiêu chuẩn, quá trình transphosphoryl hoá là tự diễn biến.

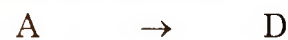
4.4.4. Tính toán dựa vào biến thiên năng lượng tự do của các phản ứng nối tiếp

Người ta có thể tính được biến thiên năng lượng tự do của một phản ứng dựa trên tính chất cộng của năng lượng tự do.

Nếu có một số phản ứng nối tiếp với các ΔG^0 tương ứng:



thì biến thiên năng lượng tự do của phản ứng tổng cộng



$$\Delta G_{p/t}^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0$$

Vi dụ:

Xác định biến thiên năng lượng tự do ΔG_{ATP}^0 của phản ứng:



Biết: $ATP + \text{glucose} \rightarrow ADP + \text{glucose-6-P}$

$$K_1 = 661 \quad \Delta G_1^0 = -4,0 \text{ kcal/mol}$$



$$K_2 = 171 \quad \Delta G_2^0 = -3,3 \text{ kcal/mol}$$

Từ đó $\Delta G_{ATP}^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 = -4,0 - 3,3 = -7,3 \text{ kcal/mol}$

4.5. Sự phụ thuộc của biến thiên năng lượng tự do vào nồng độ

Các giá trị ΔG^0 tương ứng với nồng độ chuẩn là 1M. Biến thiên năng lượng tự do trong điều kiện khác với nồng độ chuẩn được tính bằng biểu thức:

Nếu có phản ứng: $A + B \rightarrow C + D$ thì

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Ở điều kiện cân bằng ta có $\Delta G = 0$. Từ đó

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{[C]'[D]'}{[A]'[B]'} = -RT \ln K_c$$

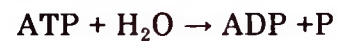
Thay giá trị của ΔG^0 vào biểu thức ta được:

$$\Delta G = -RT \ln K_c + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Từ biểu thức này, khi đã xác định được ΔG^0 ta có thể tính biến thiên ΔG của một phản ứng ở những nồng độ bất kỳ. Ví dụ qua tính toán hoặc bằng thực nghiệm in vitro xác định ΔG^0 ta có thể tính biến thiên ΔG ở điều kiện in vivo.

Vi dụ:

Phản ứng thủy phân ATP thành ADP ở điều kiện tiêu chuẩn:



$$1M \quad \quad \quad 1M \quad 1M$$

có $\Delta G^0 = -7000 \text{ cal/mol}$. Tính ΔG của phản ứng ở điều kiện sinh lý.

Người ta đã xác định được trong cơ thể $[ATP] \approx [ADP] [P] \approx 10^{-2} - 10^{-3}M$

Từ đó:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[ADP][P]}{[ATP]}$$

$$\Delta G = -7000 + RT \ln [P] \text{ có giá trị từ } 9800 - 11000 \text{ cal/mol}$$

4.6. Thế chuyển nhóm – Các hợp chất giàu năng lượng (cao năng)

Cũng như những phản ứng hoá học thông thường, các phản ứng của quá trình

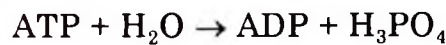


trao đổi chất trong cơ thể luôn luôn kèm theo một biến thiên năng lượng tự do (ΔG hay ΔG^0).

Các nhà hoá sinh thường quan tâm đến những phản ứng có biến thiên năng lượng tự do âm (ΔG hay $\Delta G^0 < 0$) với ý nghĩa đây là phần năng lượng mà cơ thể có thể dùng để thực hiện công có ích như các quá trình sinh tổng hợp, vận chuyển ion, cơ cơ, thực hiện các sung điện của tế bào thần kinh...

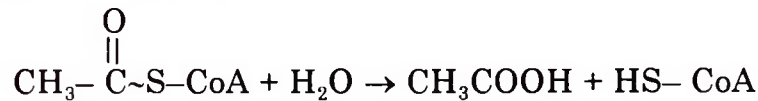
Người ta thường sử dụng danh từ **thế chuyển nhóm** để chỉ biến thiên năng lượng tự do của phản ứng chuyển một nhóm nhất định từ một phân tử chất này (chất cho) sang một chất khác (chất nhận) thường là nước. Như vậy thế chuyển nhóm theo một nghĩa hẹp chính là biến thiên năng lượng tự do của phản ứng thủy phân một hợp chất sinh học (chính xác hơn là thủy phân một liên kết).

Ví dụ, phản ứng thủy phân ATP trong điều kiện cơ thể:



$\Delta G^0 = -7,3$ kcal/mol được gọi là thế chuyển nhóm phosphat của ATP.

Phản ứng thủy phân acetyl CoA:



$\Delta G^0 = -8,2$ kcal/mol là thế chuyển nhóm acetyl của acetyl CoA sang nước.

BẢNG 3.5. THẾ CHUYỂN NHÓM CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT

Hợp chất	ΔG^0 kcal/mol	Hợp chất	ΔG^0 kcal/mol
creatinphosphat	-10,3	glucose-1-phosphat	-5,0
acetyl-S-CoA	-8,2	glucose-6-phosphat	-3,3
argininphosphat	-7,7	alanylglycin	-4,1
ATP	-7,3	acetyl cholin	-3,2

Những hợp chất có $\Delta G^0 > -6$ kcal/mol thường được gọi là những hợp chất giàu năng lượng (hay hợp chất cao năng). Trong công thức cấu tạo của các hợp chất này, liên kết tại đó xảy ra sự thủy phân được ký hiệu bằng dấu ~.

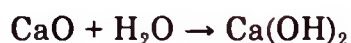
Ví dụ phân tử ATP: Adenosin -P ~ P ~ P



Các phản ứng thủy phân của các chất cao năng thường đóng vai trò "kèm" những phản ứng đòi hỏi năng lượng theo cơ chế phản ứng liên hợp rất phổ biến trong cơ thể.

CÂU HỎI TỰ LƯỢNG GIÁ

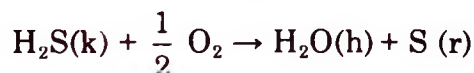
- 3.1.** Thế nào là nội năng của một hệ? Nội năng phụ thuộc vào những yếu tố nào?
- 3.2.** Nội dung và biểu thức của nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học.
- 3.3.** Hiệu ứng nhiệt của phản ứng. Phát biểu định luật Hess về hiệu ứng nhiệt của phản ứng. Tại sao nói định luật Hess là hệ quả của nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học.
- 3.4.** Định nghĩa nhiệt sinh, nhiệt cháy của một chất. Công thức tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng dựa vào nhiệt sinh, nhiệt cháy.
- 3.5.** Định nghĩa nhiệt nguyên tử hoá của một chất. Năng lượng liên kết là gì? Chúng có quan hệ với nhau như thế nào?
- 3.6.** Tính ΔH_f^0 của Ca(OH)_2 biết hiệu ứng nhiệt của phản ứng:



$$\Delta H = -15,26 \text{ kcal/mol}$$

ΔH_f^0 của CaO và H_2O tương ứng là: $-151,8$ và $-68,3$ kcal/mol.

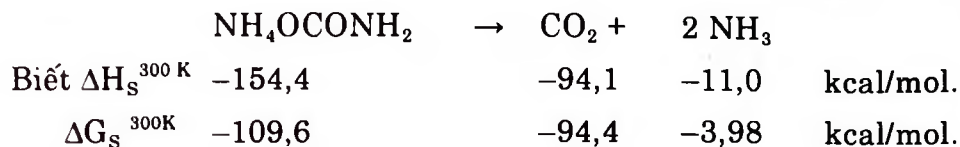
- 3.7.** Khi đốt cháy 1 mol glucose thấy thoát ra 673 kcal. Tính ΔH_f^0 của glucose biết ΔH_f^0 của CO_2 và H_2O tương ứng là: $-94,1$ và $-68,3$ kcal/mol.
- 3.8.** Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$ biết năng lượng liên kết $E_{\text{H-H}} = 104$; $E_{\text{C-C}} = 147$; $E_{\text{C-C}} = 83$; $E_{\text{C-H}} = 98,8$ kcal/mol.
- 3.9.** Nội dung và cách phát biểu nguyên lý thứ II của nhiệt động học. Entropy là gì? Ý nghĩa của hàm số này.
- 3.10.** Năng lượng tự do là gì? Dựa vào nó khi nào một phản ứng tự diễn biến?
- 3.11.** Tác động của các yếu tố enthalpy và entropy lên chiều hướng diễn biến của một phản ứng.
- 3.12.** Các phản ứng sau đây có xảy ra không ở điều kiện tiêu chuẩn?
- a) $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$ $\Delta H > 0$
- b) $\text{C}_6\text{H}_6(\text{h}) + \frac{15}{2}\text{O}_2(\text{k}) = 6\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = -718,6$ kcal/mol.
- c) $\text{CaCO}_3(\text{r}) \rightarrow \text{CaO}(\text{r}) + \text{CO}_2$ $\Delta H = 42,6$ kcal/mol.
- d) $\text{SO}_2(\text{k}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3(\text{k})$ $\Delta H = -23,7$ kcal/mol.
- 3.13.** Phản ứng sau đây xảy ra theo chiều nào ở điều kiện tiêu chuẩn?



Biết ΔH_f^0	- 4,8	-57,8			kcal/mol.
S_{298}^0	49,1	49,0	45,1	7,6	cal/mol.K

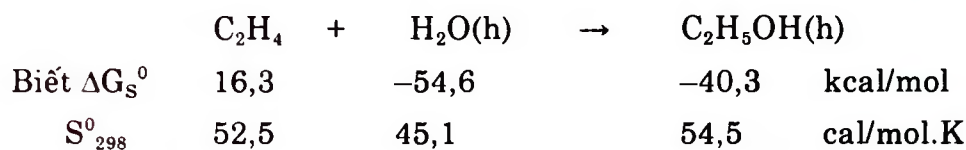


3.14. Cho phản ứng:



Hỏi: Ở điều kiện này (300°K) phản ứng xảy ra theo chiều nào? Ở nhiệt độ nào thì phản ứng diễn ra theo chiều ngược lại?

3.15. Cho phản ứng:



Hỏi: Ở 25°C phản ứng diễn ra theo chiều nào? Toả nhiệt hay thu nhiệt.

3.16. Nêu một vài phương pháp xác định biến thiên năng lượng tự do của phản ứng. Thế chuyển nhóm là gì? Đối với những hợp chất sinh học thì thế chuyển nhóm được quy ước như thế nào? Hãy cho biết ý nghĩa của bảng thế chuyển nhóm. Thế nào là liên kết giàu năng lượng (liên kết có năng lượng cao).

Bài 4

ĐỘNG HOÁ HỌC

MỤC TIÊU

1. Phát biểu và giải thích biểu thức của định luật tác dụng khối lượng về ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ phản ứng.
2. Thiết lập được phương trình động học của một số phản ứng đơn giản có bậc khác nhau.
3. Trình bày được những quy luật về ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng.
4. Trình bày được cơ chế chung và giải thích được vai trò của chất xúc tác trong phản ứng hoá học.
5. Vận dụng được nguyên lý Le Chatelier để dự đoán chiều chuyển dịch của một cân bằng khi có tác động của một số yếu tố
6. Phân biệt và viết được sơ đồ của một số phản ứng phức tạp.

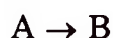
MỞ ĐẦU

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

1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM

1.1. Tốc độ phản ứng

Nếu ta có phản ứng hoá học:



Tốc độ trung bình của phản ứng được xác định bằng biến thiên nồng độ của chất tham gia hay chất sản phẩm của phản ứng trong một đơn vị thời gian.

$$\bar{v} = \frac{[B]_2 - [B]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{d[B]}{dt}$$

Tốc độ tức thời được tính bằng đạo hàm bậc nhất của nồng độ theo thời gian

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{d[B]}{dt}$$



hay
$$-\frac{d[A]}{dt}$$

Với phản ứng: $aA + bB \rightarrow pP$

để tốc độ phản ứng là đơn giá, v được tính theo biểu thức:

$$v = -\frac{d[A]}{adt} = -\frac{d[B]}{bdt} = \frac{d[P]}{pdt}$$

1.2. Phản ứng đơn giản và phản ứng phức tạp

Phản ứng đơn giản là phản ứng chỉ diễn ra qua một giai đoạn (một tương tác)

Ví dụ:



Mỗi phản ứng trên được gọi là một phản ứng cơ sở.

Phản ứng phức tạp là phản ứng diễn ra qua một số giai đoạn (gồm nhiều phản ứng cơ sở).

Ví dụ:

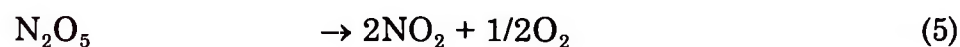


Phản ứng này diễn ra qua một số giai đoạn sau đây:



Những phản ứng có hệ số trong phương trình lớn thường là những phản ứng phức tạp vì xác suất để nhiều phân tử đồng thời va chạm vào nhau là rất nhỏ. Tuy nhiên cũng cần lưu ý là có những phản ứng nhìn bề ngoài tưởng là đơn giản nhưng thực tế lại là phản ứng phức tạp nghĩa là gồm nhiều phản ứng cơ sở.

Ví dụ:



Toàn bộ các phản ứng cơ sở diễn ra trong một phản ứng phức tạp thể hiện cơ chế của phản ứng.

2. ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

2.1. Định luật tác dụng khối lượng

Xuất phát từ quan điểm cho rằng muốn có phản ứng xảy ra thì các phân tử

hay nguyên tử phản ứng phải va chạm vào nhau, vì vậy nếu số va chạm càng lớn thì tốc độ phản ứng càng lớn mà số va chạm lại phụ thuộc vào nồng độ.

Vào những năm 1864 – 1867 Gulberg, Waager (Guynbec và Oago) người Na Uy đã nêu ra một định luật có nội dung như sau:

"Ở một nhiệt độ không đổi tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với tích số nồng độ các chất tham gia phản ứng với những lũy thừa xác định"

Nếu có phản ứng:



thì theo định luật ta có:

$$v = k [A]^m [B]^n \quad (4.1)$$

Các lũy thừa m, n được xác định bằng con đường thực nghiệm. Trong trường hợp phản ứng đơn giản nó trùng với hệ số của A và B trong phương trình hoá học.

Vi dụ:

Đối với các phản ứng (1) (2) (3) ở trên ta có:

$$v = k_1 [C_2H_6N_2]$$

$$v = k_2 [H_2][I_2]$$

$$v = k_3 [NO]^2 [O_2]$$

còn đối với phản ứng phức tạp thì các số mũ của nồng độ có thể không trùng với hệ số của phương trình hoá học. Ví dụ đối với các phản ứng (4) và (6) bằng thực nghiệm người ta đã thiết lập được phương trình sau:

$$v = k_3 [NO]^2 [H_2]$$

$$v = k [CO][Cl_2]^{3/2}$$

Trong phương trình của định luật tác dụng khối lượng (phương trình 4.1):

[A], [B]: nồng độ chất A và B tính bằng mol/l.

k: hằng số tốc độ phản ứng. Nếu [A] = 1, [B] = 1 khi đó $v = k$.

Như vậy k chính là tốc độ của phản ứng khi nồng độ các chất phản ứng là 1 đơn vị. Vì vậy k còn được gọi là tốc độ riêng của phản ứng.

Giá trị của k không phụ thuộc vào nồng độ, chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và bản chất của các chất phản ứng.

2.2. Bậc và phân tử số của phản ứng

Trong động hoá học các phản ứng được phân loại theo bậc và phân tử số.

• Bậc phản ứng

Bậc phản ứng là tổng các số mũ của nồng độ viết trong biểu thức của định luật tác dụng khối lượng, tức là bằng $m + n$.



Vi dụ:

Các phản ứng (1), (2), (3), (4), (6) tương ứng là các phản ứng bậc 1, 2, 3, 3 và 5/2.

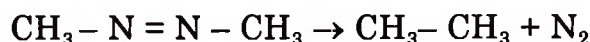
Như vậy bậc phản ứng có thể là số nguyên nhưng cũng có thể là phân số.

• **Phân tử số của phản ứng**

Sự phân loại phản ứng theo phân tử số liên quan trực tiếp với cơ chế thực của phản ứng. Nó được xác định bằng số tiểu phân (phân tử, nguyên tử hay ion) đồng thời tương tác với nhau trong một phản ứng đơn giản. Vì vậy phân tử số chỉ có thể là số nguyên.

Vi dụ:

Trong phản ứng:



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

Trong phản ứng: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ để tạo thành sản phẩm hai phân tử H_2 và I_2 phải đồng thời tham gia vào một tương tác vì vậy phản ứng được coi là phân tử số bằng hai hay phản ứng lưỡng phân tử. Những phản ứng có phân tử số bằng 3 hay cao hơn thường ít gặp vì xác suất để đồng thời 3 phân tử phản ứng với nhau rất nhỏ.

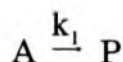
Cần lưu ý rằng trong những phản ứng đơn giản thì bậc phản ứng thường trùng với phân tử số.

3. PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC CỦA CÁC PHẢN ỨNG

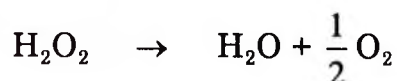
• Phương trình mô tả quan hệ định lượng giữa nồng độ các chất phản ứng và thời gian. Dựa vào phương trình động học có thể xác định được một số thông số quan trọng như hằng số tốc độ phản ứng, bậc phản ứng, chu kỳ nửa phân huỷ...

3.1. Phản ứng bậc 1

Phản ứng bậc 1 có dạng tổng quát:



Vi dụ:



Theo định nghĩa tốc độ và định luật tác dụng khối lượng ta có:

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1 [\text{A}] \quad \text{từ đó:}$$

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1 dt$$



Giải phương trình vi phân này ta được:

$$-\ln [A] + \ln [A_0] = k_1 t$$

hay $\ln [A] = -k_1 t + \ln [A_0]$

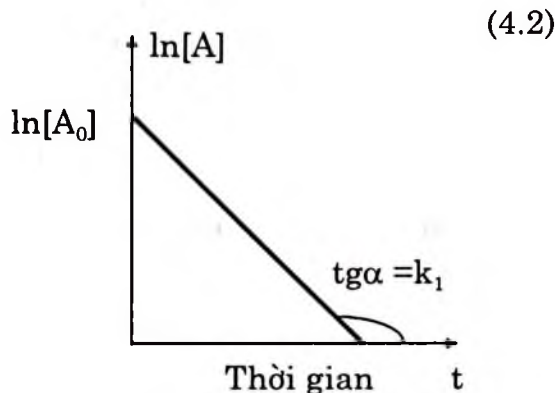
[A]: nồng độ chất A tại thời điểm t

[A₀]: nồng độ ban đầu của chất A

(khi t = 0)

Phương trình (4.2) được biểu diễn trên đồ thị là một đường thẳng tạo với trục hoành một góc α có $\text{tg}\alpha = k_1$ (hình 4.1)

Phương trình (2.2) còn viết dưới dạng:



Hình 4.1. Đồ thị phản ứng bậc 1

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[A_0]}{[A]} \quad (4.3)$$

Hằng số tốc độ phản ứng bậc một có thứ nguyên thời gian⁻¹

Gọi t_{1/2} là thời gian để nồng độ ban đầu còn lại một nửa, tức là khi:

[A] = $\frac{1}{2}$ [A₀] thay giá trị này vào phương trình (4.3) ta có:

$$k_1 = \frac{1}{t_{1/2}} \ln \frac{[A_0]}{[A]} \text{ hay } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (4.4)$$

Như vậy thời gian bán hủy của phản ứng bậc một không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu.

Các phương trình (4.2), (4.3) và (4.4) là các phương trình đặc trưng cho phản ứng bậc một.

Ví dụ:

Phản ứng bậc 1 ở 50°C có k₁ = 0,071 min⁻¹. Hỏi sau bao lâu nồng độ ban đầu [A₀] = 0,01 mol/l giảm đi 10 lần.

Giải:

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{[A_0]}{[A]} = \frac{2,303}{0,071} \lg \frac{0,01}{0,001} = 32,4 \text{ min.}$$

3.2. Phản ứng bậc 2

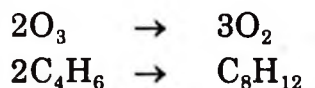
Phản ứng bậc 2 có các dạng: 2A → P

A + B → P

• Dạng: 2A $\xrightarrow{k_2}$ P



Vi dụ:



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_2 [A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2 dt$$

Giải phương trình vi phân trên ta được:

$$\frac{1}{[A]} = k_2 t + \frac{1}{[A_0]} \quad (4.5)$$

hay
$$k_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} \right) \quad (4.6)$$

Phương trình (4.5) được biểu diễn trên đồ thị là một đường thẳng tạo với trục hoành một góc α có $\text{tg}\alpha = k_2$ (hình 4.2)

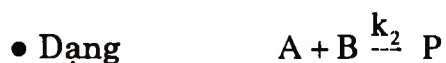
Hằng số tốc độ phản ứng bậc hai có thứ nguyên $\text{lít.mol}^{-1} \text{t}^{-1}$

Khi $t = t_{1/2}$ $[A] = \frac{1}{2} [A_0]$ ta có:

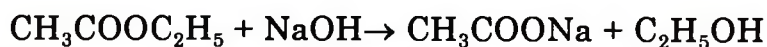
$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 [A_0]} \quad (4.7)$$

Như vậy đối với phản ứng bậc 2, $t_{1/2}$ phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của chất phản ứng.

Các phương trình (4.5), (4.6) và (4.7) là các dạng phương trình động học của phản ứng bậc 2.



Vi dụ:



Nếu $[A_0] = [B_0]$ thì tại mọi thời điểm $[A] = [B]$. Vì vậy:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_2 [A] [B] = k_2 [A]^2$$

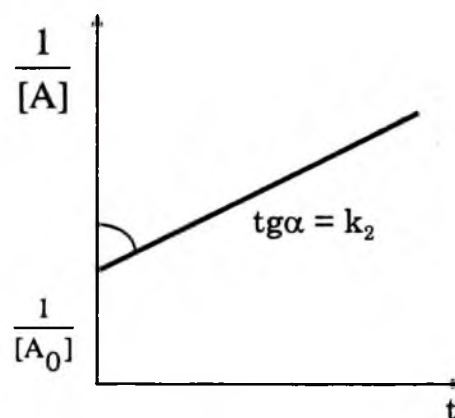
và do đó có thể áp dụng các phương trình (4.5), (4.6) và (4.7)

Nếu $[A_0] \neq [B_0]$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_2 [A] [B] \text{ từ đó } -\frac{d[A]}{[A][B]} = k_2 dt$$

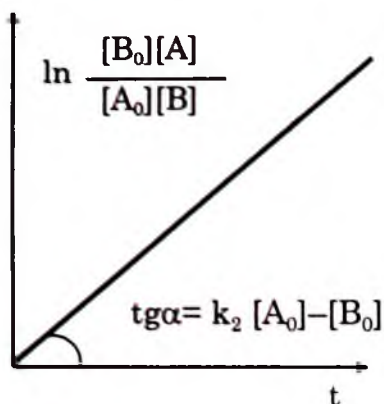
Giải phương trình vi phân trên ta được:

$$k_2 t = -\frac{1}{[A_0] - [B_0]} \ln \frac{[B_0][A]}{[A_0][B]} \quad (4.8)$$



Hình 4.2. Đồ thị phản ứng bậc 2 dạng $2A \rightarrow P$

Phương trình (4.8) được biểu diễn trên đồ thị là một đường thẳng tạo với trục hoành một góc α có $\text{tg}\alpha = k_2 [A_0] - [B_0]$ (hình 4.3)



Hình 4.3. Đồ thị phản ứng bậc 2 dạng $A + B \rightarrow P$ với $[A_0] \neq [B_0]$

Vi dụ:

Phản ứng thủy phân acetat ethyl bằng NaOH ở 10°C có hằng số tốc độ phản ứng $k_2 = 2,38 \text{ lít.mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Tính thời gian cần để xà phòng hoá 50% lượng ester khi trộn 1 lít dung dịch ester 0,05M với:

a) 1 lít NaOH 0,05M.

b) 1 lít NaOH 0,1M.

Giải: a) Ta có: $[A_0] = 0,025\text{M}$; $[B_0] = 0,025\text{M}$

$$[A] = [B] = 0,0125\text{M}$$

Thay các giá trị của $[A_0]$ và $[A]$ vào phương trình (4.6) ta được:

$$t = \frac{1}{2,38} \left(\frac{1}{0,0125} - \frac{1}{0,025} \right) = 16,8 \text{ min} = 16 \text{ min } 48$$

b) Ta có: $[A_0] = 0,025\text{M}$; $[B_0] = 0,05\text{M}$

$$[A] = 0,0125\text{M}; [B] = 0,0375\text{M}.$$

Thay các giá trị của $[A_0]$, $[A]$ và $[B_0]$, $[B]$ vào phương trình (4.8) ta được:

$$t = 6 \text{ min } 49 \text{ s}$$

3.3. Phản ứng bậc 3

Các phản ứng bậc 3 có dạng: $3A \xrightarrow{k_3} P$



Xét trường hợp đơn giản nhất.

$$v = v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3 [A]^3 \quad -\frac{d[A]}{[A]^3} = k_3 dt$$

Giải phương trình vi phân ta được:



$$\frac{1}{[A]^2} = 2k_3 t + \frac{1}{[A_0]^2} \quad (4.9)$$

Phương trình (4.9) được biểu diễn trên đồ thị là một đường thẳng tạo với trục hoành một góc α có $\operatorname{tg}\alpha = 2k_3$ (hình 4.4)

3.4. Phản ứng bậc 0



Tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào nồng độ của chất phản ứng.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_0[A]^0 = k_0$$

Giải phương trình vi phân trên ta được:

$$[A] = -k_0 t + [A_0] \quad (4.10)$$

Phương trình (4.10) được biểu diễn trên đồ thị là một đường thẳng tạo với trục hoành một góc α có $\operatorname{tg}\alpha = -k_0$ (hình 4.5)

3.5. Phương trình tốc độ của phản ứng enzym

Phương trình tốc độ của các phản ứng này có dạng đặc biệt:

$$v = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]} \quad (4.11)$$

Trong đó $[S]$ là nồng độ chất phản ứng, $[E]_0$ là nồng độ enzym, K_M là hằng số. Trong các phản ứng enzym người ta không sử dụng khái niệm bậc phản ứng vì chúng là những phản ứng phức tạp (xem phần 8).

3.6. Phương pháp xác định bậc và hằng số tốc độ của phản ứng

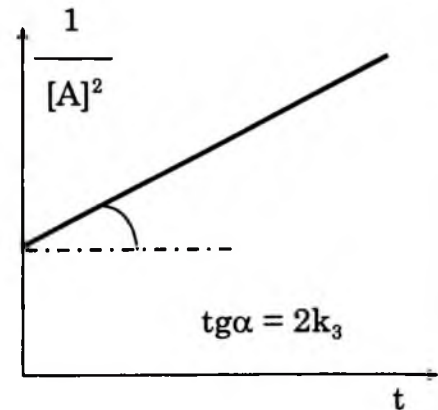
Bằng thực nghiệm người ta theo dõi sự thay đổi nồng độ các chất phản ứng theo thời gian sau đó xử lý các số liệu theo hai phương pháp.

3.6.1. Phương pháp đồ thị

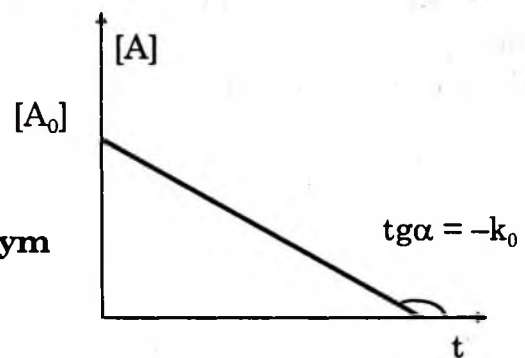
Xây dựng đồ thị tương ứng với các phản ứng bậc khác nhau. Đồ thị nào cho dạng đường thẳng thì bậc phản ứng sẽ là bậc tương ứng với đồ thị đó và trên đồ thị có thể xác định được hằng số tốc độ của phản ứng.

3.6.2. Phương pháp thay thế

Thay thế các số liệu thực nghiệm vào các phương trình động học của các phản ứng có bậc khác nhau. Kết quả ta thu được một số giá trị của hằng số tốc độ. Nếu



Hình 4.4. Đồ thị phản ứng bậc 3 dạng $3A \rightarrow P$



Hình 4.5. Đồ thị phản ứng bậc 0

các giá trị này tỏ ra là hằng định thì bậc phản ứng sẽ là bậc tương ứng với phương trình đó.

Ví dụ:

Phản ứng phân huỷ H_2O_2 theo phương trình:

$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ bằng thực nghiệm thu được các số liệu sau:

Thời gian phản ứng (min)	0	11,5	27,1	42,5
Nồng độ $[H_2O_2]$ (mM)	23,89	19,30	14,50	10,55
k_1 theo (4.3) (min^{-1})		$1,86 \cdot 10^{-2}$	$1,84 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$
k_2 (4.6) ($min^{-1} \cdot mM^{-1}$)		$8,70 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$

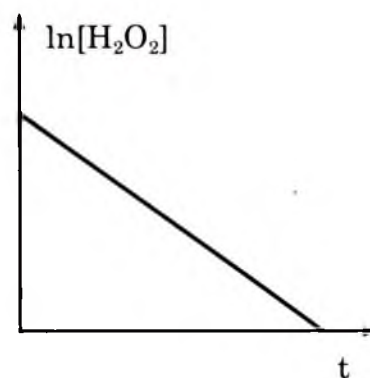
Hãy xác định bậc và hằng số tốc độ của phản ứng trên.

Giải: Xây dựng đồ thị $\ln[H_2O_2] - t$ ta được một đường thẳng (hình 4.6) vì vậy phản ứng là bậc nhất. Từ tang của góc tạo bởi đường thẳng và trục hoành tính được k_1 .

Mặt khác nếu lần lượt thay các số liệu ở bảng vào phương trình:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]}$$

Các giá trị của k_1 thu được ở bảng trên cho thấy là hằng định. Vậy phản ứng phân huỷ H_2O_2 là phản ứng bậc nhất.

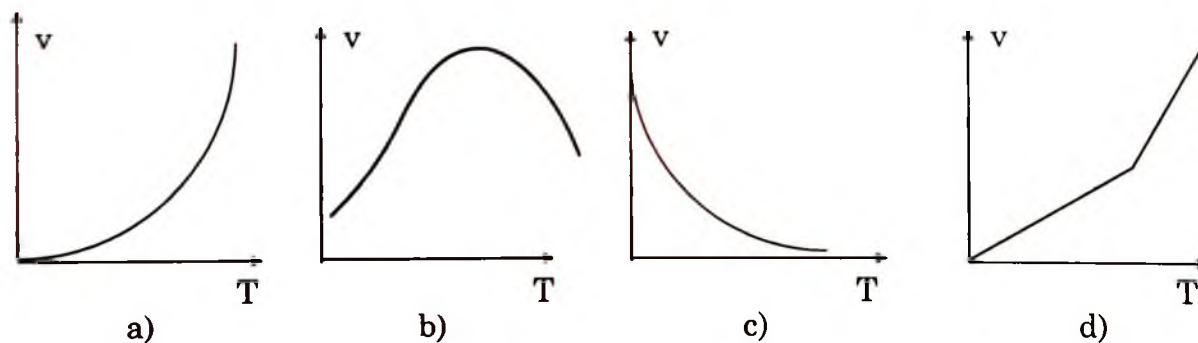


Hình 4.6. Đồ thị phản ứng bậc 1 sự phân huỷ H_2O_2

4. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng cho phép tìm hiểu bản chất của những tương tác hoá học đồng thời tìm được chế độ nhiệt tối ưu cho phản ứng hoá học.

Nhiệt độ đã ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng theo những cách khác nhau.



Hình 4.7. Đường biểu diễn các dạng khác nhau ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng

Dạng đường cong (4.7a) là phổ biến đối với phản ứng hoá học.

Dạng đường cong (4.7b) thường gặp ở những phản ứng có liên quan đến các hợp chất sinh học như các protein enzym. Với các protein ở trạng thái tự nhiên tốc độ tăng theo nhiệt độ. Nhưng khi đạt đến một nhiệt độ nào đó chúng bị biến tính, mất hiệu quả xúc tác và do đó tốc độ phản ứng giảm.

Dạng đường cong (4.7c) ít gặp. Nó xảy ra trong trường hợp phản ứng thuận nghịch mà tốc độ phản ứng nghịch phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ.

Dạng đường cong (4.7d) đặc trưng cho các phản ứng dây chuyền. Tại một nhiệt độ nhất định tốc độ phát triển mạch cực kỳ lớn, ví dụ sự nổ.

Nhưng nói chung tốc độ của đa số phản ứng hoá học tăng lên khi tăng nhiệt độ. Ảnh hưởng này tuân theo một số quy tắc sau đây:

4.1. Quy tắc Van't Hoff (Van Hốp)

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

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2-4$$

k_{T+10} : hằng số tốc độ ở nhiệt độ $T+10^0$

k_T : hằng số tốc độ ở nhiệt độ T

γ : được gọi là hệ số nhiệt độ của phản ứng

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

$$\gamma^n = \frac{k_{T+n10}}{k_T} \quad (4.12)$$

Vi dụ:

Một phản ứng có hệ số nhiệt độ $\gamma = 3$. Hỏi tăng nhiệt độ lên 40^0 thì tốc độ phản ứng tăng lên bao nhiêu lần.

Giải: Theo quy tắc Van't Hoff ta có:

$$\frac{k_{T+4.10}}{k_T} = 3^4 = 81$$

4.2. Biểu thức Arrhenius (Arêniux)

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

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + B \text{ hay } k = A.e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4.13)$$

R: *Hằng số khí lý tưởng có giá trị bằng 1,98 cal / mol.K*

A: *Hằng số hay còn gọi là thừa số trước lũy thừa.* Với những chất phản ứng có cấu trúc đơn giản thì A nhận những giá trị tương tự nhau. Đối với những phản ứng trong đó chất phản ứng có cấu trúc phức tạp, công kênh về mặt không gian hay phản ứng ở những trung tâm hoặc nhóm chức nhất định thì A nhận những giá trị khác nhau.

E: *Hằng số đôi với một phản ứng xác định,* nghĩa là nó phụ thuộc vào bản chất của các chất phản ứng. E được gọi là năng lượng hoạt hoá của phản ứng.

Từ biểu thức Arrhenius ta thấy khi nhiệt độ tăng tốc độ phản ứng tăng. Mặt khác phản ứng có năng lượng hoạt hoá càng lớn sẽ diễn ra với tốc độ càng nhỏ.

4.3. Thuyết va chạm hoạt động và năng lượng hoạt hoá

4.3.1. Thuyết va chạm

Để các nguyên tử hay phân tử có thể phản ứng được với nhau chúng phải va chạm vào nhau. Do đó tốc độ phản ứng sẽ tăng lên khi số va chạm (hay tần số va chạm) tăng.

Thuyết va chạm không giải thích được sự khác biệt rất lớn giữa kết quả tính toán lý thuyết và các kết quả thực nghiệm.

Vi dụ:

– Đôi với phản ứng: $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$

khi $[\text{HI}] = 1 \text{ mol/l}$ thì số va chạm tính được là $6 \cdot 10^{31}$ va chạm/s.cm³ nhưng thực tế số va chạm dẫn đến phản ứng chỉ là $2 \cdot 10^{14}$, có nghĩa là cứ $3 \cdot 10^{17}$ va chạm mới có 1 va chạm có hiệu quả.

– Phản ứng: $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$

hằng số k_2 xác định được bằng thực nghiệm $\cong 10^{-3}$ nhưng qua tính toán lý thuyết thì $k_2 = 1,5 \cdot 10^{11} \text{ l/mol.s}$.

– Theo tính toán khi nhiệt độ tăng 10^0 số va chạm chỉ tăng $\sim 2\%$ nghĩa là tốc độ chỉ có thể tăng $\sim 2\%$ nhưng trong thực tế theo quy tắc Van't Hoff tốc độ phản ứng lại tăng ít nhất là 200%. Điều này không thể giải thích được nếu chỉ dựa vào số va chạm đơn thuần.

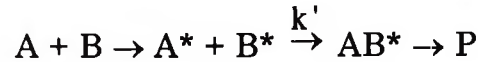
4.3.2. Thuyết va chạm hoạt động (hay thuyết hoạt hoá) và năng lượng hoạt hoá

Thuyết này cho rằng không phải mọi va chạm, mà chỉ những va chạm của các nguyên tử hay phân tử hoạt động (gọi là các va chạm hoạt động) mới dẫn đến phản ứng.

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

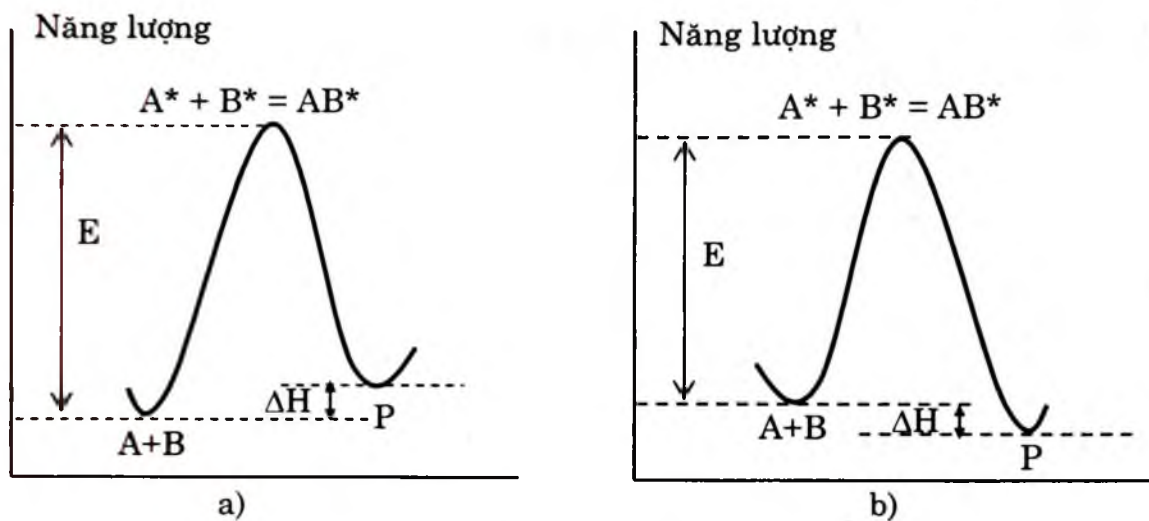
Năng lượng tối thiểu mà một mol chất phản ứng cần phải có để chuyển các phân tử của chúng từ trạng thái không hoạt động trở thành hoạt động gọi là năng lượng hoạt hoá của phản ứng.

Như vậy theo thuyết hoạt hoá phản ứng: $A + B \xrightarrow{k} P$ có thể hình dung như sau:



Các phân tử A và B cần phải được hoạt hoá thành A^* và B^* khi đó tạo thành hợp chất trung gian hoạt động AB^* và cuối cùng phân huỷ để tạo ra sản phẩm P.

Như vậy để có thể phản ứng được với nhau phân tử các chất phản ứng dường như phải vượt qua một hàng rào năng lượng. Đó chính là năng lượng hoạt hoá của phản ứng (hình 4.8). Nếu năng lượng hoạt hoá càng nhỏ thì tốc độ phản ứng sẽ càng lớn. Vì vậy khi xét khả năng phản ứng người ta thường dùng đại lượng này để so sánh.



Hình 4.8. Đường biểu diễn biến đổi năng lượng trong tiến trình phản ứng
(a) Phản ứng thu nhiệt $\Delta H > 0$; (b) Phản ứng toả nhiệt $\Delta H < 0$

Theo thuyết hoạt hoá tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với số va chạm hoạt động cũng là tỷ lệ với số nguyên tử hay phân tử hoạt động, nghĩa là nếu có phản ứng:



thì
$$v = k [A^*].[B^*]$$

Gọi: năng lượng hoạt hoá phân tử của A và của B tương ứng là E_A và E_B .

nồng độ của A và B tương ứng là $[A]$ và $[B]$.

Theo định luật phân bố Boltzman nồng độ của các phân tử A và B có năng lượng E_A hay E_B tức là nồng độ các phân tử hoạt động sẽ là:

$$[A^*] = [A] \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$[B^*] = [B] \cdot e^{-\frac{E_B}{RT}}$$

Từ đó:
$$v = k' [A^*] [B^*] = k' \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot [A] [B]$$

So sánh với phương trình của định luật tác dụng khối lượng:

$$v = k [A] [B] \quad \text{ta có:}$$

$$k = k' \cdot e^{-\frac{E_A + E_B}{RT}}$$

Gọi $E_A + E_B = E$ là năng lượng hoạt hoá của phản ứng ta được phương trình thực nghiệm của Arrhenius. Ở đây k' chính là hằng số A.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{hay} \quad \ln k = -\frac{E}{RT} + B \quad (4.14)$$

4.3.3. Xác định năng lượng hoạt hoá của phản ứng

Bằng thực nghiệm, xác định hằng số tốc độ của phản ứng ở ít nhất hai nhiệt độ khác nhau T_1 và T_2 . Khi đó ta có:

$$\ln k_{T_1} = -\frac{E}{RT_1} + B \quad \text{và} \quad \ln k_{T_2} = -\frac{E}{RT_2} + B \quad \text{từ đó:}$$

$$E = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \quad (4.15)$$

Vi dụ:

Xác định năng lượng hoạt hoá của một phản ứng biết rằng trong khoảng nhiệt độ từ 17 đến 27°C phản ứng có hệ số nhiệt độ $\gamma = 2,8$.

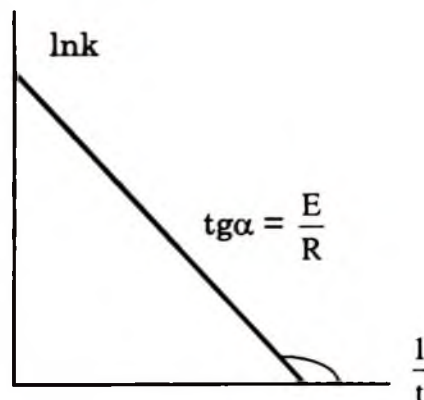
Giải:

$$T_1 = 17 + 273 = 290^\circ\text{K}$$

$$T_2 = 27 + 273 = 300^\circ\text{K}$$

$$E = \frac{1,98 \cdot 290 \cdot 300}{10} 2,303 \lg 2,8 = 17850 \text{ cal/mol}$$

Để xác định một cách chính xác năng lượng hoạt hoá người ta xác định hằng số tốc độ của phản ứng ở một số nhiệt độ khác nhau rồi xây dựng đồ thị $\ln k - \frac{1}{T}$ (hình 4.9). Từ góc lệch của đường thẳng với trục hoành xác định được E.



Hình 4.9. Xác định năng lượng hoạt hoá bằng phương pháp đồ thị

5. ẢNH HƯỞNG CỦA XÚC TÁC ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

5.1. Một số khái niệm về xúc tác

• Xúc tác là hiện tượng làm tăng tốc độ của phản ứng khi có mặt những chất đặc biệt, gọi là những chất xúc tác, các chất này sau khi tham gia vào phản ứng được hoàn trở lại về lượng và chất.

Thường xúc tác được chia thành 3 loại:

• **Xúc tác đồng thể:** Các chất phản ứng và chất xúc tác tạo thành một pha đồng nhất khí.



Trong xúc tác đồng thể phản ứng xảy ra trong toàn bộ thể tích của hệ phản ứng (trong không gian ba chiều), tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với nồng độ chất xúc tác.

• **Xúc tác dị thể:** Các chất phản ứng và chất xúc tác tạo thành một hệ dị thể (không đồng nhất).

Vi dụ



Trong xúc tác dị thể phản ứng diễn ra trên bề mặt chất xúc tác (trong không gian hai chiều). Tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với bề mặt chất xúc tác.

• **Xúc tác enzym (xúc tác men)**

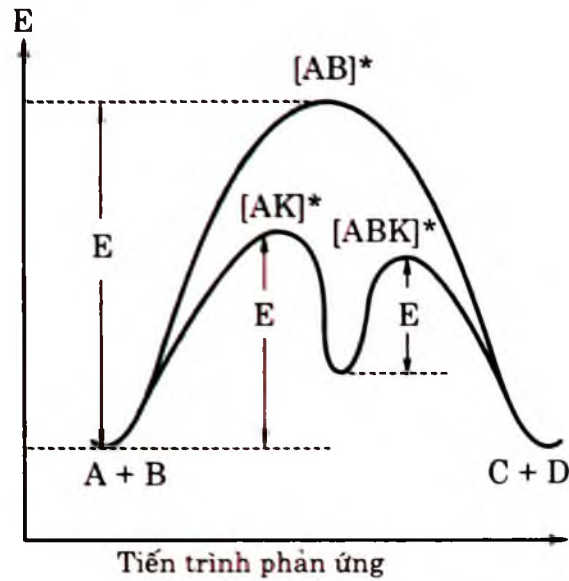
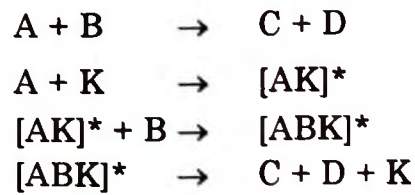
Vi dụ:



Enzym là các chất xúc tác sinh học, có bản chất protein. Trong xúc tác enzym các chất phản ứng được gọi là cơ chất. Phản ứng giữa enzym và cơ chất được thực hiện ở trung tâm xúc tác và tốc độ phản ứng enzym còn phụ thuộc vào cả nồng độ của enzym.

5.2. Cơ chế và vai trò của xúc tác

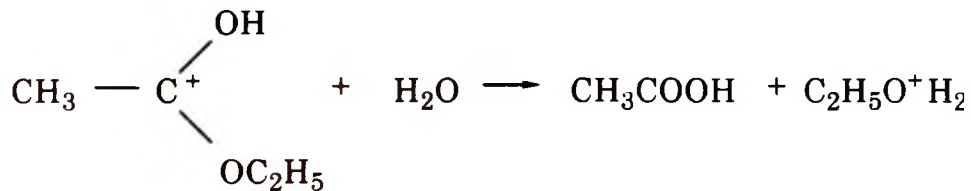
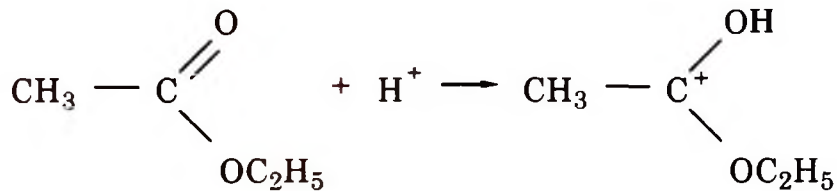
Phản ứng có xúc tác thường diễn ra qua nhiều giai đoạn trung gian (tạo ra các hợp chất trung gian):



Hình 4.10. Biến đổi năng lượng trong phản ứng không và có mặt xúc tác

Ví dụ:

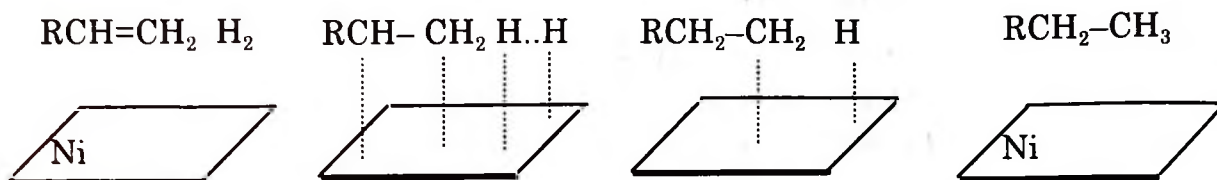
Phản ứng thủy phân acetat ethyl có xúc tác H^+ diễn ra như sau:



Trong xúc tác dị thể các hợp chất trung gian hình thành giữa các nguyên tử trên bề mặt xúc tác và các chất phản ứng.

Ví dụ:

Phản ứng hydro hoá hydrocarbon không no có xúc tác Ni.



Giai đoạn 1: Sự hấp phụ các chất phản ứng lên bề mặt chất xúc tác.

Giai đoạn 2, 3: Hình thành hợp chất trung gian và phản ứng trên bề mặt xúc tác.

Giai đoạn 4: Tạo thành sản phẩm phản ứng và tách ra khỏi bề mặt.

Trong xúc tác enzym thì giữa chất phản ứng (cơ chất) và enzym tạo ra các phức ES.

Như vậy sự có mặt của chất xúc tác làm cho phản ứng diễn ra qua một số phản ứng trung gian có năng lượng hoạt hoá thấp hơn so với phản ứng không có xúc tác (hình 4.10) và do đó làm tăng tốc độ phản ứng.

Phản ứng	E (kcal/mol)
không xúc tác	30 – 45
xúc tác vô cơ	15 – 30
xúc tác enzym	8 – 12

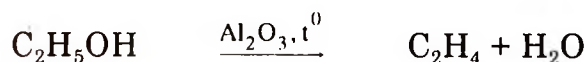
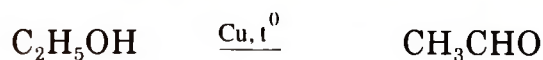
Ví dụ, phản ứng phân huỷ hydro peroxyd nếu không có xúc tác thì đòi hỏi một năng lượng hoạt hoá là 35,96 kcal/mol. Khi có xúc tác platin $E = 24,02$ kcal/mol, còn khi được xúc tác bằng enzym catalase chỉ cần một năng lượng hoạt hoá 14 kcal/mol.

5.3. Một số đặc điểm của xúc tác

– Chất xúc tác không gây ra được phản ứng hoá học. Điều này có nghĩa là đối với những phản ứng không có khả năng xảy ra về mặt nhiệt động học thì không thể có chất xúc tác cho nó.

– Chất xúc tác không làm thay đổi cân bằng của phản ứng mà chỉ làm cho cân bằng đạt tới nhanh hơn, cũng có nghĩa là nó không làm thay đổi hiệu suất của phản ứng vì khi làm tăng tốc độ phản ứng thuận bao nhiêu lần thì cũng làm tăng tốc độ phản ứng nghịch bấy nhiêu lần.

– Chất xúc tác có tính chọn lọc. Một chất xúc tác thường chỉ có thể xúc tác cho một phản ứng hoặc một loại phản ứng nhất định. Tính chọn lọc thể hiện đặc biệt rõ đối với các enzym vì vậy người ta thường nói các enzym có tính đặc hiệu cao.

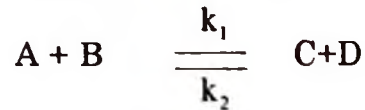


– Một lượng nhỏ chất xúc tác có thể xúc tác cho một lượng lớn chất phản ứng. Sở dĩ như vậy là vì, về nguyên tắc, xúc tác không bị thay đổi sau phản ứng.

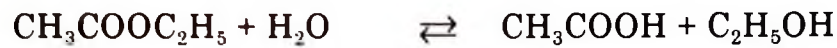
6. CÂN BẰNG HOÁ HỌC

6.1. Phản ứng thuận nghịch – Hằng số cân bằng

Phản ứng thuận nghịch là phản ứng diễn ra theo hai chiều

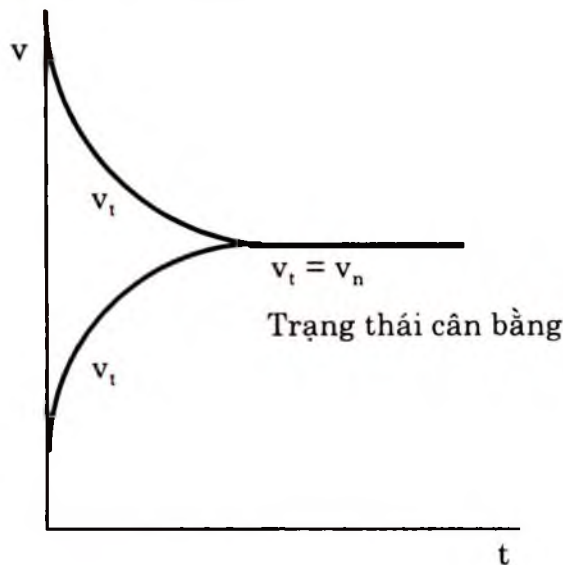


Ví dụ:



Tốc độ phản ứng thuận $v_t = k_1 [A] [B]$

Tốc độ phản ứng nghịch $v_n = k_2 [C] [D]$



Hình 4.11. Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng thuận nghịch vào thời gian

Trong quá trình phản ứng, tốc độ phản ứng thuận giảm dần còn tốc độ phản ứng nghịch tăng dần. Khi $v_t = v_n$ người ta nói phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng:

$$k_1[A]' [B]' = k_2 [C]' [D]'$$

Trong đó $[A]'$, $[B]'$, $[C]'$, $[D]'$ là nồng độ lúc cân bằng của A, B, C, D.

Từ đó rút ra:

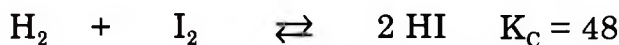
$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]' [D]'}{[A]' [B]'} \quad (4.16)$$

Như vậy K là tỷ số giữa tích số nồng độ các chất sản phẩm phản ứng và tích số nồng độ các chất tham gia phản ứng tại thời điểm cân bằng và nó được gọi là hằng số cân bằng của phản ứng.

K là đại lượng đặc trưng cho một cân bằng, K có giá trị càng lớn chứng tỏ cân bằng chuyển nhiều hơn theo chiều thuận.

Vi dụ:

Ở 410°C hằng số cân bằng của phản ứng:



Hỏi khi trộn 1 mol H_2 với 1 mol I_2 trong bình có dung tích 1 lít thì nồng độ lúc cân bằng của các chất trong bình là bao nhiêu?



Nồng độ ban đầu: 1 1

Nồng độ lúc cân bằng: 1-x 1-x 2x

$$K_C = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(2x)^2}{(1-x)^2} = 48$$

Giải phương trình ta được: $x = [\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,766 \text{ mol/l}$

$$[\text{HI}] = 2x = 1,552 \text{ mol/l}$$

Ký hiệu: K_C khi hằng số cân bằng được biểu thị qua nồng độ các chất.

K_P khi hằng số cân bằng được biểu thị qua áp suất riêng của các chất khí.

Khi đó:
$$K_P = \frac{P'_C \cdot P'_D}{P'_A \cdot P'_B} \quad (4.17)$$

Trong đó P'_A, P'_B, P'_C, P'_D là áp suất lúc cân bằng của A, B, C, D trong hệ.

Đối với phản ứng khí thì giữa K_C và K_P có mối liên hệ như sau:

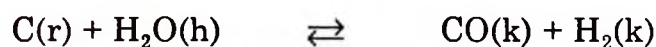
$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n} \quad (4.18)$$

Trong đó: R là hằng số khí bằng 0,082 lít at/mol.K

T là nhiệt độ tuyệt đối

$$\Delta n = \Sigma \text{số mol sản phẩm} - \Sigma \text{số mol chất tham gia}$$

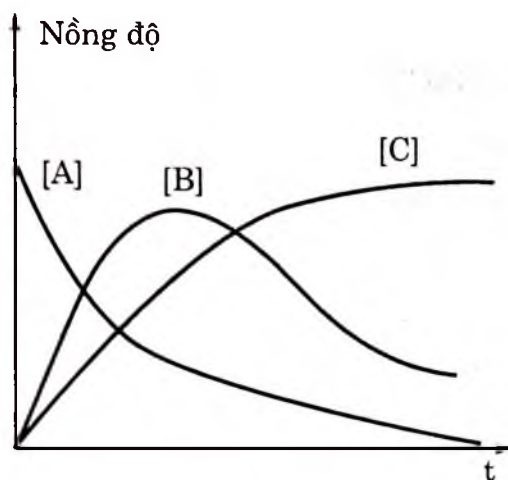
Đối với cân bằng dị thể thì pha ngưng tụ sẽ không có mặt trong biểu thức ví dụ cân bằng sau đây:



$$K_C = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]} \text{ hay } K_P = \frac{P'_C \cdot P'_D}{P'_A \cdot P'_B}$$

6.2. Nguyên lý chuyển dịch cân bằng (Le Chatelier – Lơ Satôliê)

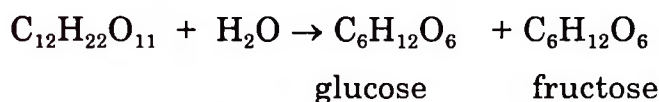
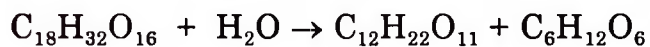
"Khi một trong những điều kiện tồn tại của cân bằng như: nồng độ, nhiệt độ, áp suất bị thay đổi thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều chống lại tác dụng thay đổi đó".



Hình 4.12. Sự phụ thuộc của nồng độ các chất trong phản ứng nối tiếp vào thời gian

Ví dụ:

Phản ứng thủy phân trisacarid $C_{18}H_{32}O_{16}$



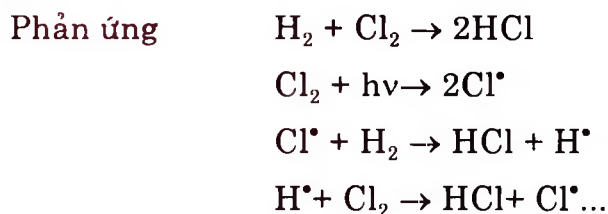
Tốc độ của phản ứng nối tiếp là tốc độ của phản ứng nào chậm nhất trong các phản ứng thành phần. Trong phản ứng nối tiếp sẽ có một thời điểm nồng độ của chất trung gian không thay đổi khi mà tốc độ tạo ra nó bằng tốc độ chuyển hoá nó. Trạng thái đó được gọi là trạng thái dừng.

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 \text{ khi } k_1[A] = k_2[B]$$

7.3. Phản ứng dây chuyền

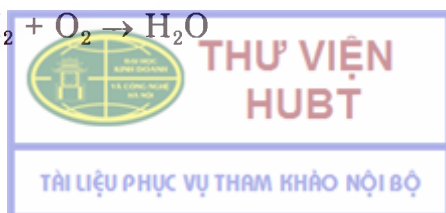
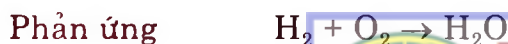
Phản ứng dây chuyền có liên quan đến sự xuất hiện các gốc tự do. Vì vậy người ta còn gọi là phản ứng gốc tự do.

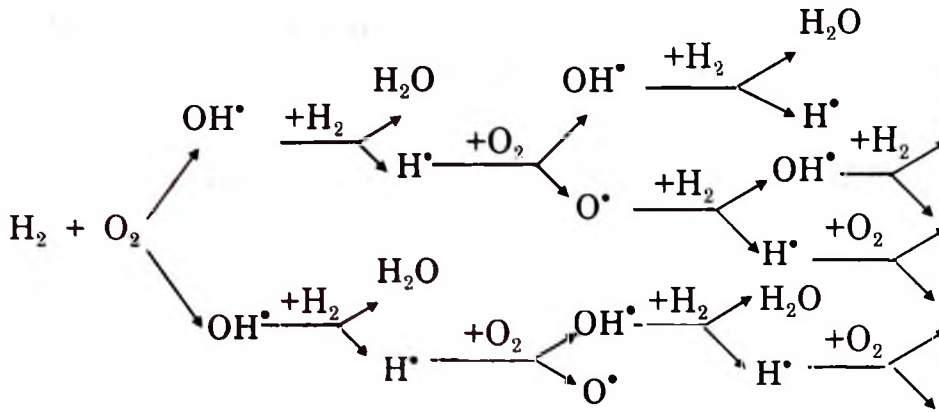
Ví dụ 1:



Đó là dạng phản ứng dây chuyền không phân nhánh.

Ví dụ 2:





Giai đoạn khơi mào

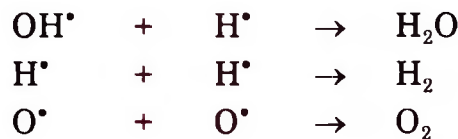
Giai đoạn phát triển mạch

Đó là phản ứng dây chuyền phân nhánh.

Một phản ứng gốc tự do thường có ba giai đoạn: khơi mào, phát triển mạch, ngắt mạch hay dập tắt.

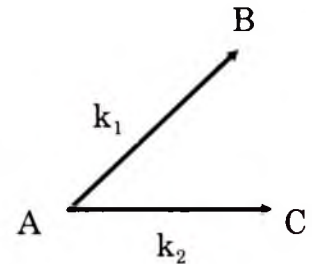
Giai đoạn ngắt mạch là kết quả phản ứng giữa các gốc tự do.

Vi dụ:



7.4. Phản ứng song song

Từ những chất ban đầu phản ứng diễn ra theo một số hướng để tạo ra những sản phẩm khác nhau.



Vi dụ:

Khi nitro hoá phenol ta thu được đồng thời ba sản phẩm khác nhau: *ortho*-, *meta*- và *para*- nitrophenol.

Tốc độ của phản ứng song song:

$$\begin{aligned} v &= v_1 + v_2 \\ v_1 &= \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] & v_2 &= \frac{d[C]}{dt} = k_2[A] \end{aligned}$$

Từ đó: $\frac{d[B]}{d[C]} = \frac{k_1}{k_2}$ hay $\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$

Như vậy trong phản ứng song song nồng độ các sản phẩm phản ứng tỷ lệ với hằng số tốc độ của các phản ứng thành phần.

7.5. Phản ứng liên hợp hay phản ứng kèm nhau



Phản ứng tự xảy ra được ($\Delta G < 0$)



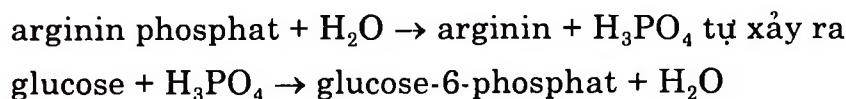
Phản ứng không tự xảy ra được ($\Delta G > 0$)



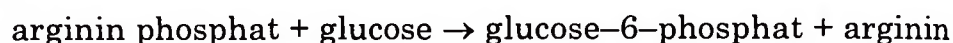
Phản ứng (1) được gọi là liên hợp với phản ứng (2) nếu như khi xảy ra nó có thể kéo theo phản ứng (2) là phản ứng không thể tự xảy ra.

Vi dụ:

Sự tổng hợp glucose-6-phosphat trong cơ thể được thực hiện do liên hợp giữa hai phản ứng:



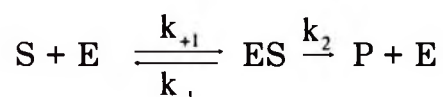
Phản ứng tổng cộng là:



8. PHẢN ỨNG XÚC TÁC ENZYM

8.1. Phương trình động học của phản ứng enzym

Một phản ứng enzym đơn giản cũng gồm ít nhất 2 giai đoạn như sau:



Giai đoạn thuận nghịch diễn ra nhanh tạo ra ES, còn giai đoạn phân huỷ ES diễn ra chậm.

Trong đó:

S: *Chất phản ứng hay còn gọi là cơ chất.*

E: *Enzym.*

ES: *Sản phẩm trung gian hay còn gọi là phức enzym- cơ chất.*

P: *Sản phẩm phản ứng.*

k_{+1} ; k_{-1} ; k_2 là các hằng số tốc độ tương ứng.

Như vậy phản ứng enzym là một phản ứng phức tạp (thuận nghịch và nối tiếp).

Phương trình động học có dạng:

$$v = \frac{V \cdot [S]}{K_M + [S]} \quad (4.19)$$

[S]: *Nồng độ cơ chất.*

V: *Tốc độ cực đại của phản ứng enzym.*

K_M : *Hằng số đặc trưng cho khả năng phản ứng giữa enzym và cơ chất còn được gọi là hằng số Michaelis (Mikelix).*

$$K_M = \frac{k_1 + k_2}{k_{+1}}$$

Theo cơ chế trên thì giai đoạn phân huỷ phức chất ES là giai đoạn chậm vì vậy tốc độ của phản ứng enzym được quyết định bởi giai đoạn này:

$$V = k_2[ES]$$

Áp dụng trạng thái dừng ta có thể tính được nồng độ của ES như sau:

Tại trạng thái dừng tốc độ hình thành ES sẽ bằng tốc độ phân huỷ nó, nghĩa là:

$$k_{+1}[E][S] = k_{-1}[ES] + k_2[ES]$$

Thay $[E] = [E_0] - [ES]$, trong đó $[E_0]$ là nồng độ ban đầu của enzym từ đó ta có:

$$[ES] = \frac{k_{+1}[E_0][S]}{k_{-1} + k_2 + k_{+1}}$$

Chia cả tử và mẫu số cho k_{+1} ta có:

$$[ES] = \frac{[E_0][S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_{+1}} + [S]} = \frac{[E_0][S]}{K_M + [S]}$$

Và tốc độ của phản ứng:

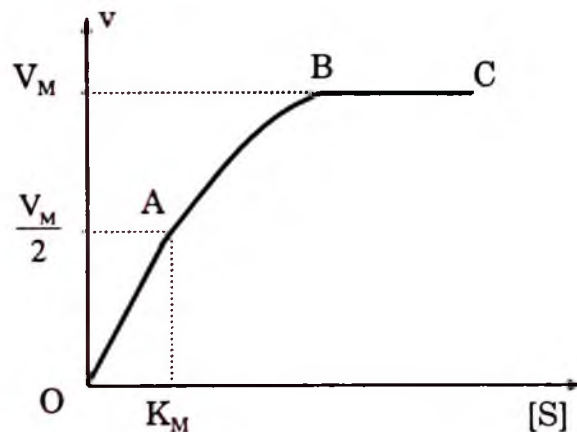
$$v = k_2[ES] = \frac{k_2[E_0][S]}{K_M + [S]}$$

Tốc độ phản ứng đạt được cực đại V khi toàn bộ enzym chuyển thành phức ES tức là khi $[ES] = [E_0]$

Thay $V = k_2[ES] = k_2[E_0]$ ta có phương trình (4.19)

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nồng độ cơ chất cho ở hình 4.13.

Từ phương trình tốc độ và đồ thị cho thấy phản ứng xúc tác enzym không tương ứng với một phản ứng bậc đơn giản nào. Tuy nhiên trong những điều kiện giới hạn thì nó có bậc xác định.



Hình 4.13. Đồ thị sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng enzym vào nồng độ cơ chất

Khi $[S] \gg K_M$ thì $v = V$ tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào $[S]$ và khi đó phản ứng là bậc 0 (đoạn BC).

Khi $[S] \ll K_M$ thì $v = \frac{V_M}{2} \cdot [S]$

Tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với $[S]$ và khi đó phản ứng là bậc một (đoạn OA)
 Trên đường cong thực nghiệm (hình 4.14) có thể xác định được giá trị của K_M .
 Đó là hằng số đặc trưng cho mỗi enzyme. Nếu coi:

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_{+1}} \approx \frac{k_{-1}}{k_{+1}}$$

thì K_M chính là hằng số cân bằng của phản ứng $ES \rightleftharpoons E + S$

Như vậy, enzyme nào có K_M càng lớn thì phức ES càng không bền hay như người ta thường nói ái lực của enzyme đó đối với cơ chất càng nhỏ.

9. XÁC ĐỊNH CƠ CHẾ CỦA PHẢN ỨNG

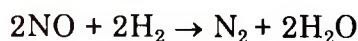
Đó là một trong những nhiệm vụ rất quan trọng của động hoá học.

Để xác định cơ chế của phản ứng phải tiến hành một số bước sau đây:

- Tập hợp các dữ kiện thực nghiệm gồm:
 - Xác định các chất tham gia và sản phẩm phản ứng.
 - Xác định các chất trung gian bằng thực nghiệm hoặc giả thiết.
 - Lập phương trình thực nghiệm tốc độ của phản ứng.
- Giả thiết một cơ chế đơn giản và hợp lý nhất.
- Dựa trên cơ chế giả thiết tính phương trình tốc độ của phản ứng.
- So sánh phương trình tính toán lý thuyết với phương trình thực nghiệm để xác định xem cơ chế giả thiết có phù hợp không.

Vi dụ:

Xác định cơ chế phản ứng:

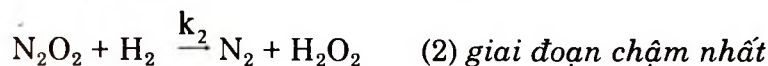
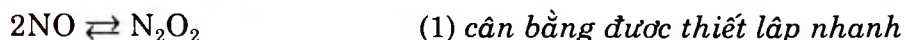


Sản phẩm trung gian của phản ứng là N_2O_2 và H_2O_2

Thực nghiệm đã xác định được tốc độ phản ứng (v_{in}) tuân theo phương trình sau:

$$v_{in} = k[NO]^2[H_2]$$

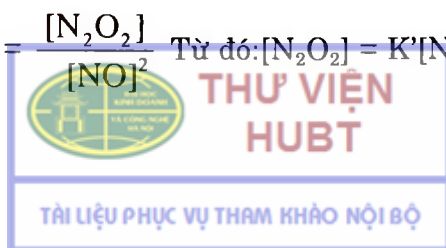
Phản ứng được giả thiết theo cơ chế ba giai đoạn như sau:



Hợp chất trung gian hoạt động R^* được tạo ra ở phản ứng (1) và (2) nhưng biến mất ở phản ứng (3).

Giả thiết cân bằng (1) có hằng số cân bằng K . Ta có:

$$K' = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2} \quad \text{Từ đó: } [N_2O_2] = K'[NO]^2 \quad (4.20)$$



Theo cơ chế giả thiết đó, tốc độ phản ứng:

$$v = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{H}_2]$$

Thay giá trị của $[\text{N}_2\text{O}_2]$ từ (4.20) vào phương trình tốc độ trên ta được:

$$v = k_2 \cdot K [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

Thay $k_2 \cdot K = k$ ta có:

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

Phương trình tốc độ rút ra từ tính toán lý thuyết (v) trùng với phương trình thu được từ thực nghiệm (v_{th})

Vì vậy cơ chế đã giả thiết là đúng.

CÂU HỎI TỰ LƯỢNG GIÁ

- 4.1. Tốc độ trung bình, tốc độ tức thời của một phản ứng được tính như thế nào?
- 4.2. Thế nào là phản ứng đơn giản, phản ứng phức tạp. Cho các ví dụ.
- 4.3. Nồng độ các chất phản ứng ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng như thế nào? Phát biểu và viết biểu thức định luật tác dụng khối lượng. Bậc phản ứng là gì?
- 4.4. Phân biệt bậc phản ứng và phân tử số của phản ứng.
- 4.5. Thiết lập phương trình động học của phản ứng bậc 0, bậc 1, bậc 2 (dạng $2A \rightarrow P$). Cho biết dạng đồ thị của chúng.
- 4.6. Một phản ứng bậc 1 có hằng số tốc độ $k_1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Hỏi sau thời gian bao lâu nồng độ ban đầu của chất phản ứng giảm đi 4 lần.
- 4.7. Một phản ứng bậc 1 dạng $A \rightarrow B$. Nồng độ ban đầu của A bằng 0,5 mM. Sau 2 giây còn lại 0,25 mM. Hỏi sau 3 giây nồng độ của A là bao nhiêu?
- 4.8. Một phản ứng bậc 1, ở nhiệt độ 27°C nồng độ ban đầu giảm 1/2 sau 5000 giây, còn ở nhiệt độ 37°C nồng độ ban đầu giảm 1/2 sau 1000 giây. Tính năng lượng hoạt hoá của phản ứng.
- 4.9. Cho phản ứng: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$. Viết biểu thức tốc độ phản ứng và cho biết bậc phản ứng. Biết rằng:
Nếu tăng nồng độ hydro lên gấp đôi, giữ nguyên nồng độ iod thì tốc độ phản ứng tăng lên gấp đôi.
Nếu tăng nồng độ iod lên gấp ba, giữ nguyên nồng độ hydro thì tốc độ phản ứng tăng lên gấp ba.
- 4.10. Phản ứng $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ là một phản ứng đơn giản. Tốc độ phản ứng thay đổi như thế nào khi:
Tăng nồng độ O_2 lên 4 lần
Tăng nồng độ NO và O_2 lên 3 lần.
Giảm nồng độ NO 2 lần.

- 4.11. Nhiệt độ ảnh hưởng như thế nào đến tốc độ phản ứng, thể hiện qua biểu thức và quy tắc nào?
- 4.12. Một phản ứng có hệ số nhiệt độ $\gamma = 3,1$. Hỏi khi tăng nhiệt độ thêm 40° tốc độ phản ứng tăng lên bao nhiêu lần?
- 4.13. Hệ số nhiệt độ của một phản ứng bằng 3. Hỏi cần phải tăng nhiệt độ lên bao nhiêu độ để tốc độ phản ứng tăng lên 243 lần?
- 4.14. Một phản ứng có hệ số nhiệt độ bằng 2. Ở 0°C phản ứng kết thúc sau 1024 ngày. Hỏi ở 30°C phản ứng kết thúc sau thời gian bao lâu?
- 4.15. Trình bày nội dung cơ bản của thuyết hoạt hoá. Năng lượng hoạt hoá của một phản ứng là gì?
- 4.16. Hằng số tốc độ phản ứng ở 20°C là $3 \cdot 10^{-2}$ và ở 50°C là $4 \cdot 10^{-1}$ $\text{lítmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Viết biểu thức Arrhenius đối với phản ứng này.
- 4.17. Một phản ứng có năng lượng hoạt hoá 30.000 calo/mol . Tốc độ phản ứng sẽ tăng lên bao nhiêu lần khi tăng nhiệt độ từ 20°C lên 30°C .
- 4.18. Ở nhiệt độ 10°C một phản ứng kết thúc sau 95 giây còn ở 20°C sau 60 giây. Tính năng lượng hoạt hoá của phản ứng.
- 4.19. Tại sao sự có mặt của chất xúc tác lại làm tăng tốc độ phản ứng? Vẽ và giải thích giản đồ năng lượng của phản ứng khi có và không có mặt chất xúc tác.
- 4.20. Hãy nêu một số đặc điểm của xúc tác.
- 4.21. Hằng số cân bằng của một phản ứng là gì? Hãy phát biểu và minh hoạ nguyên lý chuyển dịch cân bằng qua các ví dụ.
- 4.22. Các cân bằng sau đây chuyển dịch thế nào khi tăng nhiệt độ, khi tăng áp suất:
- a) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} \quad \Delta H > 0$
- b) $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2 \quad \Delta H < 0$
- c) $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \quad \Delta H < 0$
- d) $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI} \quad \Delta H = 0$
- e) $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 \quad \Delta H > 0$
- 4.23. Thế nào là phản ứng thuận nghịch, phản ứng nối tiếp? Cho ví dụ. Phân biệt trạng thái cân bằng và trạng thái dừng.
- 4.24. Cho ví dụ về phản ứng dây chuyền. Những giai đoạn cơ bản của một phản ứng dây chuyền.
- 4.25. Từ phương trình tốc độ của phản ứng enzym hãy giải thích dạng đồ thị $v-[S]$ thường nhận được đối với phản ứng xúc tác enzym.

Bài 5

ĐẠI CƯƠNG VỀ DUNG DỊCH

MỤC TIÊU

1. Định nghĩa đúng và tính toán được những loại nồng độ khác nhau sử dụng trong hoá học.
2. Mô tả hiện tượng thẩm thấu và giải thích được biểu thức của định luật Van't Hoff về áp suất thẩm thấu.
3. So sánh và giải thích được sự khác nhau về nhiệt độ sôi, nhiệt độ đông đặc của dung dịch và của dung môi.
4. Nêu lên được những ứng dụng của việc đo áp suất thẩm thấu, độ tăng nhiệt độ sôi, độ hạ nhiệt độ đông đặc của dung dịch trong việc xác định khối lượng mol của các chất.

MỞ ĐẦU

Các hệ phân tán và dung dịch

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

Dựa vào kích thước hạt người ta chia thành:

– **Hệ phân tán phân tử-ion** hay còn gọi là dung dịch thực. Ví dụ, dung dịch muối acid, base... Kích thước hạt ở đây < 1 nm.

– **Hệ phân tán keo** hay còn gọi là dung dịch keo. Ví dụ, gelatin, hồ tinh bột, keo acid silicic... có kích thước hạt từ 1– 100 nm.

– **Hệ phân tán thô** có 2 dạng là huyền phù và nhũ tương. Ví dụ, nước sông chứa những hạt phù sa; sữa... Kích thước hạt của những hệ này > 100 nm.

Trong chương này chúng ta đề cập đến dung dịch phân tử và những tính chất chung của chúng.

1. ĐỊNH NGHĨA VÀ PHÂN LOẠI DUNG DỊCH

Dung dịch là một hệ đồng nhất của hai hay nhiều chất có tỷ lệ khác nhau thay đổi trong một phạm vi rộng.

Từ định nghĩa đó có thể có:

– Dung dịch rắn. Ví dụ, các hợp kim.



- Dung dịch khí. Ví dụ, không khí.
- Dung dịch lỏng. Ví dụ, dung dịch của các chất rắn (đường, NaCl...) khí (O_2 , NH_3 ...) lỏng (C_2H_5OH , benzen...) trong nước.

Các nhà hoá học và sinh học thường tiếp xúc với các dung dịch lỏng mà chất lỏng ở đây thường là nước. Trong các dung dịch này nước là môi trường phân tán được gọi là dung môi, các chất phân tán gọi là các chất tan.

Theo bản chất của chất tan người ta phân chia thành:

– *Dung dịch không điện ly*: Chất tan có mặt trong dung dịch dưới dạng phân tử. Ví dụ dung dịch đường, C_2H_5OH , O_2 trong nước.

– *Dung dịch điện ly*: Trong dung dịch có mặt cả phân tử và ion. Ví dụ dung dịch của các muối, acid, base... trong nước.

2. NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH

Nồng độ dung dịch là đại lượng biểu thị lượng chất tan trong dung dịch. Có một số cách biểu thị nồng độ tùy thuộc vào mục đích sử dụng.

2.1. Nồng độ phần trăm. Ký hiệu %

Nồng độ phần trăm biểu thị bằng số gam chất tan trong 100g dung dịch.

Ví dụ:

Dung dịch huyết thanh ngọt là dung dịch glucose 5% (5g glucose hoà tan trong 95g nước).

2.2. Nồng độ mol hay mol/lít. Ký hiệu M hay C_M

Nồng độ mol được biểu thị bằng số mol chất tan trong 1 lít dung dịch.

Ví dụ:

Dung dịch NaCl 0,1M là dung dịch có 0,1mol NaCl trong 1 lít dung dịch. Muốn có dung dịch này người ta phải cân chính xác 5,845g NaCl và thêm nước đến thể tích cuối cùng là 1 lít.

2.3. Nồng độ đương lượng. Ký hiệu N hay C_N

Nồng độ đương lượng được biểu thị bằng số đương lượng gam chất tan trong 1 lít dung dịch.

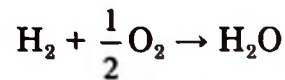
Đương lượng gam của một chất là lượng chất đó tính bằng gam khi phản ứng tương đương (kết hợp hay thay thế) 1 mol nguyên tử hidro (1,008g).

Đương lượng gam của một chất phụ thuộc vào phản ứng mà nó tham gia vào.

2.3.1. Đương lượng gam của đơn chất

Vi dụ 1:

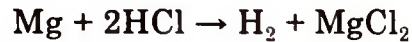
Trong phản ứng:



16 g oxy kết hợp với 2 mol nguyên tử hydro. Vậy đương lượng gam của oxy (E_{O_2}) là $\frac{16}{2} = 8$ g.

Vi dụ 2:

Trong phản ứng:



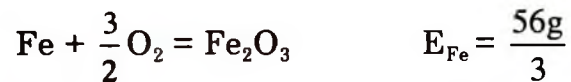
24g Mg đã thay thế 2 mol nguyên tử hydro. Vậy $E_{\text{Mg}} = \frac{24}{2} = 12$ g.

Như vậy: *Đương lượng gam của một đơn chất bằng khối lượng mol nguyên tử của nó chia cho hoá trị.*

Lưu ý: đôi với những nguyên tố có nhiều hoá trị thì đương lượng gam của nó có thể khác nhau.

Vi dụ:

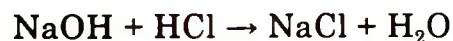
Trong các phản ứng sau đây:



2.3.2. Đương lượng gam của hợp chất tham gia phản ứng trao đổi

Vi dụ 1:

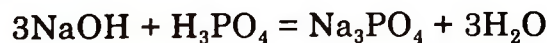
Trong phản ứng:



40g NaOH phản ứng tương đương với một mol HCl (36,5g) tức là tương đương với một mol nguyên tử hydro. Vì vậy $E_{\text{NaOH}} = 40\text{g}/1$ và $E_{\text{HCl}} = 36,5\text{g}/1$.

Vi dụ 2:

Trong phản ứng:

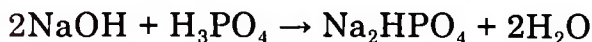


một mol H_3PO_4 khi phản ứng tương đương với 3 mol nguyên tử hydro (đưa ra 3 mol nguyên tử hydro để trao đổi). Vì vậy:

$$E_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M}{3} = \frac{98\text{g}}{3} \quad \text{và} \quad E_{\text{NaOH}} = \frac{M}{1} = 40\text{g}$$



còn trong phản ứng:



1 mol H_3PO_4 khi phản ứng tương đương với 2 mol nguyên tử hydro:

$$E_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M}{2}$$

Như vậy: *Đương lượng gam của một chất trong phản ứng trao đổi bằng khối lượng mol phân tử chia cho số điện tích dương hay âm mà một phân tử chất đó đã trao đổi.*

2.3.3. Đương lượng gam của hợp chất tham gia phản ứng oxy hoá – khử

Ví dụ 1:

Trong phản ứng:



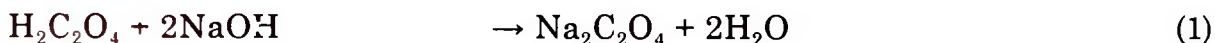
Một mol KMnO_4 nhận 5 mol electron (tương đương với 5 mol nguyên tử hydro).

Vì vậy:
$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M}{5} \text{ . Tương tự: } E_{\text{FeSO}_4} = \frac{M}{1} \text{ .}$$

Như vậy: *Đương lượng gam của một chất trong phản ứng oxy – hoá khử bằng khối lượng mol phân tử chia cho số electron mà một phân tử chất đó cho hoặc nhận.*

Ví dụ 2:

Tính đương lượng gam của acid oxalic trong các phản ứng sau đây và cho biết muốn pha được dung dịch 0,1 N của acid này cần phải tiến hành như thế nào?



Giải: Trong phản ứng (1) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ trao đổi 2 điện tích dương (2H^+) hay 2 điện tích âm ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Vì vậy:

$$E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{M}{2}$$

Trong phản ứng (2) một phân tử $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ cho đi 2e ($2\text{C}^{+3} \rightarrow 2\text{C}^{+4}$). Vì vậy đương lượng gam của $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ trong phản ứng này cũng bằng $\frac{M}{2}$.

Muốn pha dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1N ta phải cân chính xác 4,5g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ và thêm nước đến thể tích 1 lít.

Nồng độ đương lượng gam được sử dụng rộng rãi trong hoá học, đặc biệt trong hoá học phân tích.

Từ định nghĩa về đương lượng gam có thể suy ra rằng: khi hai chất phản ứng vừa đủ với nhau thì số đương lượng gam đã phản ứng của chất này đúng bằng số đương lượng gam đã phản ứng của chất kia.

Vi dụ 3:

Nếu V_A lít dung dịch chất A nồng độ N_A phản ứng vừa đủ với V_B lít dung dịch chất B có nồng độ N_B . Khi đó ta có:

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

Đó là biểu thức của định luật đương lượng: “*Các chất hoá học (đơn chất hay hợp chất) phản ứng với nhau theo cùng số đương lượng gam*” được sử dụng trong hoá học phân tích để xác định nồng độ của chất tan trong dung dịch.

2.4. Nồng độ molan. Ký hiệu m hay C_m

Nồng độ molan biểu thị số mol chất tan trong 1000g dung môi.

Vi dụ: Dung dịch glucose 0,5 m là dung dịch gồm 90g glucose trong 1000g nước.

2.5. Nồng độ phần mol hay nồng độ mol riêng phần

Nồng độ phần mol của một chất i nào đó được tính bằng tỷ số số mol của chất đó và tổng số số mol của tất cả các chất tạo nên dung dịch:

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

N_i : Nồng độ phần mol của chất i .

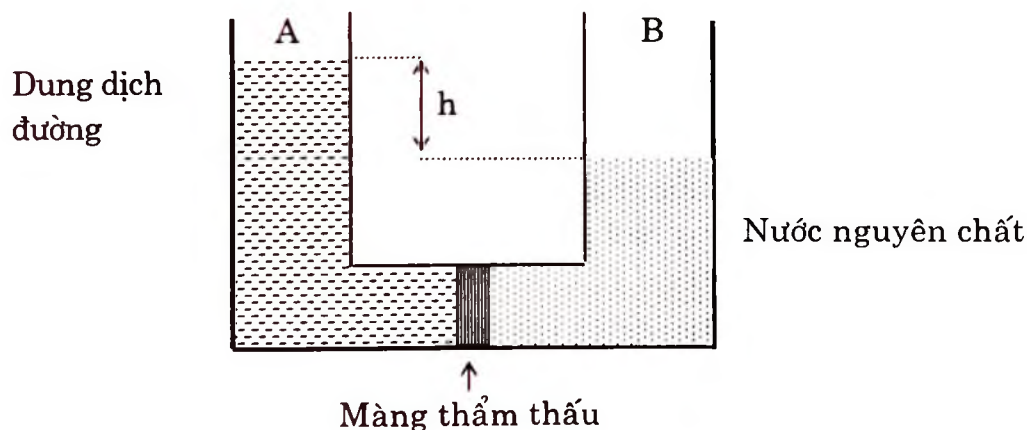
n_i : Số mol chất i

$\sum n_i$: Tổng số mol của các chất tạo nên dung dịch.

3. ÁP SUẤT THẨM THẤU CỦA DUNG DỊCH

3.1. Hiện tượng thẩm thấu

Hai nhánh A và B của một ống hình chữ U được ngăn cách bằng một màng thẩm thấu tức là màng có kích thước các lỗ chỉ cho các phân tử dung môi đi qua còn các tiểu phân chất tan bị giữ lại (hình 5.1).



Hình 5.1. Mô hình thí nghiệm về hiện tượng thẩm thấu

Bên nhánh A chứa một dung dịch đường bên nhánh B chứa nước nguyên chất (hay một dung dịch đường có nồng độ nhỏ hơn nồng độ dung dịch ở nhánh A). Sau một thời gian nhất định, nhận thấy mực chất lỏng trong nhánh A nâng lên một độ cao h nào đó, còn mực chất lỏng trong nhánh B bị hạ thấp xuống. Điều đó chứng tỏ đã có những phân tử dung môi từ nhánh B chuyển sang nhánh A.

Hiện tượng các phân tử dung môi khuếch tán một chiều qua màng thấm thấu từ dung môi sang dung dịch (hoặc từ dung dịch có nồng độ thấp sang dung dịch có nồng độ cao hơn) được gọi là *hiện tượng thẩm thấu*.

3.2. Áp suất thẩm thấu – Định luật Van't Hoff (Van Hốp –1887 Hà Lan)

Áp suất thẩm thấu là áp suất gây nên bởi hiện tượng thẩm thấu. Về độ lớn nó có giá trị bằng áp suất gây nên bởi cột nước có chiều cao h trong thí nghiệm trên hoặc bằng áp suất cần đặt lên dung dịch để làm ngừng hiện tượng thẩm thấu.

Áp suất thẩm thấu (thường ký hiệu π) phụ thuộc vào nồng độ và nhiệt độ của dung dịch theo định luật Van't Hoff:

Áp suất thẩm thấu của một dung dịch tỷ lệ thuận với nồng độ và nhiệt độ của dung dịch.

$$\pi = R.C.T$$

R: Hằng số khí lý tưởng, bằng 0,082 lít.at / mol.K.

C: Nồng độ mol / lít của dung dịch.

T: Nhiệt độ tuyệt đối của dung dịch.

Hiện tượng thẩm thấu có ý nghĩa sinh học rất quan trọng vì màng của các tế bào là các màng thấm thấu.

– Nhờ có hiện tượng thẩm thấu nước được vận chuyển từ rễ cây lên ngọn.

– Dịch trong hồng cầu có áp suất thẩm thấu 7,4 – 7,5 at. Vì vậy để tránh hiện tượng vỡ hoặc teo hồng cầu người ta thường sử dụng những dung dịch đẳng trương (có áp suất thẩm thấu bằng áp suất thẩm thấu của máu) để đưa vào cơ thể.

Dựa vào định luật Van't Hoff người ta có thể xác định được khối lượng mol phân tử của một chất bằng cách đo áp suất thẩm thấu.

Ví dụ:

Xác định khối lượng mol phân tử của hemoglobin biết rằng dung dịch 80g hemoglobin/lít có áp suất thẩm thấu 0,026 at, ở 4°C.

Giải: gọi M_A là khối lượng mol phân tử của hemoglobin ta có:

$$C = \frac{80}{M_A}$$

$$\pi = R.C.T = 0,082 \cdot \frac{80}{M_A} \cdot 277 = 0,026$$

Từ đó $M_A \approx 70.000g$

4. NHIỆT ĐỘ SÔI VÀ NHIỆT ĐỘ ĐÔNG ĐẶC CỦA DUNG DỊCH

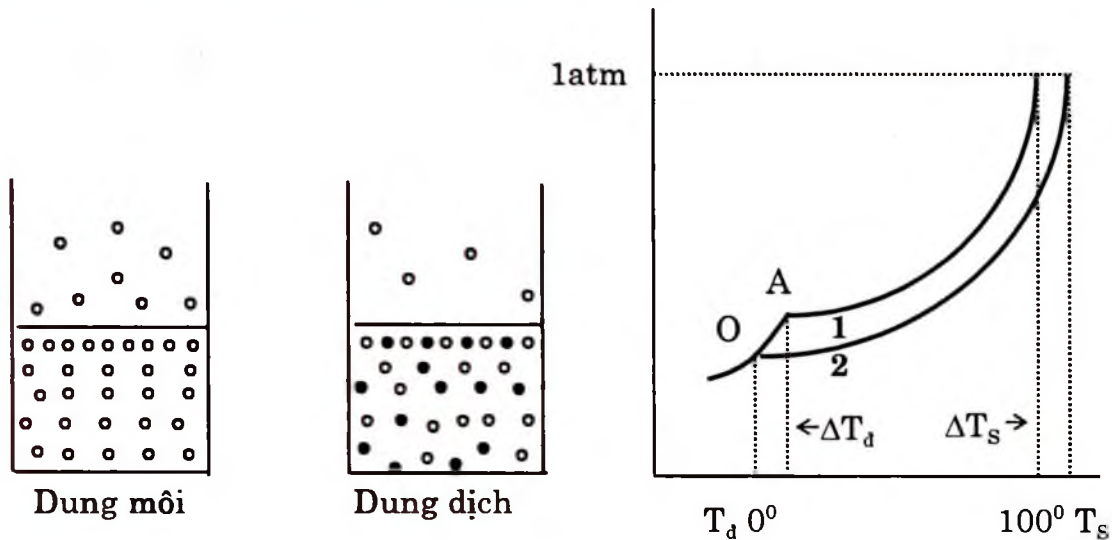
4.1. Áp suất hơi của dung dịch

Áp suất hơi của một chất lỏng là áp suất gây nên bởi những phân tử của nó trên mặt thoáng của chất lỏng.

Áp suất hơi bão hoà là áp suất tạo ra trên mặt thoáng khi quá trình bay hơi đạt tới trạng thái cân bằng.

Áp suất hơi tăng khi tăng nhiệt độ của chất lỏng.

Ở cùng một nhiệt độ, áp suất hơi hay áp suất hơi bão hoà của dung dịch luôn luôn nhỏ hơn áp suất của dung môi nguyên chất do trên mặt thoáng của dung dịch có các tiểu phân chất tan cản trở (hình 5.2).



Hình 5.2. Sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hoà của dung môi và dung dịch vào nhiệt độ

4.2. Nhiệt độ sôi của dung dịch

Một chất lỏng sôi khi áp suất hơi bão hoà của nó bằng áp suất khí quyển. Ví dụ, nước sôi ở 100°C vì ở nhiệt độ này áp suất hơi của nó bằng áp suất 1 atm. Trong khi đó để đạt được áp suất 1 atm cần phải tăng nhiệt độ của dung dịch hơn 100°C .

Tóm lại: *Một dung dịch sẽ sôi ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ sôi của dung môi.* Nồng độ dung dịch càng lớn thì nhiệt độ sôi của nó càng cao. Hiệu nhiệt độ sôi của dung dịch và dung môi được gọi là *độ tăng điểm sôi* của dung dịch, ký hiệu ΔT_s .

4.3. Nhiệt độ đông đặc của dung dịch

Một chất lỏng sẽ đông đặc ở nhiệt độ tại đó áp suất hơi bão hoà trên pha lỏng bằng áp suất hơi bão hoà trên pha rắn. Trên hình (5.2) đường biểu diễn biến đổi áp suất hơi bão hoà trên pha rắn (đoạn OA) cắt đường áp suất hơi trên dung dịch ở điểm tương ứng với nhiệt độ thấp hơn 0°C .

Tóm lại: Một dung dịch sẽ đông đặc ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ đông đặc của dung môi. Nồng độ dung dịch càng lớn thì nhiệt độ đông của nó càng thấp.

Hiệu nhiệt độ đông của dung môi và dung dịch được gọi là độ hạ điểm đông của dung dịch, ký hiệu ΔT_d .

4.4. Định luật Raoult (Raoult, 1886 – Pháp)

Độ tăng điểm sôi hay độ hạ điểm đông đặc của dung dịch tỷ lệ thuận với nồng độ molan của dung dịch.

$$\Delta T_s = k_s \cdot C_m$$

$$\Delta T_d = k_d \cdot C_m$$

k_s và k_d tương ứng được gọi là hằng số nghiệm sôi và hằng số nghiệm đông đặc của dung môi. Nó là những đại lượng đặc trưng đối với một dung môi nhất định.

BẢNG 5.1. NHIỆT ĐỘ SÔI VÀ NHIỆT ĐỘ ĐÔNG CỦA MỘT SỐ DUNG MÔI

Dung môi	T_s , °C	k_s	T_d , °C	k_d
H ₂ O	100	0,52	0	1,86
C ₆ H ₆	80	2,57	5,5	5,12
C ₂ H ₅ OH	79	1,19		
C ₆ H ₅ OH		3,04	40	7,27
C ₆ H ₁₂	81	2,79	6,5	2,02
CHCl ₃	61,1	3,6	-63,2	4,9
CCl ₄	76,5	5,0	-24,7	29,8
C ₆ H ₅ NH ₂	182	3,22		

Dựa vào định luật Raoult và bằng thực nghiệm xác định độ hạ điểm đông đặc (phương pháp nghiệm đông) hay độ tăng điểm sôi (phương pháp nghiệm sôi) của dung dịch người ta có thể tìm được khối lượng mol của một chất tan nhất định.

Ví dụ:

Hoà tan 10g chất A (không điện ly) trong 100g nước. Dung dịch thu được đông đặc ở nhiệt độ $-2,12^\circ\text{C}$. Tính khối lượng mol phân tử chất A.

Giải: $\Delta T_d = 0 - (-2,12) = 2,12^\circ$

$$m = \frac{10}{M_A} \cdot \frac{1000}{100} = \frac{100}{M_A}$$

$$2,12 = 1,86 \cdot \frac{100}{M_A} \quad \text{Từ đó: } M_A = 87,7\text{g}$$

5. ÁP SUẤT THẨM THẤU, NHIỆT ĐỘ SÔI VÀ NHIỆT ĐỘ ĐÔNG ĐẶC CỦA DUNG DỊCH ĐIỆN LY

Định luật Van't Hoff và Raoult chỉ áp dụng đúng cho các dung dịch loãng (tương tác của các tiểu phân chất tan không đáng kể) của các chất không bay hơi, không điện ly (số tiểu phân chính bằng số phân tử chất tan).

Đối với dung dịch chất điện ly thì số tiểu phân trong dung dịch (gồm các phân tử và ion) sẽ lớn hơn số tiểu phân trong dung dịch chất không điện ly có cùng nồng độ mol. Trong khi đó các tính chất như: áp suất thẩm thấu, độ tăng điểm sôi hay độ hạ điểm đông đặc lại chỉ phụ thuộc vào nồng độ tiểu phân trong dung dịch. Do đó các đại lượng này thực tế đo được lớn hơn so với tính toán theo công thức của Van't Hoff và Raoult. Để có thể áp dụng được cho cả dung dịch điện ly Van't Hoff đã đưa thêm vào các công thức một hệ số bổ sung i gọi là hệ số đẳng trương. Khi đó:

$$\pi = i \cdot RCT$$

$$\Delta T_s = i \cdot k_s \cdot m$$

$$\Delta T_d = i \cdot k_d \cdot m$$

Như vậy về ý nghĩa thì i cho biết số tiểu phân chất tan lớn hơn số phân tử bao nhiêu lần. Đối với dung dịch không điện ly thì $i = 0$, còn đối với dung dịch điện ly thì $i > 1$. Ví dụ, trong những điều kiện lý tưởng thì dung dịch NaCl có $i = 2$, còn dung dịch Na₂SO₄ có $i = 3$ vì mỗi phân tử này có thể cho tối đa 2 và 3 tiểu phân là các ion.

Để xác định i người ta đo áp suất thẩm thấu hoặc độ tăng điểm sôi, độ hạ điểm đông đặc của dung dịch rồi so sánh chúng với các giá trị tính toán theo các công thức của định luật Van't Hoff và Raoult.

CÂU HỎI TỰ LƯỢNG GIÁ

- 5.1. Định nghĩa các nồng độ: phần trăm (%), mol (M), molan (m), đương lượng gam (N).
- 5.2. Nêu quy tắc tính đương lượng gam của một chất trong phản ứng trao đổi, phản ứng oxy hoá – khử.
- 5.3. Phát biểu định luật đương lượng và nêu ứng dụng của định luật đó trong tính toán của phân tích thể tích.
- 5.4. Trình bày hiện tượng thẩm thấu. Phát biểu định luật Van't Hoff về áp suất thẩm thấu.
- 5.5. Áp suất hơi trên dung dịch, nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch.
- 5.6. Định luật Raoult và các phương pháp nghiệm sôi và nghiệm lạnh.
- 5.7. Tính áp suất thẩm thấu của dung dịch 5 g/lít glucose ở 25°C.



- 5.8. Biết rằng ở 37°C (thân nhiệt) dịch hồng cầu có áp suất thẩm thấu là $7,5 \text{ atm}$. Tính nồng độ mol của các chất tan trong hồng cầu.
- 5.9. Dung dịch trong nước của chất A (không điện ly) $0,184\text{g}$ trong 100ml dung dịch có áp suất thẩm thấu 560mm Hg ở 30°C . Tính khối lượng mol của A.
- 5.10. Dung dịch $0,4 \text{ g/lít}$ một polypeptid có áp suất thẩm thấu $3,74 \text{ Torr}$ ở 27°C ($1\text{Torr} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$). Tính khối lượng mol của polypeptid đó.
- 5.11. Dung dịch trong nước của chất B (không điện ly) là 3 g trong 250 ml dung dịch ở 12°C có áp suất $0,82 \text{ atm}$. Tính khối lượng mol của B.
- 5.12. Tính nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch 9 g glucose trong 100g nước.
- 5.13. Phải lấy bao nhiêu gam glucose tan trong 150 g nước để hạ nhiệt độ đông đặc của dung dịch thu được xuống $0,75^{\circ}\text{C}$? Dung dịch sôi ở nhiệt độ bao nhiêu?
- 5.14. Dung dịch một chất tan không điện ly trong nước đông đặc ở $-2,47^{\circ}\text{C}$. Hỏi dung dịch này sôi ở nhiệt độ bao nhiêu?
- 5.15. Dung dịch chất C (không điện ly) $1,38 \text{ g}$ trong 100 g nước đông đặc ở $-0,279^{\circ}\text{C}$. Tính khối lượng mol của C.
- 5.16. Nhiệt độ đông đặc của dung dịch chứa $0,244 \text{ g}$ acid benzoic trong 20 g benzen là $5,232^{\circ}\text{C}$. Xác định dạng tụ hợp phân tử của nó trong benzen. Biết rằng benzen đông đặc ở $5,478^{\circ}\text{C}$. K_d của benzen là $4,9$.
- 5.17. Dung dịch chứa $16,9 \text{ gam}$ một chất không điện ly trong 250 g nước đông đặc ở $-0,744^{\circ}\text{C}$. Chất này có $57,2\% \text{ C}$; $4,77\% \text{ H}$ và $38,1\% \text{ O}$. Xác định công thức phân tử của hợp chất.

Bài 6

DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN LY

MỤC TIÊU

1. Định nghĩa đúng và tính toán được một số đại lượng đặc trưng cho một chất điện ly, một dung dịch chất điện ly.
2. Nêu được một số quan niệm về acid–base (theo arrehnius, Lewis và Bronsted). Nhận biết được acid, base theo Bronsted.
3. Tính toán được pH của các dung dịch chất điện ly (acid, base, muối, acid amin...).
4. Nêu được thành phần tổng quát, giải thích được cơ chế tác dụng và tính được pH của một số hệ đệm khác nhau.
5. Định nghĩa đúng tích số tan của chất điện ly mạnh khó tan và nêu được mối quan hệ của đại lượng này với độ tan.
6. Trình bày được sự hình thành, cấu tạo và cấu trúc không gian của phức chất.
7. Trình bày được bản chất, đặc điểm của những phương pháp phân tích thể tích (trung hoà, permanganat, complexon).

1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐẠI LƯỢNG VỀ DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY

1.1. Thuyết điện ly. Arrehnius (Arêniux. 1884 – Thụy Điển)

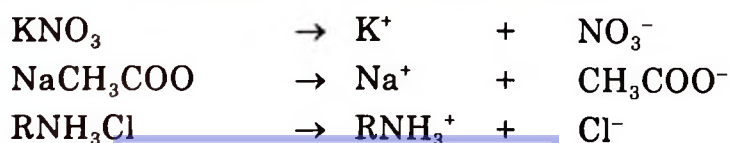
Những chất ở trạng thái hoà tan hay nóng chảy có khả năng dẫn điện được gọi là các chất điện ly. Trong nước chất điện ly phân ly thành các ion dương và ion âm.

Tùy thuộc vào khả năng phân ly của các chất điện ly trong dung dịch, người ta phân chia chúng thành các chất điện ly yếu và chất điện ly mạnh.

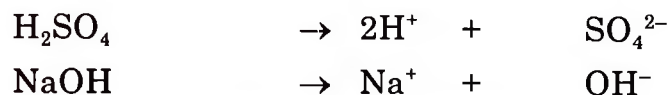
• **Chất điện ly mạnh** là những chất có khả năng phân ly hoàn toàn thành các ion trong dung dịch, thường là những hợp chất có liên kết ion hay liên kết cộng hoá trị phân cực mạnh.

Ví dụ:

– Tất cả các muối vô cơ và hầu hết các muối hữu cơ như:



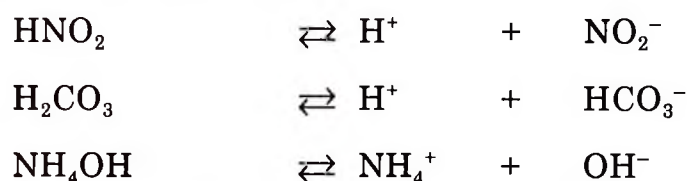
– Một số acid, base vô cơ mạnh như:



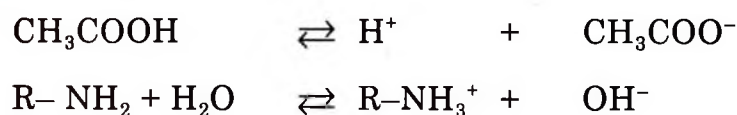
• *Chất điện ly yếu* là những chất phân ly không hoàn toàn trong dung dịch, thường là những chất có liên kết cộng hoá trị phân cực yếu hay liên kết cho nhận.

Vi dụ:

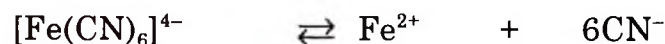
– Một số acid và base vô cơ yếu như:



– Hầu hết các acid và base hữu cơ như:

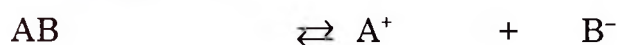


– Các ion phức như:



1.2. Hằng số điện ly

Đối với chất điện ly yếu, quá trình điện ly của chúng trong dung dịch thực chất là một quá trình thuận nghịch, nghĩa là trong dung dịch có cân bằng động giữa các phân tử và các ion phân ly ra:



Hằng số cân bằng của quá trình phân ly một chất điện ly yếu:

$$K = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]}$$

được gọi là hằng số điện ly, ký hiệu là K

K là đại lượng đặc trưng cho các chất điện ly yếu, nó phụ thuộc vào bản chất chất điện ly, nhiệt độ và dung môi. K càng lớn thì khả năng phân ly càng nhiều.

Nếu AB là một acid yếu thì K được gọi là hằng số điện ly của acid, ký hiệu là K_a .

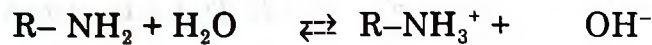
Vi dụ:



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

Nếu AB là một base yếu thì K được gọi là hằng số điện ly của base, ký hiệu là K_b .

Vi dụ:



$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

Nếu AB là một ion phức thì K được gọi là hằng số không bền, ký hiệu K_{kb} .

Vi dụ:



$$K_{kb} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$$

Trong tính toán người ta còn sử dụng đại lượng pK với quy ước $pK = -\lg K$. Như vậy tương ứng ta sẽ có pK_a , pK_b , pK_{kb} ,... Một chất điện ly có pK càng nhỏ thì có khả năng điện ly càng mạnh trong dung dịch.

1.3. Độ điện ly

Khả năng phân ly của các chất điện ly trong dung dịch còn được đánh giá qua một đại lượng gọi là độ điện ly của dung dịch, ký hiệu là α .

Độ điện ly là tỷ số giữa số phân tử đã phân ly thành ion n và tổng số phân tử đã hoà tan n_0 .

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

Độ điện ly được biểu diễn bằng phần trăm (%).

Vi dụ:

Dung dịch HF trong nước nồng độ 0,1 M ở 25°C có $\alpha = 0,09$ hay 9%. Điều đó có nghĩa là cứ hoà tan 100 phân tử thì có 9 phân tử phân ly thành ion.

Đối với dung dịch các chất không điện ly, ví dụ: đường... thì $\alpha = 0$

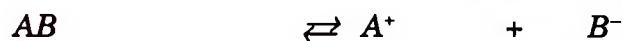
Đối với dung dịch các chất điện ly mạnh, phân ly hoàn toàn thì $\alpha = 1$

Như vậy độ điện ly có thể có giá trị $0 \leq \alpha \leq 1$.

Tuy nhiên trong thực tế khi xác định độ điện ly (ví dụ, bằng phương pháp đo độ dẫn điện) của dung dịch những chất điện ly mạnh, ví dụ: HCl, NaOH, K_2SO_4 ,... thì α thường < 1 (nó chỉ = 1 khi dung dịch được pha loãng vô cùng). Sở dĩ như vậy là vì ở những dung dịch có nồng độ cao, xảy ra tương tác tĩnh điện giữa các ion hoặc sự tụ hợp giữa các ion với phân tử.

K chỉ phụ thuộc vào bản chất dung môi và nhiệt độ, trong khi đó α còn phụ thuộc cả vào nồng độ. Như vậy K đặc trưng cho khả năng điện ly của một chất điện ly yếu, còn α đặc trưng cho khả năng điện ly của một dung dịch điện ly nói chung.

Giữa K của một chất điện ly yếu và α có một mối tương quan như sau:
 Nếu AB là chất điện ly yếu có hằng số điện ly K . Trong dung dịch có cân bằng:



Gọi nồng độ ban đầu của AB là C , độ điện ly của nó ở nồng độ này là α .
 Sau khi cân bằng điện ly được thiết lập có $[A^+] = [B^-] = C\alpha$ và $[AB] = C - C\alpha$
 Theo định nghĩa

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

Khi $\alpha \ll 1$ ($\alpha < 0,1$) có thể coi $1 - \alpha \approx 1$ khi đó ta có biểu thức đơn giản hơn

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

Biểu thức cho thấy: **độ điện ly tỷ lệ nghịch với căn bậc 2 của nồng độ chất điện ly**. Đó là nội dung của định luật pha loãng Ostwald (Ôt-oan).

Khi nồng độ giảm, nghĩa là khi pha loãng thì độ điện ly α của dung dịch tăng lên.

Các biểu thức trên cho phép tính hằng số K khi biết độ điện ly α ở một nồng độ xác định và ngược lại.

Vi dụ 1:

Tính hằng số điện ly của CH_3COOH biết rằng dung dịch 0,1M có độ điện ly 0,0132.

Vì $\alpha \ll 1$ nên có thể áp dụng công thức gần đúng:

$$K = \alpha^2 C = (0,0132)^2 \cdot 10^{-1} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

Vi dụ 2:

Hằng số điện ly của $HNO_2 = 5 \cdot 10^{-4}$. Hỏi dung dịch có nồng độ bao nhiêu để độ điện ly bằng 20%

Vì α có giá trị tương đối lớn, không thể bỏ qua nên phải áp dụng biểu thức:

$$C = \frac{K(1-\alpha)}{\alpha^2} = \frac{5 \cdot 10^{-4} \cdot (1-0,2)}{(0,2)^2} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

1.4. Khái niệm về hoạt độ của ion – Lực ion của dung dịch

Đối với các chất điện ly mạnh, khái niệm hằng số điện ly không có ý nghĩa vì các chất này phân ly hoàn toàn. Tuy nhiên do tương tác giữa các ion tích điện trái dấu mà nồng độ hoạt động của các ion thường nhỏ hơn nồng độ vốn có. Vì vậy người ta đưa ra một khái niệm gọi là hoạt độ, ký hiệu là a . Đó là nồng độ hoạt động hay nồng độ hiệu dụng của ion nào đó trong dung dịch. Hoạt độ và nồng độ liên quan với nhau qua biểu thức:

$$a = f \cdot C$$

C: Nồng độ vốn có của ion trong dung dịch.

f: Hệ số hoạt độ, f có thể có các giá trị $0 < f \leq 1$. Đối với dung dịch chất điện ly mạnh nồng độ thấp tương tác giữa các ion không đáng kể thì $f = 1$, khi đó hoạt độ bằng nồng độ.

Theo Debye và Huckel hệ số hoạt độ của một ion được tính bằng biểu thức:

$$-\lg f = \frac{1}{2} Z^2 \sqrt{I}$$

Trong đó Z là điện tích của ion. I được gọi là lực ion của dung dịch.

Lực ion là một đại lượng phản ánh ảnh hưởng của nồng độ và điện tích của các ion khác có mặt trong dung dịch lên ion đang nghiên cứu. I được tính bằng biểu thức:

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

C_i là nồng độ của mỗi loại ion trong dung dịch

Z_i là điện tích ion.

Vi dụ:

Tính lực ion của dung dịch chứa 0,1 M KH_2PO_4 , 0,2 M K_2HPO_4 và 0,4 M KCl. Hoạt độ của ion K^+ trong dung dịch này là bao nhiêu?

Giải: Nồng độ của các ion trong dung dịch là:

$$[K^+] = 0,1 + 0,4 + 0,4 = 0,9 \text{ M}$$

$$[Cl^-] = 0,4 \text{ M}$$

$$[H_2PO_4^-] = 0,1 \text{ M}$$

$$[HPO_4^{2-}] = 0,2 \text{ M}$$

Lực ion của dung dịch:

$$I = \frac{1}{2} (0,9 \cdot 1^2 + 0,4 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 2^2) = 1,1$$

Hệ số hoạt độ của ion K^+ :

$$-\lg f = \frac{1}{2} I^2 \sqrt{I} = 0,5244 \rightarrow f = 0,3$$

Hoạt độ ion K^+ trong dung dịch:

$$a = f \cdot C = 0,3 \cdot 0,9 = 0,27 \text{ M.}$$

1.5. Sự điện ly của nước – Tích số ion của nước – pH

Nước là chất điện ly rất yếu



Hằng số điện ly của nước ở 25°C:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad [H_2O] \approx 55,5 \text{ mol/l}$$



Từ đó: $K_n = [H^+][OH^-] = 55,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 10^{-14}$ gọi là tích số ion của nước

Như vậy trong nước $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$

Trong dung dịch nước bất kỳ nồng độ ion H^+ hay OH^- có thể thay đổi nhưng tích số nồng độ của chúng luôn luôn bằng 10^{-14} mol/l .

Để đặc trưng cho độ acid, base hay trung tính của một dung dịch người ta sử dụng một đại lượng gọi là pH

$$pH = -\lg [H^+]$$

Nước nguyên chất có $[H^+] = 10^{-7}$ pH = 7

Dung dịch acid có $[H^+] > 10^{-7}$ pH < 7

Dung dịch base có $[OH^-] > 10^{-7}$ hay $[H^+] < 10^{-7}$ pH > 7

Người ta còn dùng đại lượng pOH với quy ước:

$$pOH = -\lg [OH^-]$$

Ta lại có: $[H^+].[OH^-] = K_n$ Nếu lấy $-\lg$ của 2 vế và ký hiệu $-\lg K_n = pK_n$

$$-\lg[H^+] - \lg[OH^-] = -\lg K_n = pK_n \quad \text{hay}$$

$$pH + pOH = -\lg 10^{-14} = 14$$

Như vậy có thể tính pH của một dung dịch khi biết pOH của nó:

$$pH = 14 - pOH$$

1.6. Chất chỉ thị pH

Các chất chỉ thị pH là các chất có màu sắc thay đổi phụ thuộc vào pH. Chúng thường là acid hay base hữu cơ yếu mà dạng phân tử và dạng ion có màu khác nhau.

Ví dụ:

Một chất chỉ thị pH là acid thì trong dung dịch có cân bằng phân ly:



	Màu dạng phân tử	Màu dạng ion	Khoảng chuyển màu
Phenolphthalein	không màu	hồng	8 – 10
Bromothymol	xanh vàng	xanh	6,2 – 7,6
Quỳ tím	hồng	xanh	5 – 8
Methylđỏ	hồng	vàng	4,4 – 6,2
Methyl da cam	da cam	vàng	3,1 – 4,5

Đại lượng đặc trưng đối với mỗi chất chỉ thị pH là khoảng chuyển màu của chất chỉ thị. Đó là *khoảng pH mà chất chỉ thị bắt đầu chuyển từ màu này sang hoàn toàn màu khác (từ màu dạng phân tử sang màu dạng ion)*.

Vi dụ:

Với methyl đỏ thì ở pH < 4,4 có màu hồng (màu dạng phân tử)

Ở 4,4 < pH < 6,2 màu hồng chuyển dần sang vàng.

Ở pH > 6,2 có màu vàng (màu dạng ion).

Sử dụng chất chỉ thị pH thích hợp có thể đánh giá sơ bộ pH của một dung dịch trong khoảng nào.

Vi dụ:

– Nếu nhỏ phenolphthalein vào một dung dịch thấy xuất hiện màu hồng thì chứng tỏ dung dịch có pH > 8.

– Nếu nhỏ methyl đỏ vào một dung dịch thấy xuất hiện màu hồng thì dung dịch có pH nhỏ hơn 4,4. Nếu có màu vàng thì pH của dung dịch lớn hơn 6,2.

Để xác định pH bằng các chất chỉ thị màu pH một cách chính xác hơn người ta thường dùng dung dịch chỉ thị tổng hợp. Đó là một dung dịch chứa nhiều chất chỉ thị pH có các khoảng chuyển màu khác nhau và do đó nó sẽ có một màu xác định ở một pH xác định. Người ta cũng dùng giấy đo pH là giấy đã tẩm chất chỉ thị tổng hợp.

Khi đo pH người ta nhỏ một vài giọt chất chỉ thị tổng hợp hay nhúng một mẫu giấy đo pH vào dung dịch cần đo rồi so màu với một thang mẫu tương ứng với những pH khác nhau. Ví dụ:

pH	3	4	5	6	7	8	9	10
màu	Đỏ	Đỏ da cam	Da cam	vàng	vàng lục	xanh lục	xanh	tím

Với những thang màu chi tiết hơn người ta có thể xác định được pH với độ chính xác đến 0,5 hoặc 0,2 đơn vị pH.

2. ACID VÀ BASE

2.1. Thuyết proton về acid – base của Bronsted (Bronsted 1923 – Đan Mạch)

Theo Bronsted *acid là chất có khả năng nhường proton, base là chất có khả năng nhận proton:*



Hay tổng quát ta có:



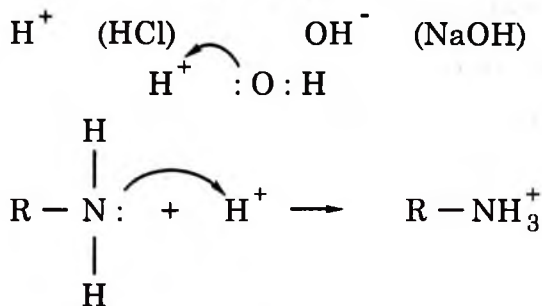
Một acid HA khi phân ly cho ra proton và một base A⁻

HA/A⁻ được gọi là một cặp acid – base liên hợp.



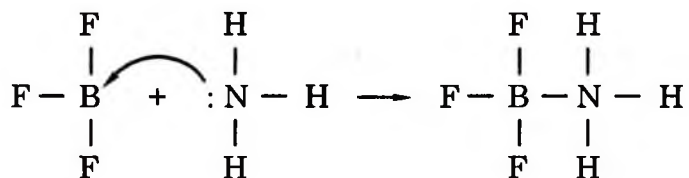
2.2. Thuyết electron về acid – base của Lewis (Liuyt)

Acid là chất có khả năng nhận cặp electron còn base là chất có khả năng cho cặp electron.



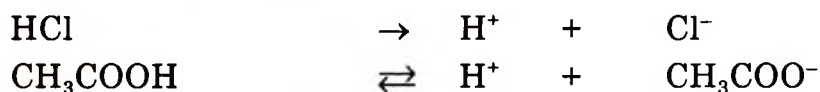
Theo định nghĩa của Lewis thì những phản ứng không có sự trao đổi proton cũng thuộc loại phản ứng acid – base.

Ví dụ:

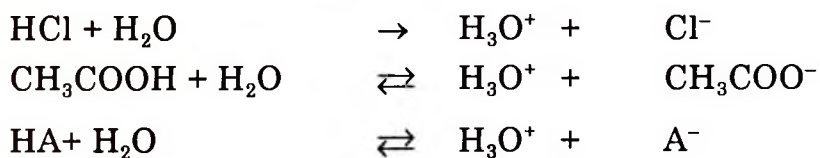


Thuyết Lewis thường được sử dụng trong hoá học hữu cơ.

2.3. Sự điện ly của acid và base trong nước



Vì ion H^+ có thể tích nhỏ nên mật độ điện tích lớn do đó nó có thể tham gia vào tương tác với các phân tử nước tạo ra ion hydroxoni H_3O^+ . Vì vậy phản ứng phân ly của acid thực chất là phản ứng của nó với nước



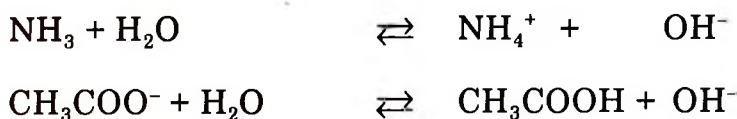
Tuy nhiên để đơn giản người ta vẫn viết



và hằng số điện ly vẫn được tính bằng biểu thức: $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

Tương tự như vậy sự điện ly của một base là phản ứng của nó với nước để tạo ra ion OH^- .

Ví dụ:



và hằng số điện ly được tính bằng biểu thức: $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$

Để thuận lợi người ta còn dùng đại lượng $\text{p}K_a$ và $\text{p}K_b$ với quy ước:

$$\text{p}K_a = -\lg K_a \text{ và } \text{p}K_b = -\lg K_b$$

Giữa K_a và K_b (hay $\text{p}K_a$ và $\text{p}K_b$) của một cặp acid – base liên hợp có mối liên hệ sau đây:

$$K_a \cdot K_b = K_n$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_n = 14$$

Ví dụ:

Đối với cặp $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$

Sự điện ly của acid $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$

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

Sự điện ly của base liên hợp



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Từ đó $K_a \cdot K_b = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_n$ hay $\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_n = 14$

Chú ý: đối với một cặp acid – base liên hợp dạng acid càng mạnh thì dạng base liên hợp càng yếu.

BẢNG 6.1. HẰNG SỐ ĐIỆN LY K_a VÀ $\text{p}K_a$ CỦA MỘT SỐ ACID YẾU

Tên axit	Công thức phân tử	K_a	$\text{p}K_a$
a. oxalic	HOOC–COOH	$7,5 \cdot 10^{-2}$	1,27
		$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
a. phosphoric	H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,13
		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
		$2,2 \cdot 10^{-12}$	11,66
a. malonic	HOOCCH ₂ COOH	$1,5 \cdot 10^{-3}$	2,83
		$2,0 \cdot 10^{-6}$	5,70
a. salicylic	<i>o</i> - HOC ₆ H ₄ COOH	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,00
a. fumaric	HOOCCH=CHCOOH	$9,0 \cdot 10^{-4}$	3,05
		$3,0 \cdot 10^{-5}$	5,52
a. citric	HOOCCH ₂ C(OH)(COOH)CH ₂ COOH	$8,0 \cdot 10^{-4}$	3,10
		$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,70
		$4,0 \cdot 10^{-6}$	6,39

a. flohydric	HF	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
a. nitơ	HNO ₂	$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,35
a. malic	HOOCCH(OH)COOH	$4,0 \cdot 10^{-4}$ $8,0 \cdot 10^{-6}$	4,39 5,10
a. formic	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
a. lactic	CH ₃ CHOHCOOH	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
a. benzoic	C ₆ H ₅ COOH	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
a. succinic	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$ $2,4 \cdot 10^{-6}$	4,20 5,63
a. acrylic	CH ₂ =CHCOOH	$5,5 \cdot 10^{-5}$	4,26
a. acetic	CH ₃ COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,76
a. caproic	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,81
a. butyric	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82
a. isobutyric	(CH ₃) ₂ CHCOOH	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,85
a. propionic	CH ₃ CH ₂ COOH	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,85
a. carbonic	H ₂ CO ₃	$4,3 \cdot 10^{-7}$ $5,6 \cdot 10^{-11}$	6,37 10,26
a. sulfhydric	H ₂ S	$1,1 \cdot 10^{-7}$ $1,0 \cdot 10^{-14}$	6,96 14,00
a. hypoclorơ	HClO	$3,1 \cdot 10^{-8}$	7,51
a. cyanhyric	HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$	9,31
a. phenic (phenol)	C ₆ H ₅ OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,00

BẢNG 6.2. HẰNG SỐ ĐIỆN LY K_b VÀ pK_b CỦA MỘT SỐ BASE YẾU

Tên Bazơ	Công thức hoá học	K _b	pK _b
diethylamin	(C ₂ H ₅) ₂ NH	$9,6 \cdot 10^{-4}$	3,02
ethylamin	C ₂ H ₅ NH ₂	$4,26 \cdot 10^{-4}$	3,36
n-butylamin	CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂	$4,1 \cdot 10^{-4}$	3,39
methylamin	CH ₃ NH ₂	$3,7 \cdot 10^{-4}$	3,43
amoniac	NH ₃	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
hydrazin	H ₂ N-NH ₂	$1,7 \cdot 10^{-6}$	5,77
hydroxylamin	H ₂ NOH	$1,1 \cdot 10^{-8}$	7,97
pyridin	C ₅ H ₅ N	$1,7 \cdot 10^{-9}$	8,77
anilin	C ₆ H ₅ NH ₂	$3,8 \cdot 10^{-10}$	9,42
ure	(NH ₂) ₂ CO	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82

2.4. pH của dung dịch acid mạnh, base mạnh

- Acid mạnh phân ly hoàn toàn trong dung dịch:



$$C_a \quad [H^+] = n.C_a$$

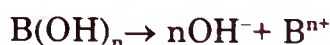
$$pH = -\lg [H^+] = -\lg n.C_a$$

Vi dụ:

Tính pH của dung dịch H_2SO_4 0,05M:

$$pH = -\lg 2.0,05 = 1$$

- Base mạnh phân ly hoàn toàn trong dung dịch:



$$C_b \quad [OH^-] = n.C_b$$

$$[H^+] = \frac{K_n}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{n.C_b}$$

$$pH = -\lg \frac{10^{-14}}{n.C_b} = 14 + \lg n.C_b$$

Vi dụ:

Tính pH của dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,01M

$$pH = 14 + \lg 2.0,01 = 12,3$$

Chú ý: cũng có thể tính pH như sau:

Từ $[OH^-]$ tính được pOH và khi đó $pH = 14 - pOH$

Trong ví dụ trên $pOH = -\lg 2.10^{-2} = 1,7$

$$pH = 14 - 1,7 = 12,3$$

2.5. pH của dung dịch axit yếu

Trong dung dịch, acid yếu phân ly theo phương trình:



$$C_a \quad [H^+] = ?$$

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

Lưu ý rằng $[H^+] = [A^-]$, $[HA] = C_a - [H^+]$. Thay vào biểu thức K_a :

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_a - [H^+]}$$

Giải phương trình bậc hai này ta được $[H^+]$ và tính được pH.

Kinh nghiệm cho thấy khi C_a không quá nhỏ (không nhỏ hơn 0,01) và K_a không quá lớn (không lớn hơn 10^{-4}) thì có thể coi $C_a - [H^+] \approx C_a$

$$\text{Từ đó} \quad [H^+] = \sqrt{K_a C_a}$$

$$\text{pH} = -\lg [H^+] = \frac{1}{2} (-\lg K_a - \lg C_a)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \lg C_a)$$

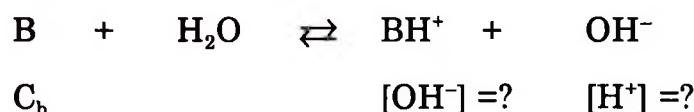
Ví dụ:

Tính pH của dung dịch acid acetic 0,01M biết $\text{p}K_a = 4,76$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (4,76 - \lg 10^{-2}) = 3,38$$

2.6. pH của dung dịch base yếu

Trong dung dịch, base yếu phân ly theo phương trình:



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

Lưu ý rằng $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$, $[\text{B}] = C_b - [\text{OH}^-]$. Thay vào biểu thức K_b ,

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]_2}{C_b - [\text{OH}^-]}$$

Giải phương trình bậc hai này ta được $[\text{OH}^-]$ và tính được $[\text{H}^+]$ và pH.

Trong trường hợp gần đúng coi $C_b - [\text{OH}^-] \approx C_b$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{K_b C_b}}$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \lg C_b)$$

Ví dụ:

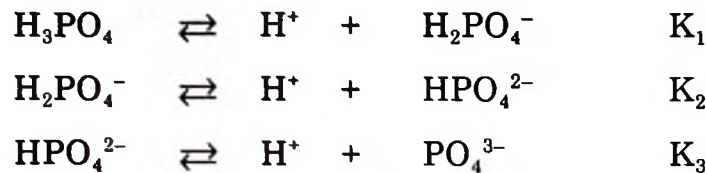
Tính pH của dung dịch anilin nồng độ 0,01M biết $\text{p}K_b = 9,4$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (9,4 - \lg 10^{-2}) = 8,3$$

3. SỰ ĐIỆN LY CỦA CÁC ACID HAY BASE YẾU NHIỀU NẮC

Đối với những chất điện ly này ví dụ: H_3PO_4 , H_2CO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$,... thì sự điện ly trong dung dịch gồm nhiều nấc và mỗi nấc có một giá trị K điện ly tương ứng.

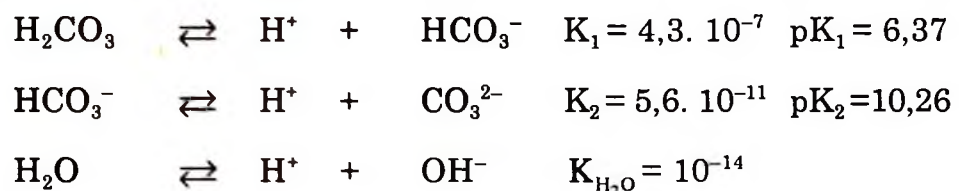
Vi dụ:



Hằng số điện ly K_1 thường có giá trị lớn gấp hàng chục ngàn lần so với K_2 , vì vậy trong những tính toán thông thường người ta chỉ chú ý đến nấc phân ly thứ nhất.

Vi dụ:

Tính pH của dung dịch H_2CO_3 0,1M. Trong dung dịch có cân bằng điện ly sau đây:



Vì $K_1 \gg K_2$; $K_1 \gg K_{\text{H}_2\text{O}}$ nên có thể coi $[\text{H}^+]$ do HCO_3^- và H_2O phân ly ra không đáng kể so với $[\text{H}^+]$ do nấc thứ nhất của H_2CO_3 phân ly ra.

Khi đó áp dụng công thức tính pH của dung dịch acid yếu một nấc, ta có:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p} K_1 - \lg C_a) = \frac{1}{2} (6,37 - \lg 10^{-1}) = 6,38$$

Chú ý: Trong trường hợp tổng quát, để tính chính xác nồng độ của ion H^+ trong dung dịch ta phải lập hệ 5 phương trình

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,3 \cdot 10^{-7} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5,6 \cdot 10^{-11} \quad (2)$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14} \quad (3)$$

Theo tính chất trung hoà điện tích ta có:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (4)$$

Theo tính chất bảo toàn nồng độ ta có:

$$[0,1] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (5)$$

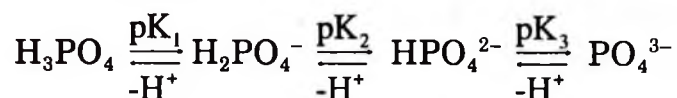
Giải hệ phương trình 5 ẩn số ta được các giá trị của

$$[\text{H}^+], [\text{OH}^-], [\text{HCO}_3^-], [\text{CO}_3^{2-}], [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

Từ những nghiên cứu về đường cong chuẩn độ của acid nhiều nấc cho thấy nồng độ của các ion trung gian lớn nhất ở giá trị pH bằng trung bình cộng hai pK cận kề.

Vi dụ:

H_3PO_4 điện ly 3 nấc như sau:



Dạng ion HPO_4^{2-} có nồng độ lớn nhất ở $pH = \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3)$

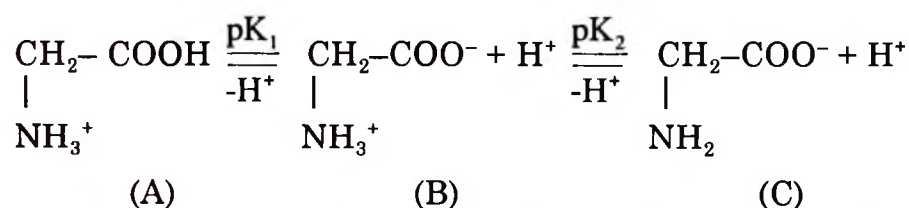
4. SỰ ĐIỆN LY CỦA CÁC AMIN ACID

Các amin acid ở dạng proton hoá hoàn toàn (toàn bộ các nhóm $-NH_2$ đều chuyển thành NH_3^+) là những acid yếu nhiều nấc phân ly.

Vi dụ 1:

Xác định dạng đẳng điện và pH_i của glycin

Glycin phân ly như sau:



Dạng (B) trung hoà điện (lưỡng cực) được gọi là dạng đẳng điện của glycin.

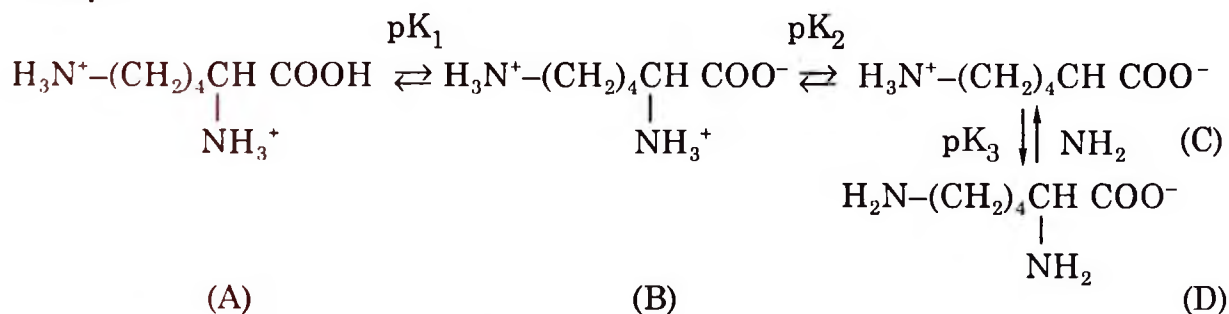
Khi $pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2}(2,34 + 9,6) = 5,97$

glycin tồn tại chủ yếu dưới dạng đẳng điện. pH đó gọi là pH đẳng điện của glycin, ký hiệu pH_i .

Ở những $pH < pH_i$ glycin tồn tại dưới dạng cation (A), còn ở những $pH > pH_i$ nó tồn tại dưới dạng anion (C).

Tuỳ thuộc vào bản chất và số lượng các nhóm chức mỗi amin acid có pH_i khác nhau (bảng V) và ở một pH xác định nó tồn tại ưu tiên dưới một dạng nhất định.

Vi dụ 2:




Dạng (C) là dạng đẳng điện, vậy

$$pH_i = \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) = \frac{1}{2}(8,95 + 10,53) = 9,74$$



BẢNG 6.3. CÁC GIÁ TRỊ pK_a VÀ pH_i CỦA MỘT SỐ AMIN ACID R-CH-COOH

Tên amin acid	-R	pK_a -COOH	pK_a -NH ₃ ⁺	pK_a R	pH_i
alanin	CH ₃ -	2,35	9,69		6,02
arginin	$\begin{array}{c} \text{NH}_2^+ \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	2,17	9,04	12,48	10,76
aspartic	HOOC-CH ₂ -	2,09	9,82	3,86	2,98
cystein	HS-CH ₂ -	1,71	8,90	8,50	5,02
glycin	H-	2,34	9,60		5,97
leucin	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,36	9,60		5,98
lysin	H ₃ N ⁺ -(CH ₂) ₄ -	2,18	8,95	10,53	9,74
serin	HO-CH ₂ -	2,21	9,15		5,68
threonin	CH ₃ -CHOH-	2,09	9,10		5,60
tyrosin	HO-  -CH ₂ -	2,20	9,11	10,07	5,67

5. pH CỦA DUNG DỊCH MUỐI

Trừ các muối tạo bởi acid mạnh và base mạnh, ví dụ NaCl, Na₂SO₄... khi tan trong nước cho pH = 7, các muối còn lại có thể cho những pH khác nhau tùy thuộc vào bản chất của muối. Người ta thường nói các muối đó bị thủy phân. Vậy thực chất của sự thủy phân là gì?

Dung dịch các muối này thực chất là dung dịch acid hay base theo Bronsted.

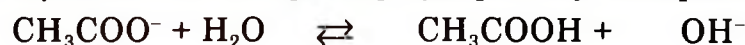
Ví dụ:



Ion NH₄⁺ là một acid nên trong dung dịch phân ly theo phản ứng:



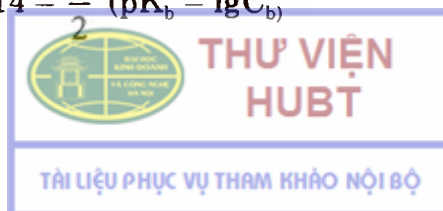
Ion CH₃COO⁻ là một base nên trong dung dịch phân ly theo phản ứng:



Vì vậy pH của các dung dịch này được tính theo các công thức:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \lg C_a)$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \lg C_b)$$



Vi dụ:

Tính pH của dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,05M. Biết $\text{pK}_{\text{NH}_3} = 4,76$

$$C_a = [\text{NH}_4^+] = 2 \cdot 0,05 = 0,1 \text{ M}$$

$$\text{pK}_{\text{NH}_4} = 14 - \text{pK}_{\text{NH}_3} = 9,24$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (9,24 - \lg 0,1) = 5,12$$

Vi dụ:

Tính pH của dung dịch HCOONa 0,01M. Biết $\text{pK}_{\text{HCOOH}} = 3,76$.

$$C_b = [\text{HCOO}^-] = 0,01 \text{ M}$$

$$\text{pK}_{\text{HCOO}^-} = 14 - \text{pK}_{\text{HCOOH}} = 10,24$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (10,24 - \lg 0,01) = 7,88$$

Đối với dung dịch muối tạo bởi một acid yếu và base yếu thì pH không phụ thuộc vào nồng độ muối mà chỉ phụ thuộc vào pK_a và pK_b của acid và base tạo ra muối đó

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 - \text{pK}_b + \text{pK}_a)$$

Vi dụ:

Tính pH của dung dịch NH_4NO_2 biết $\text{pK}_{\text{NH}_3} = 4,76$ và $\text{pK}_{\text{HNO}_2} = 3,4$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 - 4,76 + 3,4) = 6,32$$

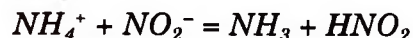
Vi dụ:

Tính pH của dung dịch NH_4CN biết $\text{pK}_{\text{NH}_3} = 4,76$ và $\text{pK}_{\text{HCN}} = 9,31$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 - 4,76 + 9,31) = 9,27$$

Để đi đến công thức tính pH của loại muối này ta lấy lại ví dụ muối NH_4NO_2 .

Trong dung dịch muối này có mặt đồng thời ion NH_4^+ là một acid và NO_2^- là một base và cân bằng sau đây:



và tồn tại 2 cặp acid – base liên hợp: $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ và $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ có các hằng số acid tương ứng là K_1 và K_2

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

Nhân K_1 với K_2 ta có: $K_1.K_2 = [H^+]^2 \cdot \frac{[NH_3][NO_2^-]}{[NH_4^+][HNO_2]}$

Theo phản ứng trên khi cân bằng ta có: $[NH_4^+] = [NO_2^-]$ và $[NH_3] = [HNO_2]$

Từ đó:

$$[H^+]^2 = K_1.K_2$$

Và
$$pH = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2)$$

Nếu thay $pK_1 = 14 - pK_{NH_3}$ (pK_{NH_3} là pK của base đã tạo ra muối NH_4NO_2) ta có:

$$pH = \frac{1}{2} (14 - pK_b + pK_a)$$

Đôi với dung dịch muối của các acid nhiều nấc

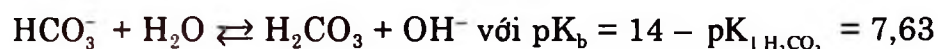
Vi dụ:

Tính pH của dung dịch $NaHCO_3$ 0,1M

Ion HCO_3^- là một acid theo Bronsted



Ion HCO_3^- cũng là một base



Vì $pK_a > pK_b$ cho thấy HCO_3^- thể hiện tính base mạnh hơn tính acid và do đó pH của dung dịch muối này có $pH > 7$.

Để tính pH của dung dịch muối này ta lưu ý rằng trong dung dịch tồn tại hai cặp axit-bazơ liên hợp: H_2CO_3 / HCO_3^- có pK_1 và HCO_3^- / CO_3^{2-} có pK_2

Từ đó:

$$pH = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2} (6,37 + 10,21) = 8,31$$

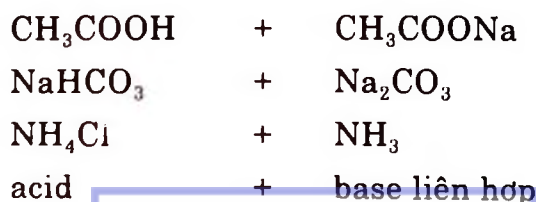
6. DUNG DỊCH ĐỆM

6.1. Định nghĩa:

Dung dịch đệm là dung dịch có pH thay đổi không đáng kể khi thêm vào đó một ít acid, base hay khi pha loãng chúng.

6.2. Thành phần của dung dịch đệm và cơ chế tác dụng đệm

Một hệ đệm có thể gồm những chất sau:



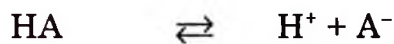
Một cách tổng quát trong hệ đệm có mặt đồng thời với một tương quan đáng kể của hai dạng acid và base của một cặp acid – base liên hợp. Nghĩa là trong dung dịch đệm luôn luôn tồn tại cân bằng:



Vì vậy khi thêm vào dung dịch đệm H^+ cân bằng trên sẽ chuyển dịch theo chiều nghịch tạo ra acid điện ly yếu HA. Ngược lại khi thêm base (OH^-) hay pha loãng, nồng độ H^+ bị giảm xuống thì đồng thời cân bằng sẽ chuyển theo chiều thuận để tạo thêm H^+ và do đó pH không bị thay đổi.

6.3. pH của dung dịch đệm

Giả sử dung dịch đệm gồm acid HA với nồng độ C_a và dạng base liên hợp A^- (ví dụ NaA) với nồng độ C_b . Hằng số điện ly của acid là K_a . Từ cân bằng điện ly:



acid base liên hợp

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{từ đó } [H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Vì HA là một acid yếu, số mol phân ly không đáng kể nên có thể coi nồng độ lúc cân bằng $[HA] \approx C_a$ và $[A^-] \approx C_b$

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_b}{C_a}$$

Một cách tổng quát pH của dung dịch đệm:

$$pH = pK_a + \lg \frac{[\text{base liên hợp}]}{[\text{acid liên hợp}]}$$

Phương trình trên được gọi là phương trình Henderson– Hasselbalch (Henderson– Haxenban)

Lưu ý: Tỷ số nồng độ $\frac{[\text{base liên hợp}]}{[\text{acid liên hợp}]}$ cũng là tỷ số mol của base liên hợp và acid

liên hợp trong dung dịch đệm.

Dựa vào phương trình Henderson– Hasselbalch ta có thể:

- Tính pH của một dung dịch đệm nếu biết pK_a , $[A^-]$, $[HA]$

Ví dụ:

Tính pH của dung dịch đệm gồm: 100ml dung dịch CH_3COOH 0,1M và 50ml dung dịch CH_3COONa 0,4M.

$$pH = 4,76 + \lg \frac{[0,05 \quad 0,4]}{[0,1 \quad 0,1]} = 5,06$$



- Điều chế được những dung dịch đệm có pH khác nhau bằng cách thay đổi tỷ số nồng độ dạng acid và base liên hợp.

Ví dụ:

Từ các dung dịch NaH_2PO_4 và Na_2HPO_4 có nồng độ mol bằng nhau phải lấy chúng theo tỷ lệ như thế nào để có dung dịch đệm pH = 7,5.

$$\text{pH} = \text{pK}_{2\text{H}_3\text{PO}_4} + \lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$\lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \text{pH} - \text{pK}_{2\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,5 - 7,21 = 0,29$$

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \approx 2 \text{ Tỷ lệ nồng độ cũng là tỷ lệ thể tích hai dung dịch}$$

Như vậy phải lấy hai thể tích Na_2HPO_4 và một thể tích NaH_2PO_4 .

Kinh nghiệm cho thấy để đảm bảo một dung dịch đệm có khả năng đệm tốt thì nồng độ của một dạng này (acid hay base liên hợp) không nên gấp quá 10 lần nồng độ của dạng kia. Điều đó cũng có nghĩa là một dung dịch đệm có khả năng đệm tốt trong khoảng $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$.

- Tính được K_a hay pK_a của acid tạo ra dung dịch đệm nếu chủ động biết tỷ số nồng độ base liên hợp/ acid liên hợp và pH của dung dịch đệm.

Ví dụ:

Xác định pK_a của acid lactic ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) biết dung dịch chứa 0,01 mol acid lactic và 0,087 mol natri lactat ($\text{CH}_3\text{C}(\text{HO})\text{HCOONa}$) có pH = 4,8.

$$\text{PH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{lactat}]}{[\text{lactic}]}$$

$$\text{pK}_a = \text{pH} - \lg \frac{[\text{lactat}]}{[\text{lactic}]} = 4,8 - \lg \frac{[0,087]}{[0,01]} = 3,86$$

6.4. Dung dịch đệm có pH và lực ion xác định

Trong nhiều thực nghiệm, đặc biệt là trong phương pháp điện di hay trong nghiên cứu động học các phản ứng enzym người ta cần những dung dịch đệm có pH xác định nhưng đồng thời có lực ion xác định.

Ví dụ:

Cần pha dung dịch đệm phosphat có pH = 7 và lực ion $I = 0,1$.

Gọi: Nồng độ của KH_2PO_4 trong dung dịch đệm là x.

Nồng độ của K_2HPO_4 trong dung dịch đệm là y.

ta có lực ion:



$$I = \frac{1}{2} ([K^+].1^2 + [H_2PO_4^-].1^2 + [HPO_4^{2-}].2^2) = 0,1$$

$$= \frac{1}{2} (x + 2y + x + 4y) = 0,1$$

Từ đó $x + 3y = 0,1$ hay $x = 0,1 - 3y$.

Thay giá trị của x vào phương trình Henderson– Hasselbalch với $pK_a = 7,2$ (K_a là hằng số điện ly của acid $H_2PO_4^-$)

$$pH = pK_a + \lg \frac{V}{X}$$

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

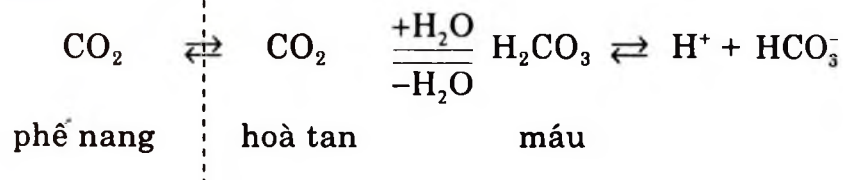
Từ đó rút ra $y = 0,021$ $x = 0,037$.

Như vậy muốn có dung dịch này thì tỷ số nồng độ KH_2PO_4 và K_2HPO_4 trong dung dịch phải là $\frac{0,021}{0,037}$.

6.5. Hệ đệm trong cơ thể

Trong cơ thể có hai hệ đệm quan trọng:

- Hệ đệm phosphat $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$ trong tế bào chất
- Hệ đệm bicarbonat $H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ trong máu



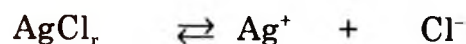
7. DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN LY MẠNH ÍT TAN. TÍCH SỐ TAN

Một số chất là những hợp chất ion nhưng rất ít tan trong nước. Ví dụ: $AgCl$, $BaSO_4$, $BaCO_3$, PbI_2 , $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$,... Tuy nhiên những phân tử đã tan thì chúng lại phân ly hoàn toàn thành các ion. Những chất đó được gọi là các chất điện ly mạnh ít tan.

Trong dung dịch bão hoà của các chất này luôn luôn tồn tại một cân bằng giữa trạng thái rắn và các ion hoà tan.

Vi dụ:

Đối với $AgCl$:



Hằng số cân bằng của quá trình này được gọi là tích số tan của AgCl và được ký hiệu là T_{AgCl} :

$$T_{AgCl} = [Ag^+]. [Cl^-]$$

Một cách tổng quát, đối với một chất điện ly mạnh ít tan A_mB_n :



Ta có: $T_{A_mB_n} = [A^{n+}]^m. [B^{m-}]^n$

Vậy: tích số tan của một chất điện ly mạnh ít tan là tích số nồng độ các ion của nó với số mũ bằng hệ số tỷ lượng trong phân tử trong dung dịch bão hoà chất đó.

Vì là hằng số cân bằng nên tích số tan chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất và nhiệt độ. Tích số tan của một số hợp chất trong nước cho ở bảng 6.4.

BẢNG 6.4. TÍCH SỐ TAN CỦA MỘT SỐ CHẤT ĐIỆN LY Ở 25°C

Chất điện li	Tích số tan (T)	Chất điện ly	Tích số tan (T)
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Hg ₂ SO ₄	$6,2 \cdot 10^{-7}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Ag ₂ SO ₄	$7,7 \cdot 10^{-5}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	Al(OH) ₃	$1,9 \cdot 10^{-33}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20}$
Ag ₂ CrO ₄	$9 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$
Ag ₃ PO ₄	$1,8 \cdot 10^{-18}$		
HgCl ₂	$3,5 \cdot 10^{-18}$	Fe(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$
PbI ₂	$9,8 \cdot 10^{-9}$	Mg(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-12}$
PbCl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$	Zn(OH) ₂	$3 \cdot 10^{-16}$
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	FeS	$8 \cdot 10^{-19}$
MgCO ₃	$1 \cdot 10^{-5}$	PbS	$3 \cdot 10^{-28}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	ZnS	$1,2 \cdot 10^{-23}$

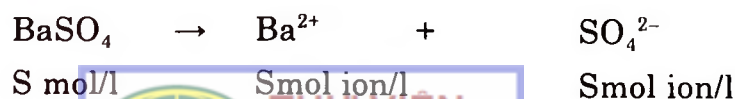
Như vậy tích số tan cho biết khả năng tan của một chất điện ly ít tan. Chất có T càng lớn càng dễ tan.

Khi biết tích số tan của một chất ở nhiệt độ nào đó có thể tính được độ tan S của chất (S được tính bằng số mol chất tan trong 1 lít dung dịch bão hoà chất đó).

Ví dụ:

Tính độ tan của BaSO₄ trong nước biết T ở nhiệt độ 25°C là $1,1 \cdot 10^{-10}$.

Gọi S là độ tan của BaSO₄. Ta có:



S mol BaSO₄ hoà tan phân ly hoàn toàn thành S mol ion Ba²⁺ và SO₄²⁻.

$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot S = T_{\text{BaSO}_4}$$

$$S = \sqrt{T} = \sqrt{1.1} \cdot 10^{-10} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Một cách tổng quát với chất điện ly mạnh ít tan A_mB_n thì độ tan S được tính theo công thức:

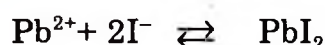
$$S = \sqrt[m+n]{\frac{T_{\text{A}_m\text{B}_n}}{m^n \cdot n^m}}$$

Biết tích số tan có thể xác định được điều kiện để hoà tan hay kết tủa một chất:

Một chất sẽ kết tủa khi tích số nồng độ các ion của nó trong dung dịch lớn hơn tích số tan và ngược lại nó sẽ còn tan khi tích số nồng độ ion của nó chưa đạt đến tích số tan.

Vi dụ:

Kết tủa PbI₂ có tạo thành không khi trộn 2 thể tích bằng nhau dung dịch Pb(NO₃)₂ 0,01M và KI 0,01M. Nếu pha loãng dung dịch KI 100 lần rồi trộn như trên có kết tủa không? Biết T = 9,8.10⁻⁹



Nồng độ các ion sau khi trộn:

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{I}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = 1,25 \cdot 10^{-7} > T \quad \text{Vì vậy có kết tủa được tạo ra.}$$

Nồng độ KI sau khi pha loãng là 10⁻⁴ mol/l.

Nồng độ các ion sau khi trộn:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad [\text{I}^-] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

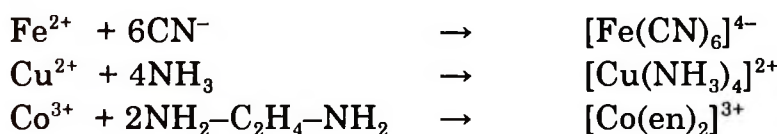
$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = 1,25 \cdot 10^{-11} < T \quad \text{Vì vậy không có kết tủa được tạo ra.}$$

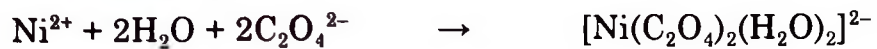
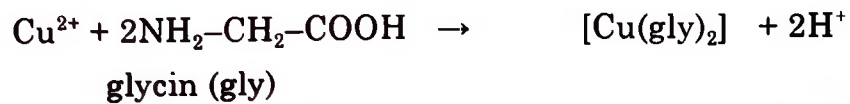
8. SỰ ĐIỆN LY CỦA PHỨC CHẤT TRONG DUNG DỊCH - HẰNG SỐ KHÔNG BỀN

8.1. Khái niệm về phức chất

Trong dung dịch, một số ion kim loại có thể kết hợp với các anion hay phân tử trung hoà tạo ra những tổ hợp mới gọi là phức chất.

Vi dụ:





Nhiều phức chất phổ biến trong tự nhiên và đóng vai trò quan trọng trong các quá trình sinh học.

Ví dụ:

Hemoglobin của máu là phức của Fe^{2+} , chlorophyl của cây xanh là phức của Mg^{2+} .

Phản ứng tạo phức có ứng dụng rộng rãi trong phân tích hoá học và trong điều trị (phương pháp phân tích complexon, điều trị nhiễm độc chì...).

8.2. Cấu tạo của phức chất

Phức chất thường gồm hai phần: cầu nội và cầu ngoại.

Ví dụ:



Cầu nội được viết trong ngoặc vuông và thường là cation hoặc anion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Phức có cầu nội trung hoà thì không có cầu ngoại, ví dụ $[\text{Cu}(\text{gly})_2]$.

Ion kim loại nằm trong cầu nội được gọi là hạt tạo phức (ion tạo phức) hay ion trung tâm và thường là ion của các kim loại chuyển tiếp như: Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Co^{3+} ; Ni^{2+} ; Cu^{2+} ...

Các phân tử hay anion liên kết với ion trung tâm gọi là các phối tử hay ligand. Các phối tử có thể có một hoặc nhiều cặp electron chưa chia sẻ, ví dụ: NH_3 ; H_2O ; OH^- ; Cl^- ; $\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$...

Ion trung tâm và phối tử liên kết với nhau bằng các liên kết phối trí.

Số orbital trống của hạt tạo phức (nguyên tử hay ion kim loại) đã lai hoá, được gọi là số phối trí của kim loại.

Số cặp electron chưa chia sẻ của phối tử được gọi là dung lượng phối trí của phối tử.

– Phối tử có dung lượng phối trí 1 (có 1 cặp electron chưa chia sẻ) ví dụ: NH_3 ; H_2O ; CN^- ; R-NH_2 ... còn gọi là phối tử monodentat (một răng).

– Phối tử có dung lượng phối trí 2 (có 2 cặp electron chưa chia sẻ) ví dụ: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-COO}^-$... còn gọi là phối tử bidentat.

– Tương tự, ta có các phối tử đa phối trí hay polydentat ví dụ: anion EDTA; polypeptid,...

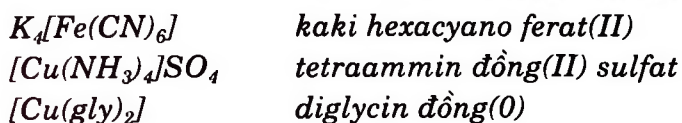
Phức chất với phối tử polydentat (nhiều răng) được gọi là phức càng cua (hay chelat).

8.3. Cách gọi tên của phức chất

Tên phức chất được đọc theo một số quy tắc chính sau đây:

– Tên cation đọc trước, sau đó đến anion. Phức trung hoà được đọc như câu nội

Ví dụ:



– Đọc tên các phối tử:

+ Các phối tử là anion được thêm đuôi **-o**: Cl^- – **cloro**, CH_3COO^- **acetato**, CN^- – **cyano**, OH^- – **hydrox...**

+ Các phối tử là cation được thêm đuôi **-ium**.

+ Các phối tử trung hoà gọi theo tên phân tử. Glycin, ethylendiamin... trừ một số trường hợp: phối tử là nước đọc là **aquơ**; NH_3 – **ammin**; CO – **carbonyl**.

+ Phức có nhiều loại phối tử thì đọc lần lượt anion, phân tử, cation.

+ Dùng các tiếp đầu **di, tri, tetra, hexa,...** để chỉ số lượng phối tử.

– Tên phức có câu nội là anion được kết thúc bằng đuôi **at**.

– Số oxy hoá của ion tạo phức được ghi bằng số La mã để trong ngoặc đơn

– Kim loại trong anion phức được gọi theo tên Latinh. Ví dụ:

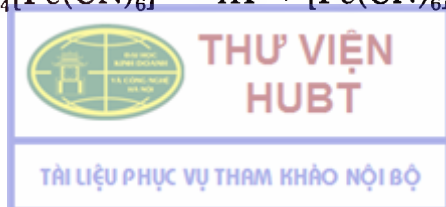
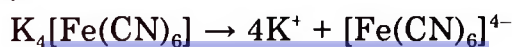
Sắt – **fer**; Bạc – **argen**; Thuỷ ngân – **mercur**; đồng – **cupr**,...

BẢNG 6.5. ĐẶC ĐIỂM CỦA MỘT SỐ PHỨC CHẤT

Ion phức	Tên gọi	Cấu trúc	Số oxy hoá	Số phối trí	Lai hoá	K_{kb}
$[Ag(NH_3)_2]^+$	tetra amin bạc	thẳng	+1	2	sp	$6,8.10^{-8}$
$[Ag(CN)_2]^-$	di cyano argentat	thẳng	+1	2	sp	$1,0.10^{-21}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	tetra amin đồng	vuông	+2	6	sp^3d^2	$2,1.10^{-13}$
$[Cu(CN)_4]^{2-}$	tetra cyano cuprat	vuông	+2	6		$5,0.10^{-28}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	hexa cyano ferat(II)	bát diện	+2	6	sp^3d^2	$4,0.10^{-36}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	Hexa cyano ferat(III)	bát diện	+3	6	sp^3d^2	$1,0.10^{-44}$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	tetraamin kẽm	vuông	+2	6	sp^3d^2	$3,5.10^{-10}$
$[Zn(NH_3)_2]^{2+}$	diamin kẽm	thẳng	+2	2		
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	hexa amin coban	bát diện	+3	6	sp^3d^2	$6,0.10^{-36}$
$[HgI_4]^{2-}$	tetra iodo mercurat		+2			$5,0.10^{-31}$
$[Hg(SCN)_4]^{2-}$	Tetra thiocyno mercurat		+2			$1,0.10^{-22}$
$[Fe(CO)_5]$	penta carbonyl sắt	lục diện	0	5	d^2sp^3	

8.3. Hằng số không bền của phức chất

Trong dung dịch phức chất phân ly hoàn toàn thành ion phức (câu nội) và ion đơn (câu ngoại). Ví dụ:



Chú ý: Muối kép, ví dụ phèn nhôm $K_2Al_2(SO_4)_6$ không giống như phức chất, trong dung dịch nó phân ly hoàn toàn thành các ion đơn:



Sau đó các ion phức chỉ điện ly một phần thành ion trung tâm và phối tử:



Hằng số cân bằng của quá trình điện ly một ion phức gọi là hằng số không bền của phức, ký hiệu là K_{Kb} :

$$K_{Kb} = \frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

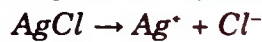
Tương tự như các hằng số K_a ; K_b đặc trưng cho khả năng điện ly của acid và base yếu, hằng số K_{Kb} của phức càng lớn thì phức càng không bền.

Hằng số không bền của một số ion phức cho ở bảng 6.5.

Sự tạo phức có ảnh hưởng lớn đến độ tan của những chất điện ly ít tan.

Ví dụ:

Tích số tan của $AgCl$ bằng $1,8 \cdot 10^{-10}$. Tính độ tan của $AgCl$ trong nước. Nếu hoà tan $AgCl$ trong dung dịch NH_3 1M thì độ tan sẽ là bao nhiêu? Biết K_{Kb} của phức là 10^8 .



Gọi S là độ tan của $AgCl$ trong nước. Ta có:

$$S = \sqrt{T_{AgCl}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} M$$

$AgCl$ tan trong NH_3 do phản ứng tạo phức:



Hằng số cân bằng của quá trình này:

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+ [Cl^-]}{[NH_3]^2} = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+ [Cl^-] [Ag^+]}{[NH_3]^2 [Ag^+]} = \frac{1}{K_{Kb}} \cdot T_{AgCl}$$

$$K = 10^8 \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} = 1,8 \cdot 10^{-2}$$

Gọi nồng độ phức $[Ag(NH_3)_2]^+$ được tạo ra là x thì nồng độ Cl^- cũng bằng x còn nồng độ NH_3 là $(1 - 2x)$. Từ đó ta có:

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+ [Cl^-]}{[NH_3]^2} = \frac{x^2}{(1-2x)^2} = 1,8 \cdot 10^{-2} \quad \text{Giải ra } x = 0,1 M$$

x cũng chính là độ tan của $AgCl$ trong dung dịch NH_3 . Giá trị này lớn hơn rất nhiều so với độ tan của nó trong nước nguyên chất. Như vậy sự tạo phức làm tăng độ tan của một chất điện ly khó tan.

9. PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH VÀ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

9.1. Đại cương về phương pháp phân tích thể tích

9.1.1. Bản chất của phương pháp

Để xác định nồng độ của một dung dịch chất A (gọi là dung dịch cần chuẩn



độ), người ta thêm dần một dung dịch chất B (gọi là dung dịch chuẩn độ) đã biết nồng độ, vào một thể tích chính xác dung dịch A cho đến khi hai chất phản ứng vừa đủ với nhau. Từ thể tích dung dịch chất B đã sử dụng tính được nồng độ dung dịch chất A.

9.1.2. Sự chuẩn độ, điểm tương đương, chất chỉ thị

- Quá trình thêm dần dung dịch chất B vào dung dịch chất A gọi là *sự chuẩn độ*.
- Thời điểm dung dịch chất A phản ứng vừa đủ với dung dịch B gọi là *điểm tương đương*.
- Để phát hiện điểm tương đương (hay gọi chính xác hơn là điểm dừng chuẩn độ) trong phương pháp phân tích thể tích người ta thường dùng những *chất chỉ thị* khác nhau. Đó là những chất có màu sắc thay đổi khi đạt đến điểm tương đương (hay rất gần điểm tương đương).

9.1.3. Tính toán nồng độ

Trong phương pháp phân tích thể tích, người ta sử dụng nồng độ đương lượng gam và tính toán theo biểu thức của định luật đương lượng:

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

$V_A \cdot N_A$ và $V_B \cdot N_B$ là số đương lượng gam của chất A và chất B tương ứng.

9.1.4. Sự phân loại các phương pháp phân tích thể tích

Tuỳ theo bản chất của phản ứng giữa A và B người ta phân thành:

- + Phương pháp phân tích trung hoà.
- + Phương pháp phân tích tạo phức.
- + Phương pháp phân tích oxy hoá – khử.
- + Phương pháp phân tích kết tủa.

9.2. Phương pháp phân tích trung hoà

9.2.1. Cơ sở của phương pháp

Phương pháp dựa vào phản ứng trung hoà:



để xác định nồng độ của các dung dịch acid hoặc base.

Để thực hiện phép chuẩn độ, ví dụ một dung dịch acid, người ta thêm dần một dung dịch base đã biết nồng độ (N_B) vào một thể tích xác định của dung dịch acid (V_A) có nồng độ N_A chưa biết cho đến khi các acid và base trong hai dung dịch phản ứng vừa đủ với nhau. Biết thể tích V_B đã thêm vào có thể tính được N_A :

$$N_A = \frac{N_B \cdot V_B}{V_A}$$

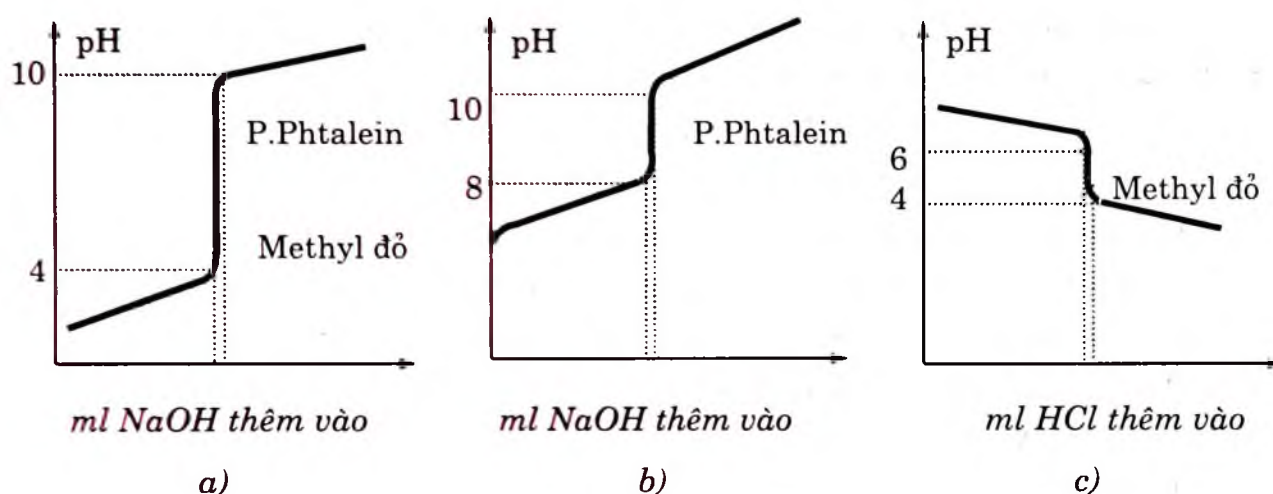
Để phát hiện điểm tương đương người ta phải dùng những chất chỉ thị acid-base hay chỉ thị pH.

9.2.2. Đường cong chuẩn độ acid - base và nguyên tắc lựa chọn chất chỉ thị

Đường cong chuẩn độ là đường biểu diễn sự biến đổi pH trong quá trình chuẩn độ, tức là trong quá trình thêm dần dung dịch chuẩn vào dung dịch cần chuẩn.

Việc nghiên cứu đường cong chuẩn độ là cơ sở để lựa chọn chất chỉ thị trong các phép chuẩn độ khác nhau.

Đường cong chuẩn độ nói chung có dạng chữ S. Trên hình 6.1a, b, c là một số dạng đường cong chuẩn độ trong những trường hợp chuẩn khác nhau. Trên các đường cong này ta nhận thấy ở giai đoạn đầu của sự chuẩn độ pH của dung dịch trong bình phản ứng biến đổi một cách từ từ. Nhưng đến một thời điểm nhất định (gần và quá điểm tương đương một chút) thì pH bị biến đổi đột ngột thường được gọi là bước nhảy pH.



Hình 6.1. Các dạng đường cong chuẩn độ acid - base

Nguyên tắc của việc lựa chọn chất chỉ thị là: **chất chỉ thị phải có khoảng chuyển màu nằm trong bước nhảy pH.**

- Trường hợp chuẩn một acid mạnh bằng một base mạnh hoặc ngược lại (hình 6.1a) bước nhảy pH từ 4 – 10. Vì vậy có thể chọn methyl đỏ (4,4 – 6,2) hay phenolphthalein (8 – 10).

- Trường hợp chuẩn một acid yếu bằng một base mạnh (hình 6.1b) bước nhảy pH từ 8–10. Vì vậy chỉ có thể dùng phenolphthalein.

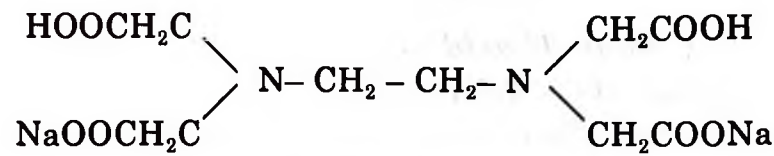
- Trường hợp chuẩn một base yếu bằng acid mạnh hoặc ngược lại (hình 6.1c) bước nhảy pH từ 6 – 4. Vì vậy chỉ có thể dùng được methyl đỏ.

9.3. Phương pháp complexon

9.3.1. Cơ sở của phương pháp

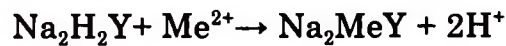
Phương pháp dựa trên phản ứng tạo phức giữa ion kim loại với những chất complexon (thường là những amin acid polycarboxylic) để xác định nồng độ của

ion kim loại khi biết nồng độ của complexon. Ví dụ: complexon III. Đó là muối dinatri của acid ethylen diamin tetra acetic (EDTA)



complexon III ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$)

Complexon III có thể phản ứng với các ion kim loại tạo ra những phức dễ tan. Ví dụ với ion kim loại hoá trị 2 Me^{2+} có phản ứng:



Phản ứng này là cơ sở của phương pháp complexon.

9.3.2. Chất chỉ thị và cơ chế chuyển màu

Trong phương pháp tạo phức người ta sử dụng một số chất màu hữu cơ có thể tạo phức với các ion kim loại. Các chất này có đặc điểm là dạng phức và dạng tự do có màu khác nhau. Một trong số những chất hay dùng là Eriochrom T đen.



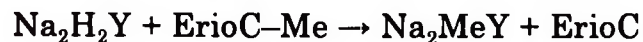
xanh biển hồng tím

Phức $\text{ErioC}-\text{Me}$ không bền bằng phức giữa complexon với kim loại.

– Trước khi chuẩn độ toàn bộ Eriochrom kết hợp với một lượng nhỏ ion kim loại tạo phức $\text{ErioC}-\text{Me}$ do đó dung dịch trong bình nón có màu hồng tím.

– Trong quá trình chuẩn độ xảy ra phản ứng giữa complexon với ion kim loại tự do trong dung dịch để tạo phức Na_2MeY .

– Gần điểm tương đương, khi toàn bộ Me^{n+} đã phản ứng hết, chỉ cần dư một giọt complexon sẽ xảy ra phản ứng:



hồng tím xanh biển

Như vậy khi trong bình nón thấy màu hồng tím chuyển thành màu xanh biển là điểm kết thúc chuẩn độ.

9.3.3. Một số đặc điểm của phương pháp complexon

– Complexon luôn luôn phản ứng với ion kim loại bất kỳ theo tỷ lệ số mol là 1:1. Vì vậy đương lượng gam của nó bằng $\frac{M}{2}$.

– Chất chỉ thị ErioC có một màu xác định ở một pH xác định. Ví dụ ở pH = 7–11 nó mới có màu xanh biển, còn phức với ion kim loại mới có màu hồng tím. Trong khi đó phản ứng giữa complexon với ion kim loại lại làm thay đổi pH (tạo ra H^+). Vì vậy người ta phải thêm vào dung dịch chuẩn độ một dung dịch đệm, thường là đệm amoni có pH ≈ 10 .

9.4. PHƯƠNG PHÁP PERMANGANAT

9.4.1. Cơ sở của phương pháp

Phương pháp dựa vào tính oxy hoá mạnh của ion MnO_4^- trong môi trường acid



để chuẩn nhiều chất khử khác nhau như: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; Fe^{2+} ; H_2O_2 ...

9.4.2. Điểm tương đương

Trong phương pháp người ta không phải dùng chất chỉ thị vì bản thân ion MnO_4^- có màu hồng tím. Trong quá trình chuẩn độ màu hồng tím biến mất nhưng ở gần điểm tương đương chỉ cần dư một giọt cũng làm cho dung dịch trong bình nón có màu hồng tím. Đó là điểm kết thúc chuẩn độ.

CÂU HỎI TỰ LƯỢNG GIÁ

6.1. Tích số ion của nước là gì? pH là gì? Nó cho biết điều gì?

Tính pH của các dung dịch có nồng độ ion $[\text{H}^+]$ bằng 10^{-2} ; 10^{-7} ; 10^{-9} ; $3,1 \cdot 10^{-2}$; $9 \cdot 10^{-8}$ mol/l.

6.2. Tính pH của các dung dịch sau:

H_2SO_4 0,05 M; HCl 0,001 M; NaOH 0,01 M; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,02 M.

6.3. Định nghĩa acid–base theo Bronsted. Trong những chất sau đây chất nào là acid, base? Viết các dạng acid hay base liên hợp của chúng: NH_4Cl ; NH_3 ; NaHCO_3 ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$; CH_3COONa ; H_2O ; Na_2SO_4 ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$; NaNO_2 ; $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

Dựa vào đại lượng nào có thể so sánh được độ mạnh của một acid hay base?

6.4. Tính độ điện ly của các dung dịch sau và rút ra những nhận xét:

CH_3COOH 0,02M và CH_3COOH 0,02M + CH_3COONa 0,02M

CH_3COOH 0,2M và CH_3COOH 0,02M + CH_3COONa 0,2M

6.5. Sự điện ly của một acid yếu, công thức tính pH của dung dịch acid yếu biết nồng độ C_a và pK_a . Tính pH của các dung dịch:

CH_3COOH ; HCOOH ; HNO_2 ; NaH_2PO_4 ; HCN có nồng độ 0,01 M.

6.6. Sự điện ly của một base yếu, công thức tính pH của dung dịch base yếu biết nồng độ C_b và pK_b . Tính pH của các dung dịch:

NH_3 ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; NH_2OH có nồng độ 0,01 M.

6.7. Định nghĩa dung dịch đệm, thành phần của một dung dịch đệm (tổng quát). Hãy giải thích cơ chế tác dụng đệm của các dung dịch đệm sau:

a) Phosphat $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$.

b) Carbonat $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$.

c) Amoni $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$.



- 6.8.** Công thức tổng quát tính pH của một dung dịch đệm. Tính pH của dung dịch gồm:
- 100 ml NaHCO_3 0,1M và 25 ml Na_2CO_3 0,2 M.
 - Hai thể tích bằng nhau của các dung dịch NaH_2PO_4 0,1M và Na_2HPO_4 0,1M.
 - 50 ml NaOH 0,16 M và 220 ml CH_3COOH 0,4 M.
- 6.9.** Sự thủy phân của muối là gì? pH của dung dịch muối phụ thuộc vào những yếu tố nào? Viết phương trình thủy phân rút gọn của các muối sau đây:
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$; KNO_2 ; $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; Na_2SO_4 ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; NH_4HCOO ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_2$; NH_4CN .
- Tính pH của các dung dịch muối này có nồng độ 0,1M.
- 6.10.** Trong một cốc chứa 100ml dung dịch $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 0,01M:
- Tính pH của dung dịch.
 - Tính pH của dung dịch khi cho thêm vào cốc 50 ml HCl 0,01M.
 - Tính pH của dung dịch khi cho thêm vào cốc 100 ml HCl 0,01M.
- 6.11.** Cho ví dụ về acid nhiều nấc và sự phân ly của chúng. Viết biểu thức hằng số phân ly của các nấc.
- 6.12.** Cho các amin acid sau: alanin, acid aspartic, tyrosin, lysin (xem phụ lục)
- Hãy viết các cân bằng phân ly của chúng trong dung dịch. Tính pH_i .
 - Ở những pH nào các chất trên tồn tại trong dung dịch ở dạng trung hoà điện (dạng đẳng điện) ở dạng cation, anion.
- 6.13.** Tích số tan là gì? Hãy cho biết mối liên quan giữa tích số tan và độ tan (mol/lít) của chất ít tan.
- 6.14.** Tính độ tan của BaCO_3 biết T của nó ở 25°C là $5,1 \cdot 10^{-9}$.
- 6.15.** Độ tan của Ag_3PO_4 ở 18°C là $1,6 \cdot 10^{-5}$ M. Tính T của Ag_3PO_4 .
- 6.16.** T của SrSO_4 bằng $3,6 \cdot 10^{-7}$. Khi trộn hai thể tích bằng nhau của hai dung dịch SrCl_2 và K_2SO_4 có cùng nồng độ 0,002M thì kết tủa có xuất hiện không?
- 6.17.** Kết tủa PbI_2 có tạo thành không khi trộn hai thể tích bằng nhau của hai dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ và KI
- Đều có nồng độ 0,01M.
 - Đều có nồng độ $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$.
- 6.18.** Tính xem có bao nhiêu mol Ag_2CrO_4 sẽ tan trong một lít dung dịch AgNO_3 0,1M, biết T của Ag_2CrO_4 bằng $9 \cdot 10^{-12}$ ở 20°C .
- 6.19.** Tính độ tan của BaSO_4 trong nước nguyên chất và trong dung dịch H_2SO_4 0,1M, biết T của BaSO_4 bằng $1 \cdot 10^{-10}$. Cho nhận xét và kết luận.
- 6.20.** Cho các phức:
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$; $[\text{Fe}(\text{gly})_2]^+$; $[\text{Fe}(\text{gly})_2]$.
- Viết phương trình phân ly và biểu thức tính K_{kb} của các phức trên.
 - Hãy cho biết số oxy hoá, số phối trí của các ion trung tâm trong các phức trên.
- 6.21.** Thế nào là điểm tương đương? Đặc điểm chung và vai trò của chất chỉ thị trong phương pháp phân tích thể tích.

6.22.

- a) Cơ sở của phương pháp phân tích trung hoà.
- b) Đặc điểm của đường cong chuẩn độ và nguyên tắc lựa chọn chất chỉ thị trong các phép chuẩn độ: acid mạnh bằng base mạnh; acid yếu bằng base mạnh; base yếu bằng acid mạnh.

6.23. Cơ sở và đặc điểm của phương pháp permanganat? Người ta có thể dùng phương pháp này để chuẩn độ dung dịch Ca^{2+} , hãy nêu nguyên tắc của sự chuẩn độ này.

6.24. Cơ sở của phương pháp complexon. Trong phương pháp này người ta thường dùng chất chỉ thị gì? Hãy nêu cơ chế chuyển màu của chất chỉ thị đó.

6.25. Khi lấy 50 ml nước tự nhiên đem xác định độ cứng người ta đã chuẩn độ hết 3,60 ml complexon III 0,02 M. Tính độ cứng của mẫu nước đó.

Bài 7

DUNG DỊCH KEO

MỤC TIÊU

1. *Nêu được hai phương pháp chính để điều chế dung dịch keo, phương pháp tinh chế dung dịch keo.*
2. *Diễn giải quá trình hình thành cân bằng Donnal và nêu ý nghĩa của cân bằng này đối với hoạt động của tế bào sống.*
3. *Mô tả được thí nghiệm của Tyndall về hiện tượng tán xạ ánh sáng của một dung dịch keo. Giải thích và nêu được ứng dụng của hiện tượng này.*
4. *Trình bày được các yếu tố quyết định điện tích của hạt keo sơ dịch và thân dịch. Viết được công thức cấu tạo của chúng.*
5. *Kẻ ra được các yếu tố làm bền vững dung dịch keo và phương pháp làm đông tụ keo.*

MỞ ĐẦU

Các dung dịch keo rất phổ biến trong đời sống và trong nhiều ngành sản xuất như dược phẩm, thực phẩm, thuốc nhuộm, chất dẻo, tơ nhân tạo,...

Các dịch sinh vật như: máu, dịch não tủy, huyết tương... là những dung dịch keo trong đó protein, cholesterin, glycogen,... nằm ở trạng thái keo. Vì vậy các hệ keo có một vị trí quan trọng trong hoạt động của cơ thể sống.

1. ĐẠI CƯƠNG VỀ DUNG DỊCH KEO

1.1. Định nghĩa và phân loại keo

Dung dịch keo là một hệ phân tán trong đó các tiểu phân phân tán có kích thước từ 1 – 100 nm

Theo mức độ liên kết giữa hạt keo với môi trường phân tán, người ta phân thành:

1.1.1. Keo thân dịch (liophil) là keo trong đó hạt keo và phân tử của môi trường phân tán liên kết chặt chẽ với nhau. Khi môi trường phân tán là nước, ta có keo thân nước (hydrophil). Các keo thân dịch thường khá bền, để lâu không bị đông tụ, vì các phân tử của môi trường phân tán tạo thành một lớp vỏ bao quanh gọi là lớp vỏ solvat hay vỏ hydrat (nếu môi trường phân tán là nước).

1.1.2. Keo sơ dịch (liophob) hay sơ nước (hydrophob) không có lớp vỏ solvat hay hydrat nên kém bền hơn.

1.2. Phương pháp điều chế dung dịch keo

Hạt keo có kích thước nằm trung gian giữa kích thước của phân tử – ion và hệ thô. Vì vậy có hai phương pháp cơ bản điều chế dung dịch keo.

1.2.1. Phương pháp tập hợp

Kết hợp các phân tử nhỏ thành những tiểu phân có kích thước hạt keo. Ví dụ, để điều chế keo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ người ta nhỏ dần từng giọt dung dịch FeCl_3 vào nước đang sôi. Khi đó các phân tử $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tạo ra do phản ứng thủy phân sẽ tụ hợp thành tiểu phân keo $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

1.2.2. Phương pháp phân tán

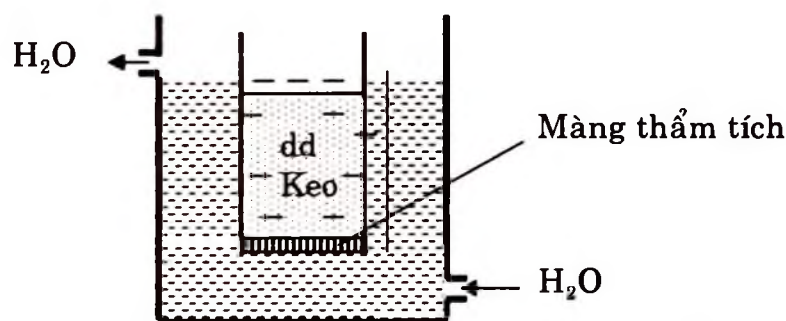
Nghiền nhỏ (bằng cối xay keo) hoặc phá vỡ các tiểu phân có kích thước lớn (bằng chất điện ly) để đạt được kích thước hạt keo. Ví dụ, khi phá kết tủa xanh phổ $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ bằng dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ta thu được keo xanh phổ.

1.3. Phương pháp làm sạch dung dịch keo

Trong quá trình điều chế, dung dịch keo có thể có lẫn những phân tử, ion hay tiểu phân của hệ thô. Vì vậy người ta thường sử dụng hai phương pháp sau đây để loại các tiểu phân không phải là keo:

1.3.1. Phương pháp thẩm tích

Sử dụng những màng thẩm tích (ví dụ màng colodion) cho phép loại những phân tử nhỏ hoặc ion ra khỏi dung dịch keo. Ví dụ khi muốn tinh chế một mẫu huyết thanh người ta cho nó vào một túi thẩm tích hoặc một ống có đáy được bịt bằng màng thẩm tích. Sau đó túi được ngâm vào bình chứa môi trường phân tán (ví dụ nước). Các phân tử nhỏ hoặc ion sẽ khuếch tán dần ra khỏi dung dịch keo. Liên tục thay nước trong bình ta sẽ được dung dịch keo tinh khiết.



Hình 7.1. Phương pháp thẩm tích để làm sạch dung dịch keo

1.3.2. Phương pháp lọc

Khác với màng thẩm tích, giấy lọc cho các tiểu phân keo đi qua được. Vì vậy bằng cách lọc có thể loại các tiểu phân lớn hơn keo ra khỏi dung dịch của nó.

2. TÍNH CHẤT ĐỘNG HỌC PHÂN TỬ CỦA DUNG DỊCH KEO

2.1. Áp suất thẩm thấu

Như đã biết áp suất thẩm thấu của dung dịch chất không điện ly tỷ lệ thuận với nồng độ mol của chất theo định luật Van't Hoff:

$$\pi = RCT$$

Như vậy áp suất thẩm thấu cũng tỷ lệ với nồng độ hạt trong dung dịch.

Trong dung dịch phân tử mỗi phân tử là một hạt (tiểu phân).

Trái lại trong dung dịch keo mỗi hạt là tập hợp của nhiều phân tử. Vì vậy với một khối lượng chất phân tán bằng nhau thì số hạt trong dung dịch keo sẽ ít hơn nhiều so với dung dịch phân tử. Do đó dung dịch keo luôn luôn có áp suất thẩm thấu nhỏ hơn. Tuy nhiên các dung dịch keo, đặc biệt là các keo protein lại đóng một vai trò rất quan trọng trong sự phân bố các chất điện ly ở các tế bào, mô.

2.2. Cân bằng Donnal

Donnal chứng minh rằng sự trao đổi các ion chất điện ly qua màng sinh vật phụ thuộc vào loại ion không thể thẩm tích qua màng. Đó là các ion R^- keo protein.

Giả thiết màng mao mạch (màng sinh vật) như một màng thẩm tích (màng chỉ cho các tiểu phân dung dịch thực đi qua) ngăn đôi một cái bình. Một bên màng có dung dịch muối của protein RNa , bên kia là một dung dịch chất điện ly, ví dụ $NaCl$.

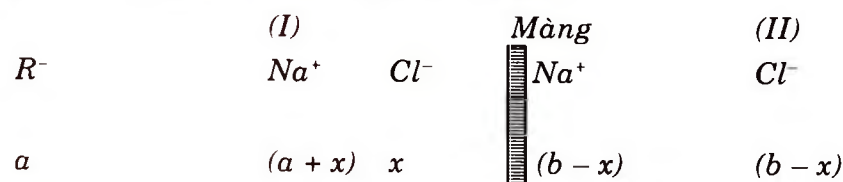
Nước, các ion Na^+ , Cl^- qua màng một cách dễ dàng còn ion keo protein R^- không qua được màng.

Thành phần lúc đầu ở hai bên màng



a và b là nồng độ lúc đầu.

Sau một thời gian trao đổi, khi đạt tới cân bằng: gọi là cân bằng Donnal. Nếu x là lượng các ion chạy từ phải sang trái. Ta có:



Theo Donnal cân bằng đạt được khi tích số nồng độ các ion khuếch tán ở 2 phía của màng bằng nhau nghĩa là:

$$[Na^+]_I \cdot [Cl^-]_I = [Na^+]_{II} \cdot [Cl^-]_{II}$$

Hay

$$(a + x)x = (b - x)(b - x)$$

Từ đó

$$x = \frac{b^2}{a + 2b}$$

Hay $\frac{x}{b} = \frac{b}{a+2b}$

Như vậy $\frac{x}{b}$ là phân chất điện ly được chuyển từ phải sang trái.

Khi $b \ll a$ (nồng độ chất điện ly ít hơn nồng độ chất keo rất nhiều) thì $\frac{x}{b} = 0$, nghĩa là hầu như không có chất điện ly đi qua màng.

Khi $b \gg a$ thì $\frac{x}{b} \approx \frac{1}{2}$ nghĩa là chất điện ly được phân bố đều ở hai bên màng. Khi $b = a$ ta có $\frac{x}{b} = \frac{1}{3}$; có $\frac{1}{3}$ lượng chất điện ly đã đi từ phải sang trái.

Như vậy, lượng chất điện ly chuyển qua màng phụ thuộc vào lượng chất keo và chất điện ly.

Trong các trường hợp, ở trạng thái cân bằng, nồng độ các ion điện ly trong dung dịch keo đều lớn hơn trong dung dịch tiếp xúc với nó.

Tương tự, đối với các tế bào, sự có mặt của các muối của protein RNA sẽ ảnh hưởng rất lớn đến sự phân bố chất điện ly trong và ngoài tế bào và do đó quyết định áp suất thẩm thấu của tế bào.

Khi tế bào tiếp xúc với dung dịch chất điện ly có ion chung với protein thì thông thường sẽ có một lượng nhất định chất điện ly di chuyển qua màng vào trong tế bào. Do đó áp suất thẩm thấu trong tế bào sẽ lớn hơn so với dung dịch bao quanh nó. Chính vì vậy các tế bào giữ được sự căng phồng ngay cả trong những dung dịch đẳng trương. Trong những dung dịch nhược trương vẫn có một lượng nhất định chất điện ly (muối) từ ngoài đi vào tế bào. Điều đó làm cho tế bào có thể hoạt động một cách bình thường.

3. SỰ SA LẮNG

Tiểu phân keo lớn hơn các phân tử của dung dịch thực rất nhiều nên có khối lượng đáng kể so với khối lượng của phân tử.

Trong dung dịch keo các tiểu phân keo chịu tác dụng của hai lực ngược chiều nhau: trọng lực và khuếch tán.

Khi hai lực này bằng nhau thì dung dịch keo ở trạng thái gọi là cân bằng sa lắng. Khi đó dung dịch keo bền vững.

Khi trọng lực lớn hơn lực khuếch tán thì các tiểu phân keo bị kéo xuống đáy với một tốc độ xác định. Quá trình này gọi là sự sa lắng.

Người ta đã thiết lập rằng, tốc độ sa lắng của các tiểu phân tỷ lệ thuận với bình phương bán kính của nó, hiệu tỷ khối của chất lắng và môi trường và tỷ lệ nghịch với độ nhớt của môi trường theo biểu thức:

$$v = \frac{218 r^2 (d_1 - d_2)}{\eta} \quad (7.1)$$



v : Tốc độ sa lắng

r : Bán kính tiểu phân (nếu coi tiểu phân có hình cầu).

$d_1; d_2$: Tỷ khối tương ứng của chất sa lắng và của môi trường.

η : Độ nhớt của môi trường.

Nếu khối lượng tiểu phân keo là m thì lực tác dụng làm nó lắng xuống là:

$$f = mg$$

g : gia tốc trọng trường.

$$\text{Vì } m = Vd_1$$

V : thể tích tiểu phân keo, d_1 : tỷ khối của chất keo. Từ đó:

$$f = Vd_1g$$

Nếu tỷ khối của dung môi d_2 là đáng kể so với d_1 thì tiểu phân keo còn chịu một lực đẩy từ dưới lên bằng Vd_2g . Khi đó lực f là:

$$f = Vd_1g - Vd_2g = V(d_1 - d_2)g$$

Mặt khác khi chuyển động với tốc độ v tiểu phân keo bán kính r (nếu coi như có hình cầu) sẽ chịu một lực cản do ma sát:

$$f_{ms} = 6\pi\eta v$$

η : độ nhớt của môi trường.

Khi $f = f_{ms}$ hay $V(d_1 - d_2)g = 6\pi\eta v$ thì tiểu phân keo chuyển động đều với tốc độ v :

$$v = \frac{V(d_1 - d_2)g}{6\pi r\eta}$$

Thay giá trị của $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ ta có:

$$v = \frac{\frac{2}{9}r^2(d_1 - d_2)g}{h} \quad (7.2)$$

Nếu lấy gia tốc trọng trường $g = 980\text{cm/s}^2$ ta có (7.1)

Kích thước của tiểu phân keo lớn hơn kích thước của phân tử rất nhiều nên dễ bị sa lắng hơn dung dịch thực. Tuy nhiên, nói chung tốc độ sa lắng của các phân tử keo cũng rất nhỏ. Nhiều khi ta cần làm sa lắng dung dịch keo để tách các tiểu phân keo ra khỏi môi trường phân tán. Trong những trường hợp này ta phải dùng đến các máy ly tâm hay siêu ly tâm. Máy siêu ly tâm lần đầu tiên được Svedberg sử dụng. Các máy siêu ly tâm cho phép tạo ra một lực ly tâm khoảng từ 1.000.000 lần vượt quá trọng lực, với số vòng quay đạt đến 140.000 vòng/phút. Nhờ các máy này dung dịch keo bị sa lắng nhanh hơn.

Tốc độ sa lắng của tiểu phân trong máy ly tâm được tính theo biểu thức:

$$v = \frac{\frac{2}{9}r^2(d_1 - d_2)\omega^2 x}{\eta} \quad (7.3)$$

Trong đó gia tốc trọng trường g được thay bằng gia tốc ly tâm $\omega^2 x$

Bằng cách đo tốc độ sa lắng và từ các biểu thức (7.2) hay (7.3) ta có thể xác định được kích thước của những tiểu phân khác nhau, ví dụ có thể xác định bán kính r của tiểu phân theo:

$$r = \sqrt{\frac{9vh}{2(d_1 - d_2)g}}$$

và từ đó có thể tính được khối lượng và nồng độ của tiểu phân.

Phương pháp phân tích sa lắng bằng máy siêu ly tâm rất cần thiết để xác định kích thước các tiểu phân keo sinh vật mà thông thường các kính siêu vi cũng khó nhận thấy.

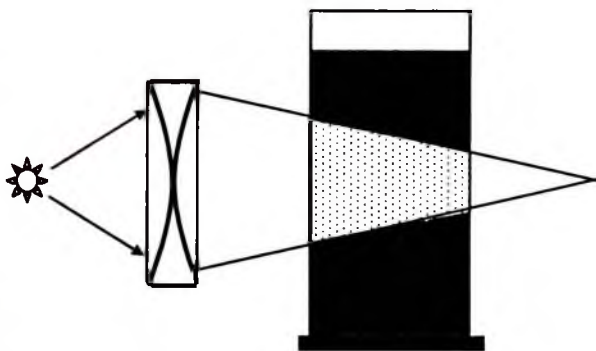
Tốc độ sa lắng của hồng cầu thường bị thay đổi một cách đáng kể trong những trạng thái bệnh lý. Vì vậy việc xác định đại lượng này cũng đóng góp cho chẩn đoán.

4. TÍNH CHẤT QUANG HỌC CỦA DUNG DỊCH KEO

4.1. Hiện tượng Tyndall (Tindan)

Năm 1859 khi chiếu một chùm tia sáng qua kính hội tụ vào dung dịch keo Tyndall thấy một hình nón cụt sáng đục. Phần nón cụt đó được gọi là hình nón Tyndall (hình 7.2).

Sự hình thành hình nón Tyndall là do các tiểu phân keo lơ lửng tán xạ những tia sáng đập vào nó biến thành những điểm sáng. Nhờ có những điểm sáng đó mà ta có thể trông thấy được đường đi của tia sáng bên trong dung dịch keo.



Hình 7.2. Mô tả hiện tượng Tyndall

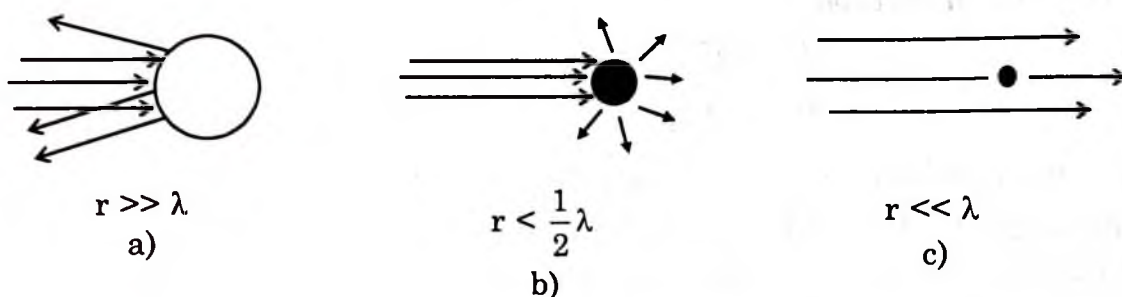
Rayleigh (Raylây) đã giải thích hiện tượng Tyndall như sau: Ánh sáng là những sóng điện từ được đặc trưng bằng độ dài sóng λ . Tùy thuộc vào tương quan giữa λ của ánh sáng và kích thước tiểu phân của chất phân tán mà các tia sáng gặp trên đường đi của nó, ta có các hiện tượng khác nhau.

Khi kích thước tiểu phân lớn hơn λ của ánh sáng thì các tia sáng bị phản xạ trên bề mặt tiểu phân dưới những góc xác định. Trường hợp này xảy ra trong các hệ thô (hình 7.3 a).

Khi các tiểu phân có kích thước bé hơn λ của ánh sáng thì xảy ra hiện tượng tán xạ. Các tia sáng bị tán xạ từ các tiểu phân ra mọi hướng (hình 7.3.b).

Bước sóng λ ngắn nhất của chùm tia sáng nhìn thấy là 400 nm. Còn kích thước lớn nhất của các tiểu phân keo là 100 nm nghĩa là bé hơn $\frac{1}{2}\lambda$ của các tia sáng vùng nhìn thấy vì vậy các hạt keo luôn gây ra hiện tượng tán xạ ánh sáng (hình 7.3 c).

Những tiểu phân là phân tử hoặc ion không gây ra hiện tượng phản xạ hay tán xạ vì kích thước của nó quá nhỏ so với λ .



Hình 7.3. Tương quan giữa bước sóng ánh sáng tới và kích thước tiểu phân

Rayleigh đã đưa ra công thức tính cường độ ánh sáng tán xạ I_{tx} khi chiếu qua dung dịch keo chứa các hạt keo hình cầu.

$$I_{tx} = KI_0 \frac{\gamma V^2}{\lambda^4}$$

K : hệ số

I_0 : cường độ ánh sáng tới

γ : nồng độ hạt (số hạt trong một đơn vị thể tích)

λ : Bước sóng của ánh sáng tới

V : thể tích hạt

Qua công thức trên ta thấy cường độ ánh sáng tán xạ phụ thuộc vào thể tích hạt nghĩa là phụ thuộc vào kích thước tiểu phân. Đối với các dung dịch thực, phân tử rất bé nên không có sự tán xạ vì vậy ta không thể nhìn thấy đường đi của tia sáng.

4.2. Ứng dụng của hiện tượng Tyndall và biểu thức Rayleigh

Nếu ta dùng nguồn ánh sáng nhất định (I_0 và λ không đổi) chiếu vào dung dịch keo có kích thước tiểu phân bằng nhau (V không đổi) thì theo biểu thức Rayleigh I_{tx} chỉ còn phụ thuộc vào nồng độ hạt γ . Dựa trên nguyên tắc đó người ta chế tạo ra máy đo độ đục (nephelometer) cho phép đo cường độ ánh sáng tán xạ, từ đó tính được nồng độ dung dịch keo.

Nhờ hiện tượng Tyndall người ta có thể nhìn thấy và đếm được các hạt keo qua một dụng cụ quang học khác là kính siêu vi (ultramicroscope). Trong kính siêu vi ánh sáng không chiếu thẳng vào mắt người quan sát như kính hiển vi thường mà được chiếu từ phía bên vật quan sát. Cốc đựng dung dịch keo có đáy và thành màu đen chứa hai cửa để ánh sáng đi vào. Do các tiểu phân keo tán xạ ánh sáng mà ta có thể nhìn thấy và đếm được các hạt keo chuyển động lấp lánh trên một nền đen. Biết nồng độ khối lượng của dung dịch keo ta tìm được khối lượng m của tiểu phân keo và thể tích của hạt keo. Nếu tiểu phân là hình cầu ta tính được bán kính r .

5. TÍNH CHẤT ĐIỆN HỌC CỦA DUNG DỊCH KEO

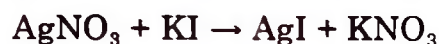
Một trong những nguyên nhân tạo cho dung dịch keo bền vững là các tiểu phân keo tích điện cùng dấu do đó chúng luôn đẩy nhau.

Điện tích trên các hạt keo được hình thành theo những cách khác nhau tùy thuộc vào bản chất của chất phân tán, cách thức tạo ra dung dịch keo, môi trường phân tán.

Chúng ta lấy 2 ví dụ về sự hình thành điện tích trên hạt keo sơ dịch và keo thân dịch.

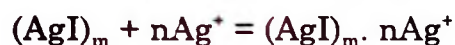
5.1. Cấu tạo và sự hình thành điện tích của hạt keo sơ dịch. Ví dụ keo AgI

Keo AgI được điều chế bằng cách nhỏ từ từ từng giọt dung dịch KI vào cốc đựng dung dịch AgNO_3 , khi đó xảy ra phản ứng:

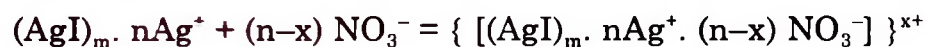


Một số nhất định phân tử AgI kết hợp với nhau tạo ra nhân keo không mang điện tích. $m\text{AgI} = (\text{AgI})_m$

Do nhân có bề mặt tự do lớn nên nó có khả năng hấp phụ một trong các loại ion đơn còn dư thừa trong dung dịch, nó sẽ ưu tiên hấp phụ ion nào có trong thành phần cấu tạo của nhân, trong trường hợp này là ion Ag^+

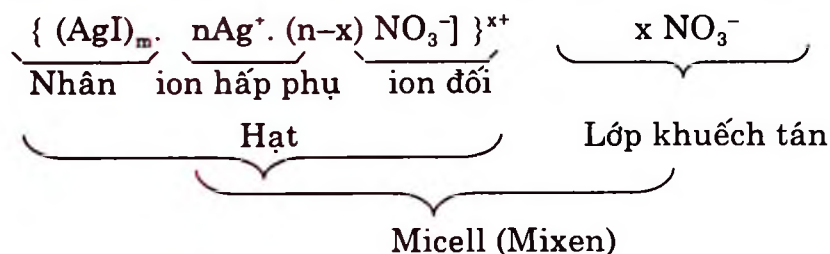


Các ion này phân bố quanh nhân tạo thành một lớp gọi là lớp hấp phụ. Lớp hấp phụ mang điện tích nên có khả năng thu hút một số ion ngược dấu với nó tạo thành lớp ion đối $(n-x)\text{NO}_3^-$.

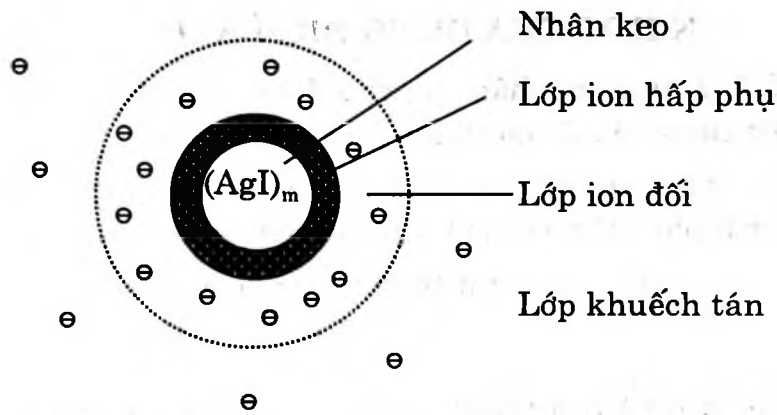


Toàn bộ nhân, lớp ion hấp phụ và lớp ion đối tạo thành hạt keo mang điện tích.

Một số ion đối còn lại bị hạt keo hút một cách yếu ớt nên chuyển động tương đối tự do và được gọi là lớp khuếch tán. Hạt và lớp khuếch tán được gọi là mixen.

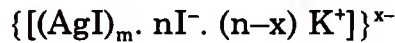


Hạt keo mang điện tích dương khi ion hấp phụ tích điện dương và ngược lại hạt keo sẽ mang điện âm khi ion hấp phụ tích điện âm. Trong công thức cấu tạo này chữ m cho biết số phân tử cấu tạo nên nhân, chữ n cho biết số ion hấp phụ, thông thường n bé hơn m rất nhiều. Số ion đối cũng là n nhưng chỉ có $(n-x)$ ion đối nằm trong hạt (tạo thành lớp ion đối) còn x ion đối nằm trong lớp khuếch tán. Chữ x đứng ngoài và phía trên dấu móc ứng với dấu + chỉ số lượng và dấu của điện tích hạt keo.



Hình 7.4. Cấu tạo hạt keo sơ dịch AgI

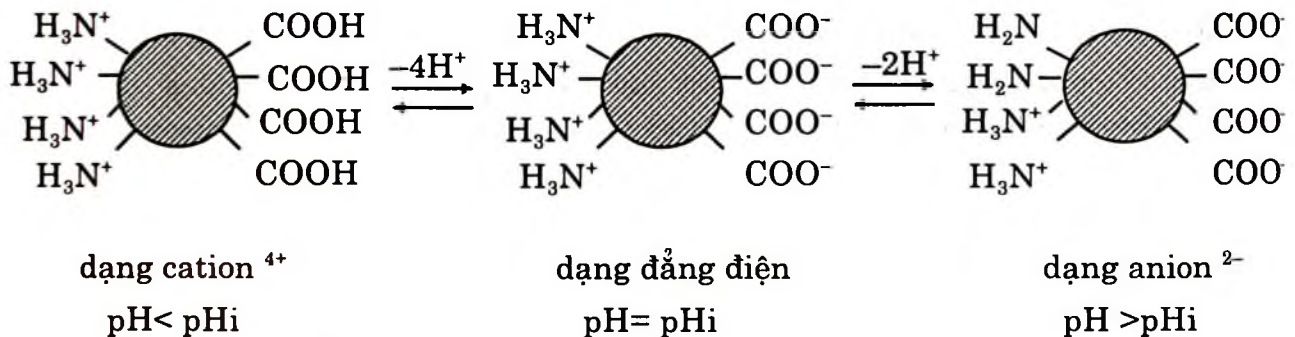
Cũng có thể tạo ra keo AgI mang điện tích âm theo cách tiến hành ngược lại, nghĩa là nhỏ từng giọt dung dịch AgNO_3 vào dung dịch KI. Trong điều kiện này luôn có dư KI, khi ấy hạt keo có cấu tạo:



5.2. Cấu tạo và điện tích của hạt keo thân dịch- keo protein

Phân tử protein được tạo ra từ nhiều acid amin. Điện tích của hạt keo protein được quyết định bởi sự điện ly của các nhóm chức của acid amin ở mạch nhánh của chuỗi polypeptid.

Ta hãy biểu diễn một phân tử protein (một tiểu phân keo như ở hình 7.5. Các acid amin ở mạch nhánh có thể có tận cùng là các nhóm ion hoá $-\text{NH}_3^+$ hoặc $-\text{COO}^-$ tùy thuộc vào pH của môi trường



Hình 7.5. Mô hình cấu tạo keo thân dịch protein và các dạng tồn tại ở những pH khác nhau

Nếu số lượng các nhóm cation và anion bằng nhau thì điện tích của phân tử protein bằng 0 hay người ta nói nó ở dạng đẳng điện.

Trong các dung dịch đậm có pH khác nhau phân tử protein có thể tồn tại dưới dạng cation hoặc anion.

Như vậy, tùy theo pH của môi trường, bản chất của protein, tiểu phân keo sẽ mang điện tích có dấu khác nhau và trị số điện tích khác nhau.

pH tại đó phân tử protein không mang điện được gọi là pH đẳng điện của protein ký hiệu là pHi. Dưới đây là pH đẳng điện của một số hạt keo thân dịch.

Casein	4,6
Gelatin	4,7
Albumin trứng	4,8
Hemoglobin	6,7

Trong những dung dịch đậm có $pH < pHi$ hạt keo protein sẽ mang điện tích dương và ngược lại, ở những $pH > pHi$ hạt keo mang điện tích âm.

Trong hoá sinh người ta ứng dụng hiện tượng di chuyển các phân tử protein như albumin, globulin của huyết thanh dưới tác dụng của điện trường để phân tích thành phần của chúng trong huyết thanh ở người bình thường và người bệnh để chẩn đoán và theo dõi bệnh.

Phương pháp phân tích trên gọi là phương pháp điện di.

6. ĐỘ BỀN VỮNG VÀ SỰ ĐÔNG TỤ KEO

Trong dung dịch keo các hạt keo mang điện cùng dấu do vậy chúng đẩy nhau. Ngoài ra đôi với hạt keo thân dịch còn có một lớp vỏ solvat hay vỏ hydrat bao bọc. Đó chính là nguyên nhân làm cho các dung dịch keo khá bền vững. Khi loại trừ các nguyên nhân đó thì xảy ra sự kết tụ các hạt keo thành những hạt lớn hơn. Quá trình đó gọi là sự đông tụ keo.

Các keo sơ dịch thường bị đông tụ dưới dạng kết tủa. Các keo thân dịch khi đông tụ còn kéo theo các phân tử của môi trường phân tán và có dạng nhầy.

Để làm đông tụ một dung dịch keo có thể có những cách sau đây:

– Đông tụ dưới tác dụng của các chất điện ly. Các hạt keo hấp phụ các điện tích trái dấu làm giảm hoặc mất đi điện tích và bị đông tụ. Ví dụ, khi cho vào keo hydroxyt sắt (III) mang điện dương một lượng Na_2SO_4 vừa đủ sẽ nhận thấy kết tủa $Fe(OH)_3$.

– Đông tụ dưới tác dụng của keo trái dấu.

– Đối với keo thân dịch ngoài việc dùng chất điện ly người ta còn có thể loại lớp vỏ hydrat bằng các tác nhân hút nước như cồn. Đặc biệt đối với keo protein có thể làm đông tụ bằng cách điều chỉnh pH đến pHi của keo. Khi đó hạt keo sẽ không mang điện tích.

– Đông tụ dưới tác dụng của nhiệt. Với những keo không bền với nhiệt ví dụ các keo protein có thể làm đông tụ bằng đun nóng.

7. SỰ PEPTI HOÁ

Quá trình một kết tủa keo lại chuyển thành dạng keo dưới tác dụng của một chất điện ly được gọi là sự pepti hoá. Trong trường hợp này, do các hạt kết tủa keo hấp phụ cùng một loại ion nào đó của chất điện ly làm cho nó mang điện cùng dấu, đẩy nhau và lại phân tán vào dung dịch. Ví dụ khi nhỏ dần dung dịch

$H_2C_2O_4$ vào kết tủa keo xanh Phổ, ta thu được dung dịch keo này. Sự pepti hoá được sử dụng để điều chế keo.

CÂU HỎI TỰ LƯỢNG GIÁ

- 7.1.** Hãy nêu những phương pháp cơ bản để điều chế dung dịch keo. Cho ví dụ.
- 7.2.** Màng thấm tích khác màng thấm thấu ở chỗ nào? Hãy nêu các phương pháp làm sạch dung dịch keo.
- 7.3.** Hãy cho biết:
- Trong điều kiện như thế nào thì có cân bằng Donnal.
 - Những kết luận rút ra từ cân bằng Donnal.
 - Ý nghĩa của cân bằng Donnal đối với hoạt động của tế bào.
- 7.4.** Thế nào là sự sa lắng? Tại sao phải dùng các máy siêu ly tâm để làm sa lắng dung dịch keo?
- Ứng dụng của sự sa lắng trong nghiên cứu keo.
- 7.5.** Mô tả và giải thích hiện tượng Tyndall.
- Biểu thức Rayleigh về tán xạ ánh sáng và ứng dụng của hiện tượng tán xạ.
- 7.6.** Giải thích tại sao khi nhìn mặt trời vào buổi rạng đông và hoàng hôn lại thấy mặt trời rất đỏ?
- 7.7.** Về nguyên tắc kính siêu vi khác với kính hiển vi thường ở điểm nào?
- 7.8.** Điện tích trên hạt keo sơ dịch được hình thành như thế nào? Dấu điện tích hạt keo sơ dịch do thành phần nào của hạt keo quyết định.
- 7.9.** Viết công thức cấu tạo của Mixen, cho biết dấu điện tích của hạt keo được điều chế theo cách sau đây:
- Keo xanh phổ $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
- + Nhỏ một vài giọt dung dịch $FeCl_3$ vào cốc đựng dung dịch $K_4Fe(CN)_6$.
 - + Nhỏ một vài giọt $K_4Fe(CN)_6$ vào cốc đựng $FeCl_3$.
- Keo sắt III hydroxyt $Fe(OH)_3$
- + Thuỷ phân $FeCl_3$ trong nước đun sôi (có dư ion Fe^{3+}).
- 7.10.** Yếu tố nào quyết định sự hình thành điện tích trên hạt keo protein, yếu tố nào quyết định dấu của hạt keo protein? pH đẳng điện của keo protein là gì?
- 7.11.** Hạt keo gelatin có $pH_1 = 4,7$. Hởi đưa nó vào dung dịch đệm có $pH = 7$ thì nó sẽ di chuyển về điện cực nào trong 1 điện trường.
- 7.12.** Nêu nguyên tắc và ứng dụng của phương pháp điện di.
- 7.13.** Những nguyên nhân nào làm cho một dung dịch keo nói chung tương đối bền vững?
- 7.14.** Thế nào là hiện tượng đông tụ keo? Muốn làm đông tụ keo có thể dùng những cách nào?
- 7.15.** Giải thích hiện tượng bồi đắp phù sa ở các cửa sông.
- 7.16.** Thế nào là sự pepti hoá? ứng dụng của sự pepti hoá.

Bài 8

ĐIỆN HOÁ HỌC

MỤC TIÊU

1. Sử dụng được bảng thế oxy hoá khử tiêu chuẩn để chỉ ra chiều của một phản ứng oxy hoá khử.
2. Giải thích được sự xuất hiện thế điện cực và viết được công thức suất điện động của nguyên tố ganvanic.
3. Mô tả và viết được công thức thế điện cực của một số loại điện cực thường sử dụng trong điện hoá học.
4. Nêu được những nguyên tắc chung sử dụng nguyên tố ganvanic trong việc xác định pH bằng phương pháp điện hoá.
5. Viết được sơ đồ điện phân nóng chảy và điện phân dung dịch một số chất điển hình.

MỞ ĐẦU

Năng lượng hoá học có thể chuyển thành điện năng trong các pin.

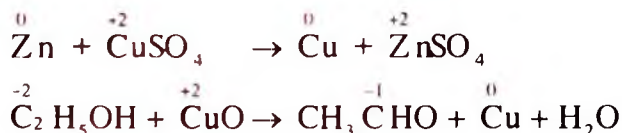
Ngược lại, dưới tác dụng của dòng điện (sự điện phân) một phản ứng hoá học lại có thể được thực hiện. Đó là hai mặt tương quan giữa hoá năng và điện năng.

1. PHẢN ỨNG OXY HOÁ – KHỬ

1.1. Định nghĩa:

Phản ứng oxy hoá – khử là phản ứng trong đó có sự thu và nhường electron và do đó làm thay đổi số oxy hoá của các nguyên tố.

Ví dụ:



Trong phản ứng oxy hoá – khử ít nhất có hai cặp oxyhoá – khử. Ở hai ví dụ trên ta có các cặp:



Dạng oxy hoá là dạng có số oxy hoá dương hơn và được viết trước. Dạng khử có số oxy hoá nhỏ hơn và được viết sau.

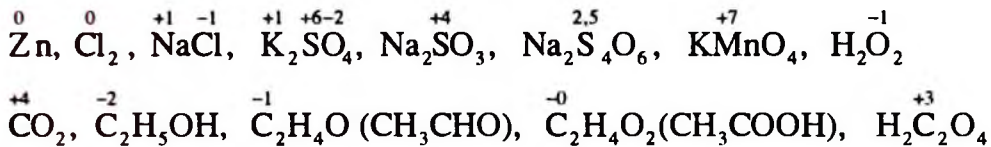
1.2. Số oxy hoá

Số oxy hoá được quy ước là điện tích của nguyên tử trong phân tử khi giả định rằng cặp electron dùng chung để liên kết với nguyên tử khác trong phân tử chuyển hẳn về nguyên tử có độ âm điện lớn hơn.

Để tính số oxy hoá của một nguyên tố cần lưu ý:

- Số oxy hoá có thể là số dương, âm, bằng 0 hay là số lẻ.
- Số oxy hoá của nguyên tố trong đơn chất bằng 0.
- Một số nguyên tố có số oxy hoá không đổi và bằng điện tích ion của nó.
 - H, các kim loại kiềm có số oxy hoá +1 (trong NaH, H có số oxy hoá -1)
 - Mg và các kim loại kiềm thổ có số oxy hoá +2.
 - Al có số oxy hoá +3; Fe có hai số oxy hoá +2 và +3.
 - O có số oxy hoá -2 (trong H_2O_2 , O có số oxy hoá -1)
- Tổng đại số số oxy hoá của các nguyên tử trong phân tử bằng 0.

Vi dụ:



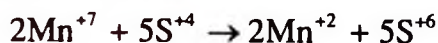
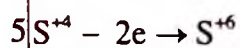
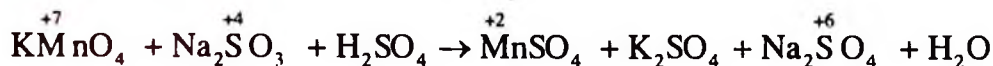
1.3. Cân bằng phản ứng oxy hoá – khử

Để cân bằng phản ứng oxy hoá – khử người ta thực hiện một số bước sau đây:

- Xét sự thay đổi số oxy hoá của các nguyên tố.
- Viết phương trình thu nhường electron, từ đó xác định hệ số của phương trình ion rút gọn.
- Cân bằng phương trình phân tử.

Vi dụ:

Cân bằng phương trình phản ứng:



1.4. Đương lượng gam của chất trong phản ứng oxy hoá – khử

Trong phản ứng oxy hoá – khử đương lượng gam của một chất được tính bằng

khối lượng mol của chất đó chia cho số electron mà một phân tử chất đó cho hoặc nhận. Ví dụ trong phản ứng trên

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M}{5} \qquad E_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{M}{2}$$

1.5. Thế oxy hoá – khử chuẩn và chiều hướng của phản ứng oxy hoá – khử

Thế oxy hoá – khử chuẩn là đại lượng đặc trưng cho khả năng tham gia vào phản ứng oxy hoá – khử (khả năng cho nhận electron) của một cặp oxy hoá – khử nào đó. Thế oxy hoá – khử chuẩn ký hiệu ϵ^0 đo được bằng cách so sánh với thế của điện cực hydro chuẩn (bảng 8.1).

Cặp có thế oxy hoá – khử chuẩn càng lớn (càng dương) thì dạng oxy hoá của nó càng mạnh và dạng khử càng yếu.

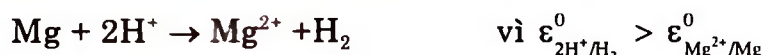
Các cặp oxy hoá – khử phản ứng với nhau theo quy tắc sau:

Dạng oxy hoá mạnh của cặp này phản ứng với dạng khử mạnh của cặp kia hay dạng oxy hoá của cặp có ϵ^0 cao phản ứng với dạng khử của cặp có thế thấp.

Vi dụ:



kim loại mạnh đẩy kim loại yếu ra khỏi dung dịch muối



kim loại hoạt động đẩy hydro ra khỏi acid.

Phản ứng $\text{Cu} + 2\text{H}^+$ không xảy ra vì $\epsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 > \epsilon_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0$

BẢNG 8.1. THẾ OXY HOÁ – KHỬ CHUẨN (298°K, pH = 0)

Cặp oxyhoá – khử	Phản ứng	ϵ^0 (V)
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + e \rightarrow \text{Li}$	-3,01
K^+/K	$\text{K}^+ + e \rightarrow \text{K}$	-2,92
Ba^{2+}/Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ba}$	-2,90
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ca}$	-2,87
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$	-2,71
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mg}$	-2,36
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Al}$	-1,85
$\text{ZnO}_2^{2-}/\text{Zn}$	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,66
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Cr}$	-0,74
$2\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58
S/S^{2-}	$\text{S} + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,51
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}$	-0,44



$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}$	\rightarrow	Cr^{2+}	-0,41
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + \text{e}$	\rightarrow	Co	-0,28
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$	\rightarrow	Ni	-0,25
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}$	\rightarrow	Sn	-0,14
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}$	\rightarrow	Pb	-0,13
Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}$	\rightarrow	Fe	-0,04
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}$	\rightarrow	H_2	0,00
$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	\rightarrow	$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}$	\rightarrow	Cu^+	+0,15
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}$	\rightarrow	Sn^{2+}	+0,15
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$	\rightarrow	Cu	+0,34
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}$	\rightarrow	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,36
O_2/OH^-	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$	\rightarrow	4OH^-	+0,40
Cu^+/Cu	$\text{Cu}^+ + \text{e}$	\rightarrow	Cu	+0,52
$\text{I}_2/2\text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2\text{e}$	\rightarrow	2I^-	+0,54
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_4^- + \text{e}$	\rightarrow	MnO_4^{2-}	+0,54
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}$	\rightarrow	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,59
$\text{O}_2/2\text{O}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	\rightarrow	H_2O_2	+0,68
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}$	\rightarrow	Fe^{2+}	+0,77
$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}$	\rightarrow	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,78
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}$	\rightarrow	Ag	+0,80
$2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$	$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}$	\rightarrow	Hg_2^{2+}	+0,92
NO_3^-/NO	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}$	\rightarrow	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
HNO_2/NO	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}$	\rightarrow	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
$\text{Br}_2/2\text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2\text{e}$	\rightarrow	2Br^-	+1,07
$2\text{NO}_3^-/\text{N}_2\text{O}$	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 8\text{e}$	\rightarrow	$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,12
IO_3^-/I_2	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}$	\rightarrow	$1/2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,19
$\text{O}_2/2\text{O}^{2-}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	\rightarrow	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$	\rightarrow	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
O_3/O_2	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	\rightarrow	$\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1,24
$2\text{NO}_3^-/\text{N}_2$	$2\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + 10\text{e}$	\rightarrow	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,24
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}$	\rightarrow	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}$	\rightarrow	2Cl^-	+1,36
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}$	\rightarrow	Au	+1,42
$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$	\rightarrow	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,46
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}$	\rightarrow	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}$	\rightarrow	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,70
Au^+/Au	$\text{Au}^+ + \text{e}$	\rightarrow	Au	+1,70
$\text{H}_2\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	\rightarrow	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,78
$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{3+} + \text{e}$	\rightarrow	Co^{2+}	+1,81
$\text{F}_2/2\text{F}^-$	$\text{F}_2 + 2\text{e}$	\rightarrow	2F^-	+2,86
$\text{F}_2/2\text{HF}$	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	\rightarrow	2HF	+3,06

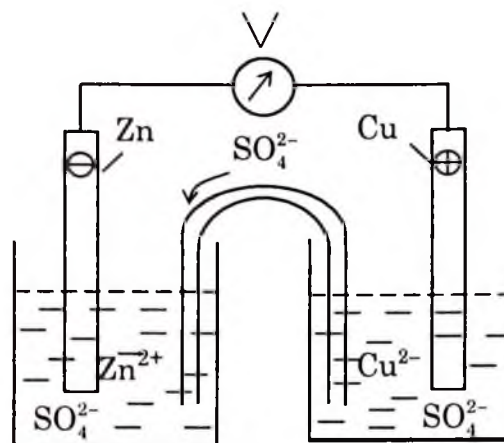


2. PIN HAY CÁC NGUYÊN TỐ GANVANIC

Pin hay còn gọi là các nguyên tố ganvanic là thiết bị cho dòng điện một chiều nhờ phản ứng hoá học xảy ra trong nó, thiết bị chuyển năng lượng hoá học (hoá năng) thành điện năng.

2.1. Pin Daniell – Iacobi (Daniells – Iacob)

Pin Daniells – Iacobi (hình 8.1) gồm hai điện cực: điện cực âm là thanh kẽm nhúng trong dung dịch $ZnSO_4$ và điện cực dương là thanh đồng nhúng trong dung dịch $CuSO_4$. Hai dung dịch được nối với nhau bằng một cầu muối KCl trong thạch dẫn điện ở mạch trong. Khi hai điện cực được nối với nhau bằng một dây dẫn kim loại sẽ xuất hiện một dòng điện từ cực đồng sang cực kẽm, nghĩa là có một dòng electron từ cực kẽm chuyển sang cực đồng.

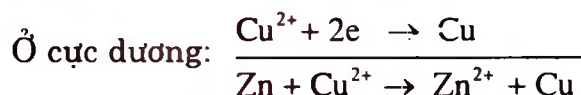


Hình 8.1. Sơ đồ cấu tạo nguyên tố Daniells – Iacobi

Pin này được ký hiệu như sau:



Khi pin hoạt động, trên các điện cực xảy ra các phản ứng:



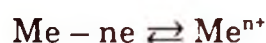
Phản ứng này cũng xảy ra khi nhúng một thanh Zn vào dung dịch $CuSO_4$ tuy nhiên ở đây không thu được dòng điện.

Vì vậy muốn thu được dòng điện phải thực hiện sự oxy hoá và sự khử ở hai nơi tách biệt như đã xảy ra trong pin.

Trong pin, electron chuyển từ cực âm sang cực dương, giữa hai cực phải có một hiệu điện thế. Vậy điện thế trên điện cực được tạo ra như thế nào?

2.2. Sự xuất hiện thế điện cực

Khi thanh kim loại được nhúng vào dung dịch chứa ion của nó thì rất nhanh chóng có cân bằng:

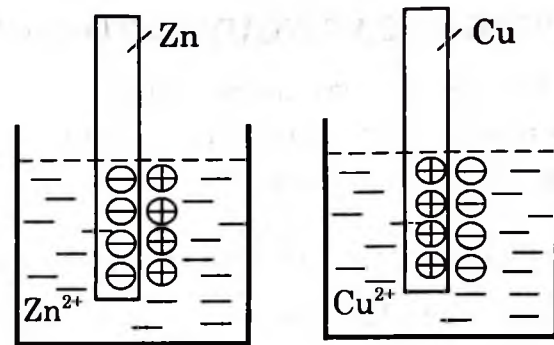


Tùy thuộc vào bản chất của kim loại và nồng độ ion có thể xảy ra hai trường hợp.

– Nguyên tử kim loại (thường là kim loại hoạt động, ví dụ Zn) tách khỏi mạng lưới kim loại đi vào dung dịch dưới dạng ion hydrat hoá ($Me^{n+} \cdot xH_2O$) và để lại trên kim loại các electron. Các ion dương chủ yếu tập trung ở lớp dung dịch nằm sát bề mặt kim loại.

– Các ion kim loại (thường là kim loại kém hoạt động, ví dụ Cu) từ dung dịch bám lên thanh kim loại, và do đó lớp dung dịch sát bề mặt kim loại dư thừa ion âm.

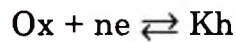
Trong cả hai trường hợp lớp dung dịch sát bề mặt và bề mặt kim loại tạo nên một lớp điện kép, giống như hai bản của một tụ điện. Giữa hai bản đó có một hiệu điện thế và được gọi là thế điện cực, ký hiệu là ϵ .



Hình 8.2. Sự hình thành lớp điện kép trên điện cực

2.3. Công thức Nernst (Nec)

Có thể biểu diễn phản ứng tổng quát trên một điện cực bất kỳ như sau:



Nec đã rút ra công thức thế điện cực (ký hiệu là ϵ):

$$\epsilon = \epsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Kh}]}$$

ϵ : Thế điện cực.

ϵ^0 : Thế điện cực tiêu chuẩn hay thế oxy hoá của cặp Ox/Kh

R: Hằng số khí = 8,31jun/mol.K

T: Nhiệt độ tuyệt đối

F: Số Faraday 96500 Culong

n: Số electron thu hay nhường trên phản ứng điện cực.

[Ox], [Kh] tương ứng là nồng độ dạng oxy hoá và dạng khử.

Nếu thay giá trị đã biết của F và R vào phương trình trên ta được sự phụ thuộc của thế điện cực vào nhiệt độ:

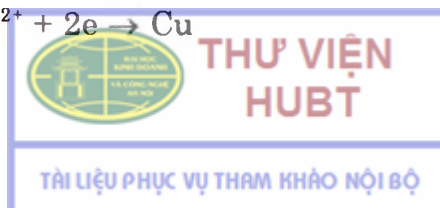
$$\epsilon = \epsilon^0 + 2.10^{-4} \frac{T}{n} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Kh}]}$$

Ở nhiệt độ $T = 25 + 273 = 298^0\text{K}$ và khi chuyển ln thành lg thì phương trình Nec có dạng:

$$\epsilon = \epsilon^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Kh}]}$$

Ví dụ:

Đối với điện cực đồng:



$$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}]} \quad [\text{Cu}] \text{ coi như } = 1$$

Khi đó
$$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

Tương tự như vậy đối với điện cực kẽm:



$$\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varepsilon^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}]$$

2.4. Sức điện động của pin

Sức điện động của pin là hiệu điện thế cực dương và hiệu điện thế cực âm. Điện cực dương là điện cực có thế lớn hơn.

Vi dụ:

Đối với pin Daniells– Iacobi ta có:

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varepsilon^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

hay
$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$E^0 = \varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varepsilon^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \text{ gọi là sức điện động chuẩn của pin.}$$

Đó là sức điện động khi nồng độ của ion ở điện cực bằng 1.

2.5. Nguyên tố nồng độ (pin nồng độ)

Cũng có thể tạo ra một pin từ hai điện cực kim loại giống nhau, ví dụ 2 điện cực đồng, nhúng trong các dung dịch đồng sulphat có nồng độ khác nhau (hình 8.3). Khi đó ta có pin nồng độ:



Trong đó $C_2 > C_1$. Khi đó trên điện cực bên trái có phản ứng:



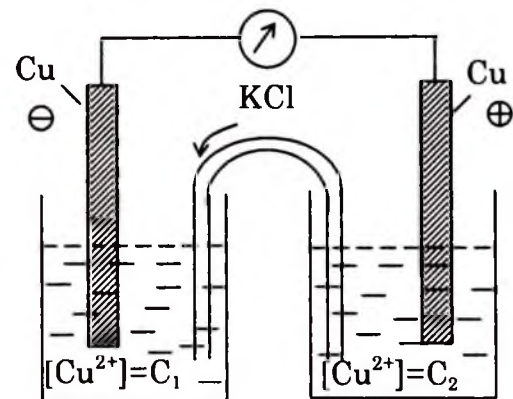
$$\varepsilon_{C_1} = \varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg [C_1]$$

Ở điện cực bên phải có phản ứng: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ và có thế điện cực:

$$\varepsilon_{C_2} = \varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg [C_2]$$

Từ đó sức điện động của pin ở 25°C

$$E = \varepsilon_{C_2} - \varepsilon_{C_1} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{[C_2]}{[C_1]}$$



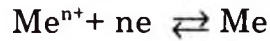
Hình 8.3. Sơ đồ pin nồng độ

3. MỘT SỐ LOẠI ĐIỆN CỰC

3.1. Điện cực kim loại: Me / Me^{n+}

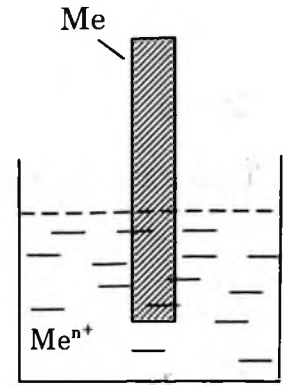
Gồm thanh kim loại nhúng trong dung dịch chứa ion của nó (hình 8.4).

Trên điện cực xảy ra phản ứng:



Thế điện cực được tính theo công thức Nernst

$$\varepsilon_{Me^{n+}/Me} = \varepsilon_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[Me^{n+}]$$



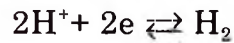
Hình 8.4. Cấu tạo của điện cực kim loại

3.2. Điện cực khí

3.2.1. Điện cực khí hydro: $(Pt) H_2 / H^+$

Gồm bản Pt có phủ muối Pt nhúng trong dung dịch có chứa ion H^+ . Khí H_2 được thổi vào tạo nên áp suất 1 atm và được hấp phụ trên tấm Pt có phủ lớp muối Pt (hình 8.5).

Trên điện cực xảy ra phản ứng:

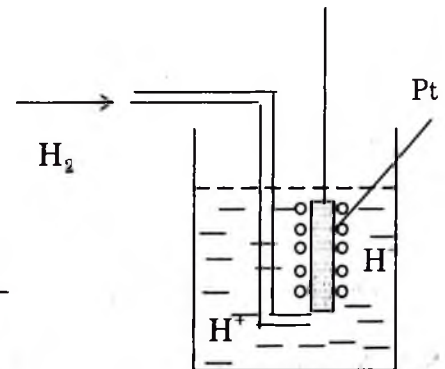


$$\varepsilon_{2H^+/H_2} = \varepsilon_{2H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

$$\varepsilon_{2H^+/H_2} = \varepsilon_{2H^+/H_2}^0 + \lg \frac{0,059}{2} [H^+]^2$$

Người ta thừa nhận: $\varepsilon^0 = 0$ do đó:

$$\varepsilon_{2H^+/H_2} = 0,059 \lg[H^+] = -0,059pH.$$



Hình 8.5. Cấu tạo của điện cực khí hydro

3.2.2. Điện cực hydro chuẩn

Khi $[H^+] = 1M$ thì có điện cực hydro chuẩn có $\varepsilon_{H_2} = 0$

Điện cực hydro chuẩn được dùng để xác định thế oxy hoá – khử chuẩn của các cặp oxy hoá – khử.

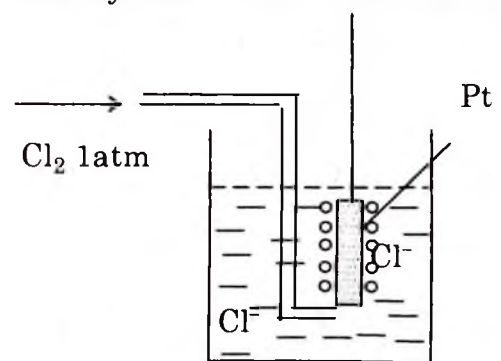
3.2.3. Điện cực khí Clo $(Pt) Cl_2 / Cl^-$

Gồm một bản Pt nhúng trong dung dịch có chứa ion Cl^- . Khí clo được thổi vào điện cực tạo áp suất 1atm (hình 8.6).

Trên điện cực xảy ra phản ứng:



$$\varepsilon_{Cl_2/Cl^-} = \varepsilon_{Cl_2/Cl^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{Cl_2}}{[Cl^-]^2}$$



Hình 8.6. Sơ đồ cấu tạo điện cực khí clo

$$\varepsilon_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = \varepsilon_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 - 0,059 \lg[\text{Cl}^-]$$

3.3. Điện cực oxy hoá – khử

Gồm thanh kim loại trơ như Pt, Au nhúng trong dung dịch chứa đồng thời hai dạng oxy hoá và dạng khử của cùng một kim loại.

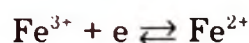
Vi dụ:



Kim loại trơ đóng vai trò tiếp nhận và chuyển electron giữa hai dạng oxy hoá và dạng khử.

$$\varepsilon_{\text{Ox/kh}} = \varepsilon_{\text{Ox/kh}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Kh}]}$$

3.3.1. Điện cực oxy hoá – khử của sắt: (hình 8.7)



$$\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Lưu ý: trường hợp phản ứng ở điện cực có sự tham gia của H^+ ví dụ:



$$\varepsilon_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \varepsilon_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

3.3.2. Điện cực quinhydron (Pt) / $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$

Quinhydron $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ là hợp chất đồng phân tử, trong dung dịch phân ly thành quinon $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ và hydroquinol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$



Trên điện cực xảy ra phản ứng:

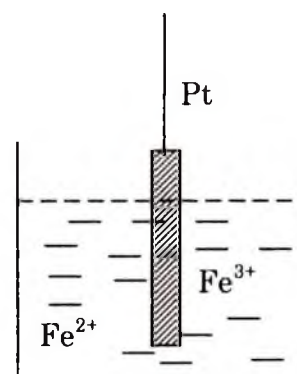


Thế điện cực:

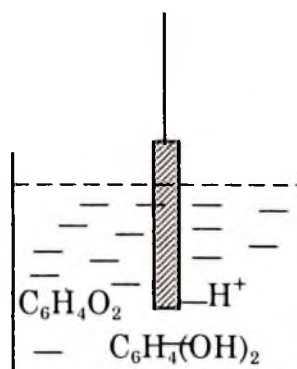
$$\varepsilon_{\text{quin}} = \varepsilon_{\text{quin}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}$$

Vì $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2] = [\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]$

Ta có: $\varepsilon_{\text{quin}} = \varepsilon_{\text{quin}}^0 + 0,059 \lg [\text{H}^+]$



Hình 8.7. Cấu tạo của điện cực oxy hoá – khử của sắt



Hình 8.8. Cấu tạo của điện cực quinhydron

3.4. Điện cực kim loại cân bằng với anion muối khó tan của nó

3.4.1. Điện cực calomel: $Hg / Hg_2Cl_2, Cl^-$

Điện cực calomel có thể có hình dạng khác nhau nhưng luôn luôn gồm thuỷ ngân nằm cân bằng với ion Cl^- gián tiếp qua muối khó tan Hg_2Cl_2 (calomel) (hình 8.9)

Trên điện cực xảy ra phản ứng:



Thế của điện cực Hg được tính theo công thức:

$$\epsilon_{Hg_2^{2+}/2Hg} = \epsilon_{Hg_2^{2+}/2Hg}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [Hg_2^{2+}]$$

Nhưng trong lớp Hg_2Cl_2 có cân bằng:



Ta lại có $[Hg_2^{2+}] = \frac{T_{Hg_2Cl_2}}{[Cl^-]^2}$. Thay nồng độ này vào công thức trên. Sau khi rút

gọn ta được công thức thế điện cực của điện cực calomel:

$$\epsilon_{cal} = \epsilon_{cal}^0 - 0,059 \lg [Cl^-]$$

Vì vậy nếu giữ cho nồng độ Cl^- trong điện cực cố định thì ϵ_{cal} không đổi.

Khi $[KCl]$ bão hoà $\epsilon_{cal} = 0,24V$

Điện cực calomel thường được dùng làm điện cực so sánh trong các phương pháp chuẩn độ đo thế hay xác định pH. Nó cũng được dùng thay cho điện cực hydro chuẩn để xác định thế oxy hoá – khử chuẩn của các cặp oxy hoá – khử.

3.4.2. Điện cực bạc – bạc clorid. $Ag / AgCl, HCl$.

Tương tự như với trường hợp điện cực calomel ta có thể rút ra công thức thế điện cực:

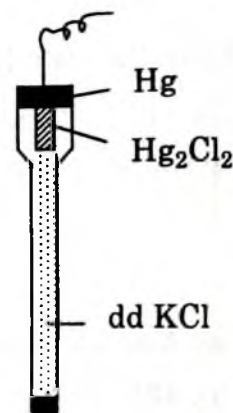
$$\epsilon_{AgCl} = \epsilon_{AgCl}^0 - 0,059 \lg [Cl^-]$$

Lưu ý: không nhầm điện cực này với điện cực Ag/Ag^+ .

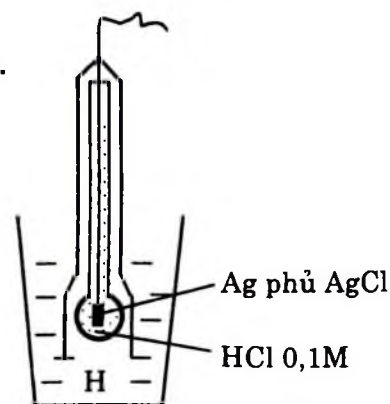
3.5. Điện cực thuỷ tinh

Điện cực thuỷ tinh là một ống thuỷ tinh đầu được thổi thành một bầu hình cầu rất mỏng bên trong chứa dung dịch có nồng độ H^+ xác định và một điện cực bạc phủ $AgCl$. Khi nhúng điện cực vào một dung dịch thì ở mặt phân cách thuỷ tinh – dung dịch phát sinh một điện thế mà trị số của nó phụ thuộc vào nồng độ ion H^+ ở dung dịch bên ngoài theo phương trình:

$$\epsilon_{tt} = \epsilon_{tt}^0 + 0,059 \lg [H^+] = \epsilon_{tt}^0 - 0,059 \text{ pH}$$



Hình 8.9. Cấu tạo của điện cực calomel



Hình 8.10. Cấu tạo của điện cực thuỷ tinh

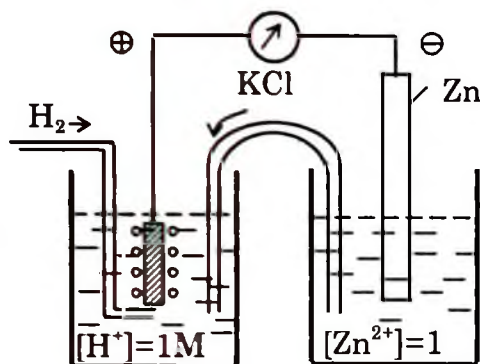
Trong đó ϵ^0 là một hằng số đối với mỗi điện cực. Vì vậy trước khi dùng một điện cực thuỷ tinh người ta phải chuẩn định lại nó bằng những dung dịch đệm đã biết pH mà thực chất là xác định ϵ^0 của điện cực đó.

4. ỨNG DỤNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ GANVANIC

4.1. Xác định thế oxy hoá – khử tiêu chuẩn của các cặp oxy hoá – khử

Để xác định người ta thiết lập một pin gồm một điện cực hydro chuẩn và một điện cực có cặp oxy hoá – khử cần xác định rồi đo sức điện động của nó.

Vi dụ:



Hình 8.11. Xác định thế oxy hoá – khử tiêu chuẩn của cặp Zn^{2+}/Zn



Sức điện động của pin đo được:

$$E = \epsilon_{H_2}^0 - \epsilon_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0,76V$$

Từ đó $\epsilon_{Zn^{2+}/Zn}^0 = - 0,76V$

Một cách tương tự, khi thiết lập pin:



ta xác định được $\epsilon_{Cu^{2+}/Cu}^0 = + 0,34V$

4.2. Xác định pH bằng phương pháp điện hoá học

Về nguyên tắc để đo pH của một dung dịch bằng phương pháp này người ta cần sử dụng hai điện cực thích hợp, trong đó một điện cực có thể phụ thuộc vào nồng độ ion H^+ (cũng tức là phụ thuộc vào pH) như điện cực hydro, điện cực quinhydron, điện cực thuỷ tinh, còn điện cực kia có thể xác định và không đổi, thường là điện cực calomel. Hai điện cực này ghép thành nguyên tố ganvanic. Đo sức điện động của nó và rút ra pH. Dưới đây là một số ví dụ.

4.2.1. Đo pH bằng cặp điện cực hydro–calomel

Nhúng vào dung dịch cần đo pH một điện cực calomel và một điện cực platin



và thổi vào điện cực này khí hydro với áp suất 1 atm. Khi đó ta được nguyên tố ganvanic:



Sức điện động đo được của nguyên tố này:

$$E = \epsilon_{\text{Cal}} - \epsilon_{\text{H}_2}$$

$$E = \epsilon_{\text{Cal}} + 0,059 \text{ pH}$$

Từ đó
$$\text{pH} = \frac{E - \epsilon_{\text{Cal}}}{0,059}$$

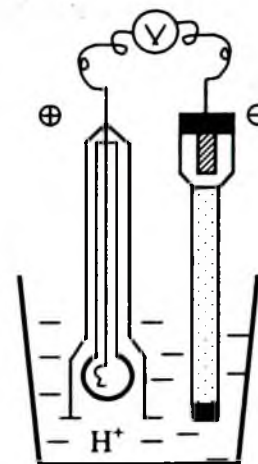
4.2.2. Đo pH bằng cặp điện cực thuỷ tinh - calomel

Lập nguyên tố ganvanic gồm điện cực thuỷ tinh (bầu thuỷ tinh nhúng trong dung dịch cần đo pH) và điện cực calomel (hình 8.12).

Trong nguyên tố này điện cực calomel là điện cực dương. Sức điện động của nguyên tố:

$$\begin{aligned} E &= \epsilon_{\text{Cal}} - \epsilon_{\text{tt}} \\ &= \epsilon_{\text{Cal}} - \epsilon^0_{\text{tt}} + 0,059 \text{ pH} \end{aligned}$$

Từ đó
$$\text{pH} = \frac{E - \epsilon_{\text{Cal}} + \epsilon_{\text{tt}}}{0,059}$$



Hình 8.12. Đo pH bằng điện cực thuỷ tinh - calomel

4.3. Xác định biến thiên năng lượng tự do tiêu chuẩn ΔG^0 của một phản ứng

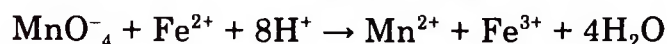
Công điện đo một nguyên tố ganvanic ở điều kiện tiêu chuẩn tạo ra cũng chính bằng biến thiên năng lượng tự do chuẩn của phản ứng hoá học đã xảy ra trong nguyên tố đó:

$$A' = -nFE^0 = \Delta G^0$$

Do đó nếu biết thế oxy hoá - khử chuẩn của các cặp oxy hoá - khử trong một phản ứng ta có thể tính được biến thiên năng lượng tự do tiêu chuẩn của phản ứng đó.

Vi dụ:

Tính biến thiên năng lượng tự do của phản ứng:



Biết: $\epsilon^0_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = + 1,51\text{V}; \epsilon^0_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = + 0,77\text{V}.$

Suất điện động tiêu chuẩn của pin trong đó xảy ra phản ứng trên là:

$$E^0 = 1,51 - 0,77 = 0,74\text{V}.$$

Từ đó: $\Delta G^0 = -5.23062 \cdot 0,74 = - 85039 \text{ calo}.$

4.4. Phương pháp chuẩn độ đo thế

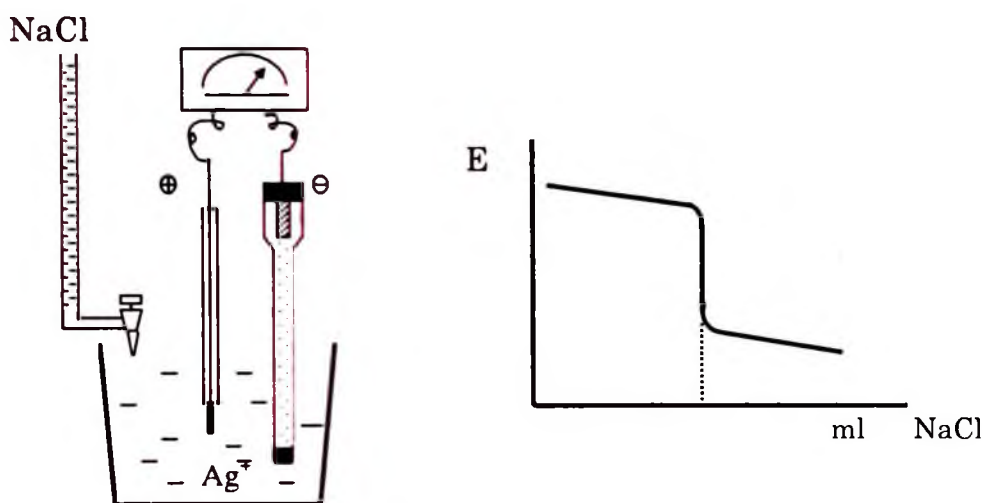
Trong phương pháp chuẩn độ đo thế, điểm tương đương được phát hiện qua sự biến đổi đột ngột về thế, tạo ra một bước nhảy thế trên đường cong chuẩn độ.

Về nguyên tắc, để tiến hành việc chuẩn độ người ta phải thiết lập một nguyên tố ganvanic gồm một điện cực có thế phụ thuộc vào nồng độ ion muốn chuẩn (gọi là điện cực chỉ thị) và một điện cực có thế không đổi (thường gọi là điện cực so sánh). Đo sức điện động của nó trong suốt quá trình chuẩn độ. Vẽ đường cong chuẩn độ, từ đó tìm điểm tương đương.

Ví dụ:

Xác định nồng độ dung dịch NaCl bằng phương pháp chuẩn độ đo thế. Dung dịch chuẩn ở đây là dung dịch AgNO_3 .

Thiết lập nguyên tố ganvanic gồm điện cực Ag nhúng trong một thể tích xác định dung dịch AgNO_3 và một điện cực calomel chuẩn (hình 8.13). Từ buret chứa dung dịch NaCl chưa biết nồng độ, thêm dần vào cốc chứa hai điện cực. Sau mỗi lần thêm lại đo sức điện động.



Hình 8.13. Nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ đo thế

$$E = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \varepsilon_{\text{cal}} = \varepsilon^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] - \varepsilon_{\text{cal}}$$

Trong quá trình chuẩn độ, nồng độ $[\text{Ag}^+]$ giảm dần. Do đó E đo được giảm dần. Tại điểm tương đương nồng độ $[\text{Ag}^+]$ vô cùng bé làm cho E giảm một cách đột ngột. Vẽ đường cong chuẩn độ và tìm điểm tương đương trên đường cong đó.

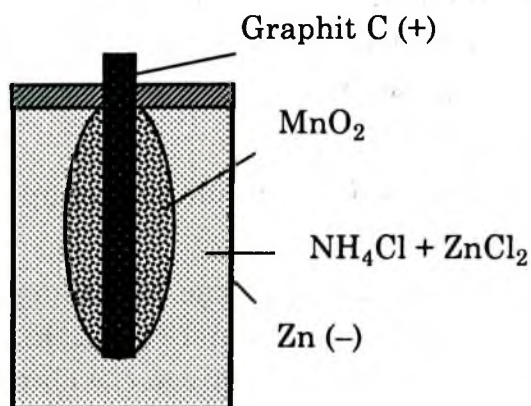
4.5. Nguồn điện một chiều

Các nguyên tố ganvanic được sử dụng trong đời sống và trong kỹ thuật như nguồn điện một chiều dưới dạng các loại pin và các acquy khác nhau.

Ví dụ:

4.5.1. Pin khô Leclansê (Leclanche)

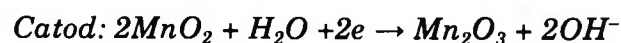
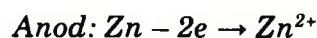
Pin này có cực âm (anod) bằng kẽm cuốn thành ống hình trụ chứa chất điện ly là hỗn hợp NH_4Cl và ZnCl_2 trong hồ tinh bột. Cực dương (catod) là một thỏi than chì được bao bởi một lớp MnO_2 (hình 8.14).



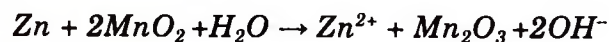
Hình 8.14. Cấu tạo của pin Leclanche



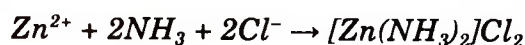
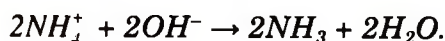
Khi pin làm việc xảy ra các phản ứng sau đây:



Phản ứng tổng cộng trong pin:

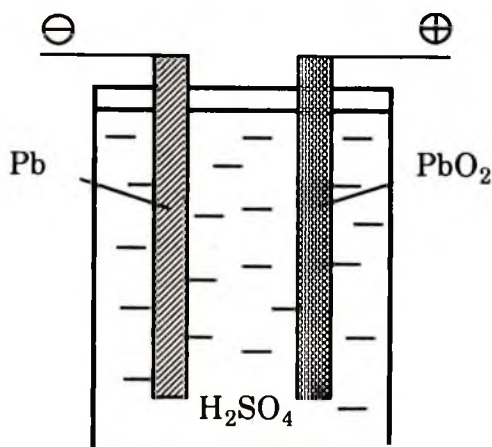


ion OH^- và Zn^{2+} tiếp tục tham gia các phản ứng:



Sức điện động của pin khoảng 1,5 V và chỉ dùng được một lần.

4.5.2. Acquy chì



Hình 8.15. Sơ đồ cấu tạo của acquy chì

Acquy chì gồm các tấm điện cực âm là chì và cực dương là PbO_2 nhúng trong dung dịch H_2SO_4 38% (hình 8.15).



Phản ứng tổng cộng trong quá trình phóng điện:



Khi mới nạp, acquy có suất điện động khoảng 2V. Nếu nối tiếp 3 cặp điện cực thì được acquy có điện áp là 6V. Trong quá trình sử dụng điện áp giảm dần. Đến 1,85 V cần tiến hành nạp lại acquy.

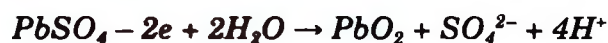
Như vậy acquy khác pin ở chỗ có thể sử dụng nó nhiều lần.

Trong thực tế, khi mới sản xuất thì các tấm điện cực của acquy là các tấm hợp kim chì có những khoang trống chứa PbO . Khi được nhúng trong dung dịch H_2SO_4 chúng đều trở thành $PbSO_4$:

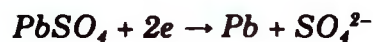


Khi nạp điện cho acquy:

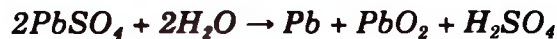
Ở cực dương xảy ra phản ứng:



Ở cực âm xảy ra phản ứng:



Phản ứng tổng cộng trong quá trình nạp:



Lúc này hai điện cực của acquy là Pb – cực âm và PbO_2 – cực dương.

Khi sử dụng:

Ở cực âm của acquy có phản ứng:



Còn ở cực dương:



Phản ứng tổng cộng trong quá trình phóng điện:



Ta nhận thấy phản ứng này ngược với phản ứng của quá trình nạp điện.

5. SỰ ĐIỆN PHÂN

5.1. Định nghĩa

Quá trình oxy hoá khử xảy ra trên các điện cực khi có dòng điện một chiều đi qua chất điện ly nóng chảy hay dung dịch gọi là sự điện phân.

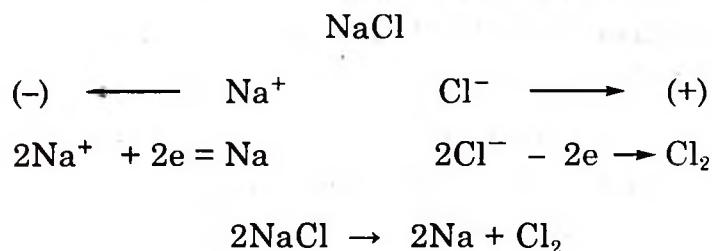
Trong quá trình điện phân các cation chạy về cực âm (catod) còn các anion chạy về điện cực dương (anod), tại đó xảy ra phản ứng trên các điện cực (sự phóng điện).

Người ta phân biệt: điện phân nóng chảy, điện phân dung dịch, điện phân dùng điện cực dương tan.

5.2. Điện phân nóng chảy

Vi dụ:

Điện phân NaCl nóng chảy:



Như vậy khi điện phân nóng chảy trên mỗi điện cực chỉ xảy ra một phản ứng duy nhất và do đó dễ dàng xác định sản phẩm của quá trình điện phân.

5.3. Điện phân dung dịch

Trong sự điện phân dung dịch, ngoài các ion do chất điện ly phân ly ra còn có các ion H^+ và OH^- của nước. Do đó việc xác định sản phẩm của sự điện phân phức tạp hơn. Tùy thuộc vào tính khử và tính oxy hoá của các ion có trong bình điện phân mà ta thu được những sản phẩm khác nhau.

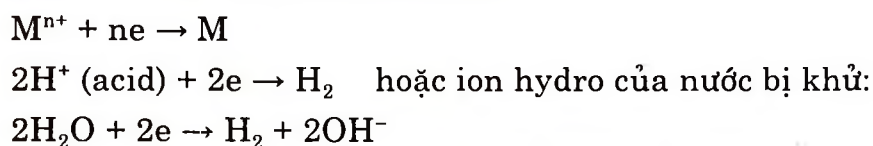
Vi dụ:

Khi điện phân dung dịch NaCl, các ion Na^+ , H^+ chạy về catod còn các ion Cl^- , OH^- chạy về anod. Ion nào trong số chúng sẽ phóng điện ở các điện cực?

Cơ sở để giải đáp vấn đề này là dựa vào các giá trị thế oxy hoá – khử của các cặp. Trong quá trình điện phân, trên catod sẽ diễn ra sự khử. Vì vậy khi có nhiều dạng oxy hoá thì trước hết dạng oxy hoá của các cặp có thế lớn sẽ bị khử. Ngược lại trên anod sẽ diễn ra sự oxy hoá dạng khử của cặp có thế oxy hoá – khử nhỏ nhất.

5.3.1. Khả năng phóng điện của các cation ở catod.

Ở catod có thể xảy ra các quá trình khử sau đây:



Dạng oxy hoá của những cặp có thế càng lớn càng dễ bị khử.

Theo dãy thế oxy hoá khử thì khả năng bị khử của các ion kim loại như sau:

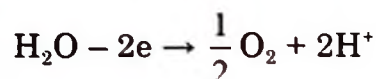
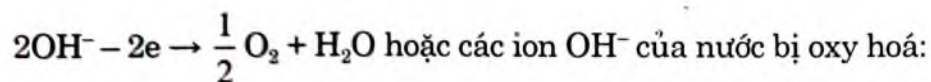
– Các cation từ Zn^{2+} đến cuối dãy Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ ... dễ bị khử nhất và theo thứ tự tăng dần.

– Từ Al^{3+} đến các ion đầu dãy Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ... không bị khử trong dung dịch.

– Riêng các ion H^+ của acid hay của nước khó bị khử hơn các ion kim loại.

5.3.2. Khả năng phóng điện của các anion ở anod

Ở anod xảy ra quá trình oxy hoá các anion gốc acid ví dụ Cl^- , S^{2-} ... hoặc ion OH^- của base kiềm hay nước:



Dạng khử của những cặp có thể oxy hoá khử càng nhỏ càng dễ bị oxy hoá.

Theo dãy thế oxy hoá – khử thì khả năng bị oxy hoá của các anion như sau:

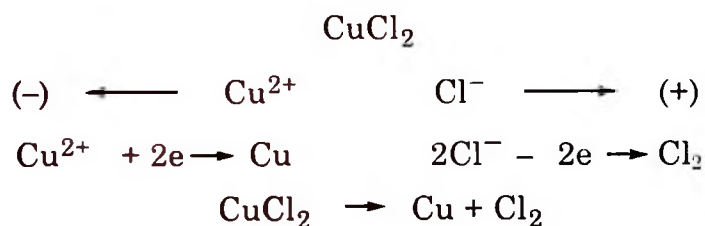
- Các anion gốc acid không chứa oxy dễ bị oxy hoá nhất theo thứ tự tăng dần ví dụ từ Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} ...
- Các anion gốc acid như NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ... không bị oxy hoá.
- Riêng các ion OH^- của kiềm hoặc của nước khó bị oxy hoá hơn các ion S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- ...

– Nếu khi điện phân không dùng các anod trơ như graphit, Pt mà dùng các kim loại như Ni, Cu, Ag... thì các kim loại này dễ bị oxy hoá hơn các anion vì thế oxy hoá – khử của chúng thấp hơn, và do đó chúng tan vào dung dịch (anod tan).

Dưới đây là một số ví dụ về điện phân:

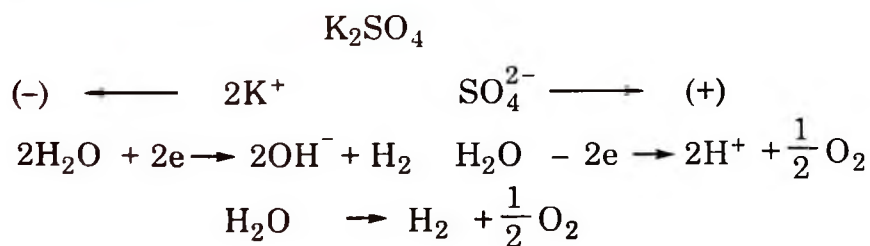
Ví dụ 1:

Điện phân dung dịch CuCl_2 với anod trơ:



Ví dụ 2:

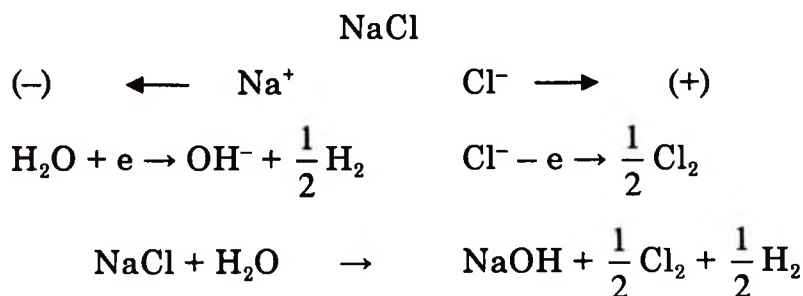
Điện phân dung dịch K_2SO_4 với anod trơ:



Trong trường hợp này nước bị điện phân.

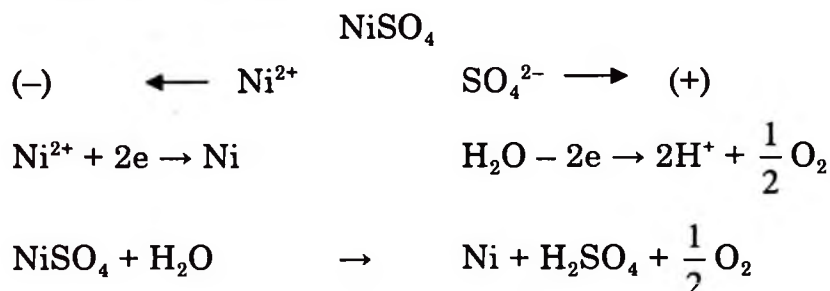
Vi dụ 3:

Điện phân dung dịch NaCl với điện cực trơ có màng ngăn:



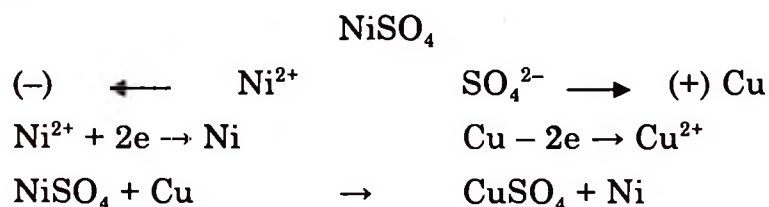
Vi dụ 4:

Điện phân dung dịch NiSO₄ với anod trơ:



Vi dụ 5:

Điện phân dung dịch NiSO₄ với anod Cu:



5.4. Định luật về điện phân

Khối lượng chất giải phóng trên mỗi điện cực tỷ lệ với điện lượng đi qua dung dịch và đương lượng của chất.

$$m = \frac{1}{96500} \frac{A}{n} \cdot It$$

A: khối lượng mol nguyên tử hay phân tử của chất (g)

n: số electron thu hay nhường

I: cường độ dòng điện (Ampe)

t: thời gian điện phân (giây)

96500: số Faraday (Culong) – Điện lượng cần thiết để một mol ion biến thành nguyên tử hay phân tử trung hoà.

6. THẾ PHÂN CỰC, THẾ PHÂN GIẢI VÀ QUÁ THẾ

Thực tế cho thấy muốn tiến hành một quá trình điện phân nào đó người ta phải dùng dòng điện có một thế hiệu xác định. Ví dụ muốn bắt đầu quá trình điện phân dung dịch $ZnCl_2$ 1M với các điện cực graphit phải dùng một thế hiệu tối thiểu là 2,12V. Tuy nhiên trong thực tế để duy trì sự điện phân đến cùng người ta phải dùng một thế hiệu là 2,38V. Điện thế này được gọi là thế phân giải, ký hiệu là E_{pg} . Như vậy:

Thế phân giải là thế cần đặt vào các điện cực để duy trì quá trình điện phân

Nếu dùng thế hiệu nhỏ hơn thế phân giải thì thực tế quá trình điện phân sẽ bị ngừng lại ngay. Điều này được giải thích như sau: trong ví dụ trên, nếu dùng thế hiệu nhỏ hơn 2,12V thì thoát đầu quá trình điện phân vẫn xảy ra, Zn được giải phóng ở catod bám lên điện cực graphit biến nó thành một điện cực kẽm còn clo được giải phóng ở anod hấp phụ trên điện cực biến điện cực này thành một điện cực clo. Bình điện phân lúc này trở thành nguyên tố ganvanic:



Nguyên tố này có suất điện động:

$$E \approx \epsilon_{Cl_2/2Cl}^0 - \epsilon_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 1,36 - (-0,76) = 2,12V$$

(còn được gọi là **thế phân cực**, ký hiệu E_{pc}) cho dòng điện ngược chiều với dòng điện bên ngoài dùng để điện phân. Kết quả dòng điện của nguồn điện ngoài trở thành bằng 0 và quá trình điện phân dừng lại. Như vậy thế phân cực có thể coi là bằng suất điện động của nguyên tố ganvanic hình thành trong quá trình điện phân.

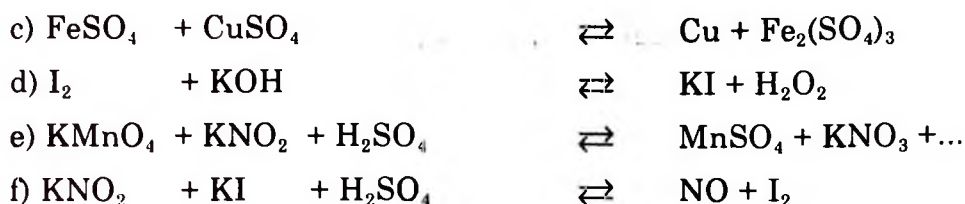
Hiệu số thế phân giải và thế phân cực được gọi là **quá thế điện phân** (ký hiệu là ΔE)

$$\Delta E = E_{pg} - E_{pc}$$

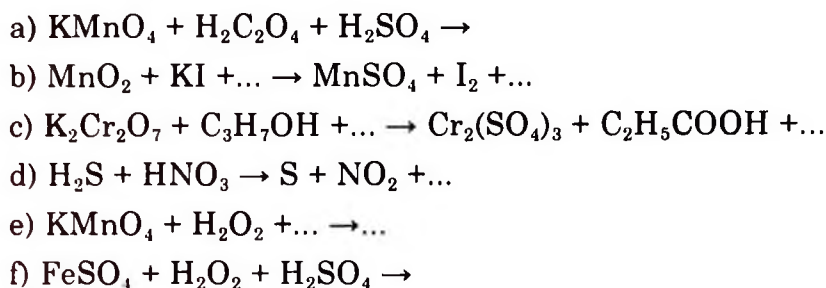
CÂU HỎI TỰ LƯỢNG GIÁ

- 8.1. Định nghĩa: số oxy hoá, phản ứng oxy hoá – khử, chất oxy hoá, chất khử, quá trình oxy hoá, quá trình khử.
- 8.2. Một cặp oxy hoá – khử được viết như thế nào? Đại lượng nào đặc trưng cho khả năng tham gia phản ứng của một cặp oxy hoá – khử? Đại lượng đó được sắp xếp như thế nào? Theo sự sắp xếp đó khả năng phản ứng của các dạng khử và dạng oxy hoá biến đổi như thế nào?
- 8.3. Hãy cho biết chiều của một phản ứng oxy hoá – khử. Các phản ứng sau đây xảy ra theo chiều nào ở điều kiện tiêu chuẩn?

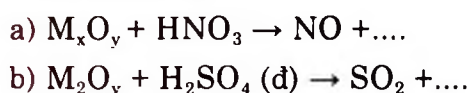




8.4. Viết phương trình và cân bằng các phản ứng oxy hoá – khử sau đây và cho biết cách tính đương lượng gam của các chất oxy hoá và chất khử tham gia vào các phản ứng đó.



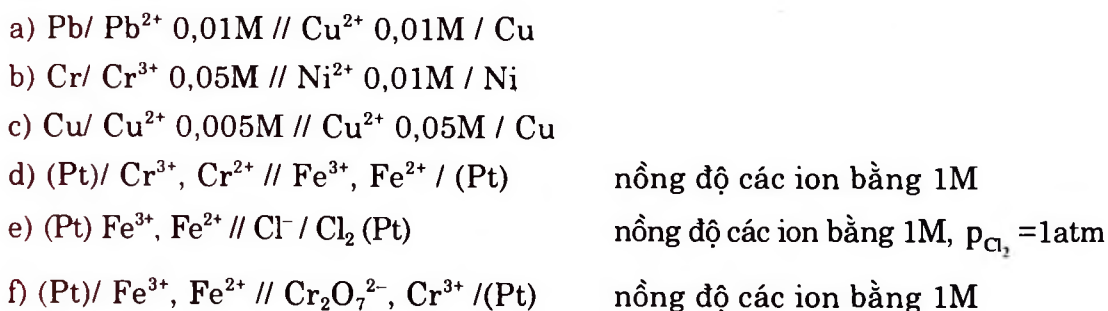
8.5. Viết phương trình và cân bằng phản ứng sau đây bằng phương pháp thăng bằng electron.



8.6. Hãy giải thích sự hình thành thế điện cực trên các điện cực kim loại.

8.7. Công thức Nernst về thế điện cực? Cấu tạo và công thức thế điện cực của các điện cực: hydro, clo, calomel, thuỷ tinh, điện cực oxy hoá – khử sắt, quinhydrôn.

8.8. Thế nào là nguyên tố ganvanic? Cho ví dụ. Sức điện động của nguyên tố ganvanic được tính như thế nào? Tính sức điện động của các nguyên tố sau đây ở 25°C .

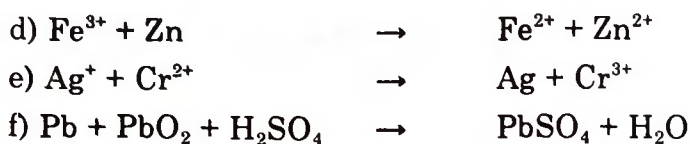


8.9. Cấu tạo và công thức tính sức điện động của pin nồng độ? Cho ví dụ.

8.10. Thế oxy hoá – khử tiêu chuẩn của các cặp oxy hoá – khử được xác định như thế nào? Cho ví dụ.

8.11. Viết sơ đồ cấu tạo các nguyên tố ganvanic trong đó xảy ra các phản ứng:





8.12. Nêu nguyên tắc của việc xác định pH bằng phương pháp điện hoá. Trình bày cách xác định pH của dung dịch bằng các cặp điện cực hydro – calomel, thuỷ tinh– calomel, quinhydrone– calomel.

8.13. Nêu nguyên tắc của việc xác định nồng độ ion bằng phương pháp điện hoá. Trình bày cách xác định nồng độ các dung dịch H_2SO_4 , FeSO_4 , AgNO_3 , NaCl .

8.14. Để xác định pK_a của HNO_2 và pK_b của $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ người ta thiết lập các nguyên tố sau:

a) (Pt) $\text{H}_2 / \text{HNO}_2$ 0,1M // Cl^- (KCl bão hoà), $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$

b) (Pt) $\text{H}_2 / \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 0,001M // Cl^- (KCl bão hoà), $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$

và đo sức điện động của chúng tương ứng với nguyên tố (a), (b) là 0,37V và 0,7V.

Tính pK_a và pK_b .

8.15. Để xác định tích số tan của Ag_2CrO_4 người ta thiết lập các nguyên tố sau:

$\text{Ag} / \text{dd bão hoà } \text{Ag}_2\text{CrO}_4 // \text{AgNO}_3$ 0,1M / Ag

Sức điện động của pin đo được là 0,153 V. Hãy tính tích số tan của Ag_2CrO_4

8.16. Sự điện phân là gì? Viết phương trình điện phân các dung dịch CuBr_2 , KNO_3 , AgNO_3 , CaCl_2 với hai điện cực platin; dung dịch hỗn hợp hai muối AgNO_3 và CuSO_4 với hai điện cực platin; dung dịch NiSO_4 với hai điện cực Ni.

8.17. Hãy nêu lên bản chất của quá trình mạ điện? Lấy ví dụ mạ bạc lên một vật kim loại để minh hoạ.

8.18. Định nghĩa thế phân giải? Quá thế? Nguyên nhân nào dẫn đến quá thế trong điện phân? Thế phân giải của dung dịch $\text{NiCl}_2 = 1,85\text{V}$, $\text{ZnSO}_4 = 2,35\text{V}$ và $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1,67\text{V}$. Tính quá thế.

HƯỚNG DẪN GIẢI BÀI TẬP VÀ TRẢ LỜI CÂU HỎI

BÀI 1. CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

1.2. Đối với quả bóng bàn:

$$\Delta v = \frac{6,62 \cdot 10^{-27}}{6,28 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} \approx 10^{-25} \text{ cm/s}$$

Nhận xét: Độ bất định hay sai số về tốc độ vô cùng nhỏ so với tốc độ của quả bóng bàn (khoảng $3 \cdot 10^3$ cm/s)

Đối với electron:

$$\Delta x = \frac{6,62 \cdot 10^{-27}}{6,28 \cdot 9,1 \cdot 10^{-28} \cdot 10^8} = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Nhận xét: Độ bất định hay sai số về vị trí rất lớn so với kích thước của nguyên tử (khoảng 10^{-8} cm).

1.3. Đối với chuyển động của ô tô:

$$\lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-27}}{10^6 \cdot \frac{10^7}{3600}} \approx 2,78 \cdot 10^{-36} \text{ cm}$$

Nhận xét: λ quá nhỏ, do đó có thể bỏ qua tính chất sóng.

Đối với chuyển động của electron:

$$\lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-27}}{9,1 \cdot 10^{-28} \cdot 10^8} \approx 7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Nhận xét: λ có thể so sánh với λ của tia gama và tia X. Như vậy electron còn thể hiện bản chất sóng.

1.4. Phương trình Schrodinger là phương trình mô tả trạng thái chuyển động của các hạt vi mô trong không gian. Khi giải phương trình này thu được các hàm sóng ψ và các thuộc tính vật lý của hạt như năng lượng toàn phần E, momen động lượng M... Như vậy từ phương trình này ta thu được đầy đủ những thông tin về trạng thái của một hạt vi mô xác định. Mỗi hàm ψ (nghiệm của phương trình Schrodinger) mô tả một trạng thái chuyển động của hạt vi mô trong không gian.

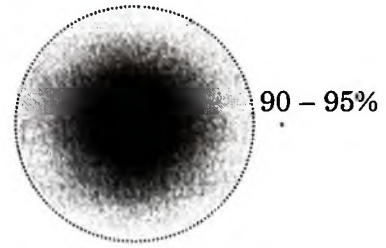
ψ^2 biểu thị mật độ xác suất tìm thấy hạt tại một điểm trong không gian.

$\psi^2 dV$ ($dV = dx \cdot dy \cdot dz$) biểu thị xác suất tìm thấy hạt tại một thể tích nguyên tố.

1.5. Những nghiệm thoả mãn phương trình Schrodinger viết cho nguyên tử: $\psi(r, \theta, \varphi)$ gọi là các orbital nguyên tử (AO)

1.6. Mây electron là vùng không gian xung quanh hạt nhân trong đó tập trung phần lớn xác suất có mặt electron (khoảng 90 – 95% xác suất)

Như vậy mây electron có thể coi là hình ảnh không gian của orbital nguyên tử.



1.8. $E_1 = -13,6 \text{ eV}$
 $E_2 = -3,4 \text{ eV}$

Vậy khi electron chuyển từ mức thứ nhất lên mức thứ hai nó hấp thu một năng lượng: $\Delta E = -3,4 - (-13,6) = + 10,2 \text{ eV}$

1.9. $\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$: Hàm phụ thuộc vào các biến số r, θ, φ .

$R_{n,l}(r)$: Hàm phụ thuộc vào các biến số r và được gọi là phần bán kính (hay phần xuyên tâm của hàm sóng, phần này quyết định kích thước của orbital.

$Y_{l,m}(\theta,\varphi)$: Hàm phụ thuộc vào các biến số θ, φ và được gọi là phần góc của hàm sóng, phần này xác định hình dạng của orbital.

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta,\varphi)$$

1.10.

Số lượng tử n nhận các giá trị $n = 1$ đến n .

Số lượng tử l nhận các giá trị $l = 0$ đến $n - 1$.

Số lượng tử m nhận các giá trị $m = -l, 0, +l$.

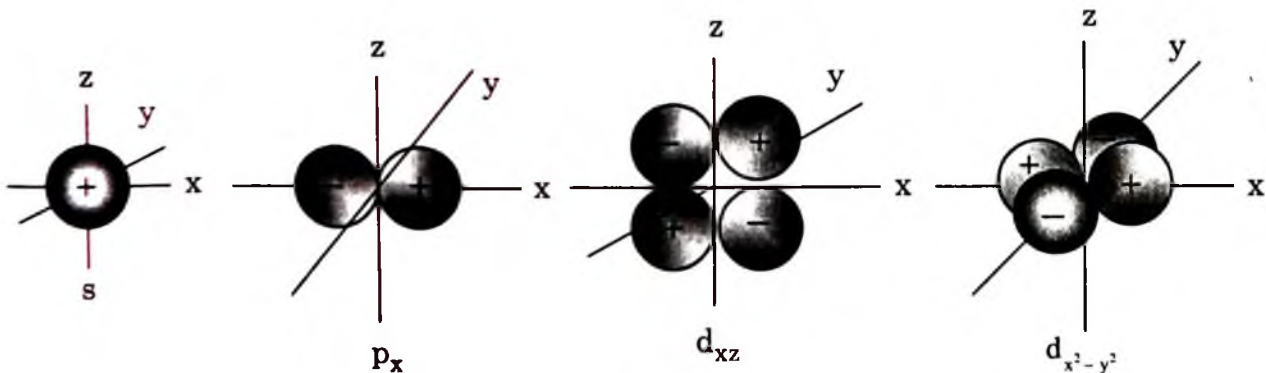
Số lượng tử m_s nhận các giá trị $+\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$.

Ứng với một giá trị của n (lớp) có n giá trị của l (phân lớp)

Ứng với một giá trị của l (phân lớp) có $2l + 1$ giá trị của m (orbital) và có $(2l + 1)2$ electron với $m_s = +\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$.

Từ đó: Tổng số electron trong một lớp là $\sum_{l=0}^{l=n-1} (2l+1)2 = 2n^2$.

1.11.



1s: Hình cầu

2p_x: Hình số tám nổi định hướng theo trục x.

3d_{x²-z²}: Hình hoa thị định hướng theo các đường phân giác của góc xoz.

3d_{x²-y²}: Hình hoa thị định hướng theo hai trục x và y

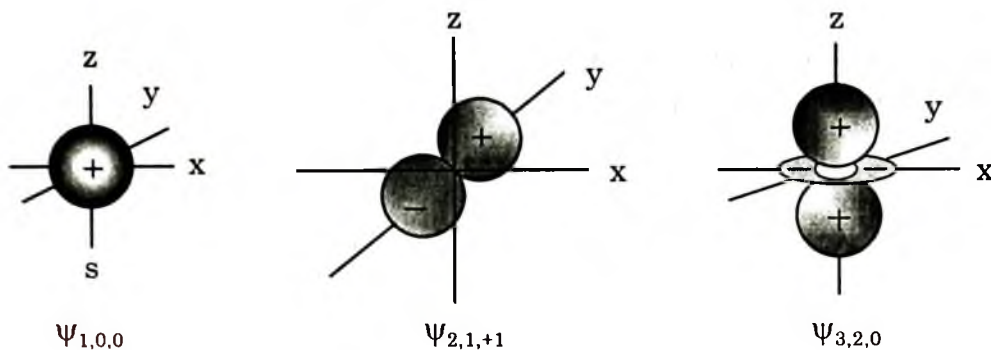
So sánh 1s và 2s: Cùng có dạng hình cầu nhưng 2s có kích thước lớn hơn.

2p_x, 2p_y, 2p_z: Cùng có dạng số tám nổi nhưng hướng theo 3 trục x,y,z.

1.12.

1s	2s	2p _x	2p _z	2p _y
$\Psi_{1,0,0}$	$\Psi_{2,0,0}$	$\Psi_{2,1,-1}$	$\Psi_{2,1,0}$	$\Psi_{2,1,+1}$

1.13.



1.14.

– Năng lượng của các AO tăng dần theo trị số n+l.

– Nếu 2 AO có trị số n +l bằng nhau thì AO nào có n lớn hơn sẽ có năng lượng cao hơn.

Ví dụ: 1s (1+0) < 2s (2+0) < 2p (2+1)... 4s (4+0) < 3d (3+2)...
 3d (3+2) < 4p (4+1) < 5s (5+0)...

1.15.

Trong nguyên tử các electron chiếm lần lượt các orbital có năng lượng từ thấp đến cao.

Dựa vào bậc thang năng lượng các AO, khi biết số thứ tự z có thể viết được cấu hình electron của một nguyên tố.

Ví dụ: Nguyên tố z = 17 có cấu hình 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁵

1.16.

Trong nguyên tử không thể có hai electron giống nhau cả bốn số lượng tử.

Điều này cũng có nghĩa là trong mỗi AO (có n, l, m giống nhau) chỉ có thể có 2 electron có spin +1/2 và -1/2. Từ đó có thể tính được số electron tối đa trong mỗi phân lớp, mỗi lớp.

1.17.

- a) Khi $n = 3$ thì l chỉ có thể có các giá trị 0, 1, 2 không có $l = +3$.
- b) Không có $l = -1$.
- c) Khi $l = 1$ thì m chỉ có thể có các giá trị $-1, 0, +1$ không có $m = +2$
- d) Tương tự (c) khi $l = 3$ không thể có $m = -4$.

1.18.

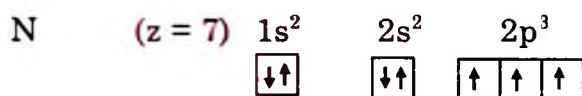
Nguyên tử nitơ có 7 electron có các số lượng tử như sau:

electron	1	2	3	4	5	6	7
n	1	1	2	2	2	2	2
l	0	0	0	0	1	1	1
m	0	0	0	0	-1	0	+1
m_s	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	+1/2	+1/2

Chú ý: Các electron 5,6,7 có thể cùng có spin $-1/2$

1.19. Trong một phân mức các electron có xu hướng phân bố đều vào các ô lượng tử sao cho số electron độc thân là lớn nhất.

Vi dụ:



Quy tắc Hund cho phép viết cấu hình electron của nguyên tử ở trạng thái cơ bản dưới dạng ô lượng tử.

1.20.

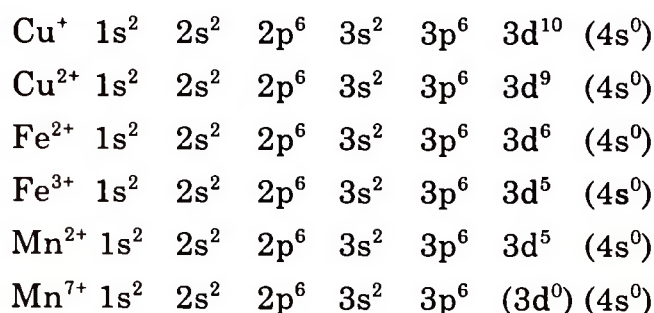
z	Cấu hình e (chỉ viết 2 lớp ngoài cùng)	cký	nhóm	Tính chất
28	$3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$	4	VIIIB	Tính khử Kim loại chuyển tiếp
36	$3s^2 3p^6 3d^8 4s^2 4p^6$	4	VIIIA	Trơ về hoá học Khí hiếm
37	$4s^2 4p^6 4d^0 5s^1$	5	IA	Tính khử Kim loại kiềm
42	$4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$	5	VIB	Tính khử Kim loại chuyển tiếp
47	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$	5	IB	Tính khử Kim loại chuyển tiếp
53	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$	5	VIIA	Tính oxy hoá Halogen
56	$4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$	6	IIA	Tính khử Kim loại kiềm thổ
80	$4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$	6	IIB	Tính khử Kim loại chuyển tiếp



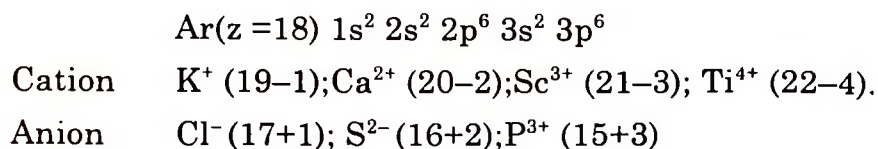
1.21.

Ng tử	z	Cấu hình electron	Hoá trị
O	8	$\boxed{\downarrow\uparrow}$ $\boxed{\downarrow\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$ 2s 2p	2e độc thân, hoá trị 2
S	16	$\boxed{\downarrow\uparrow}$ $\boxed{\downarrow\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$ $\boxed{} \boxed{} \boxed{} \boxed{}$	2e độc thân, hoá trị 2
S*		$\boxed{\downarrow\uparrow}$ $\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$ $\boxed{\uparrow} \boxed{} \boxed{} \boxed{}$	4e độc thân, hoá trị 4
S**		$\boxed{\uparrow}$ $\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$ $\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{} \boxed{}$	6e độc thân, hoá trị 6
N	7	$\boxed{\downarrow\uparrow}$ $\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$	3e độc thân, hoá trị 3
P	15	$\boxed{\downarrow\uparrow}$ $\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$ $\boxed{} \boxed{} \boxed{} \boxed{}$	3e độc thân, hoá trị 3
		$\boxed{\uparrow}$ $\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$ $\boxed{\uparrow} \boxed{} \boxed{} \boxed{}$	5e độc thân, hoá trị 5
F	9	$\boxed{\downarrow\uparrow}$ $\boxed{\downarrow\uparrow} \boxed{\downarrow\uparrow} \boxed{\uparrow}$	1e độc thân, hoá trị 1
Cl	17	$\boxed{\downarrow\uparrow}$ $\boxed{\downarrow\uparrow} \boxed{\downarrow\uparrow} \boxed{\uparrow}$ $\boxed{} \boxed{} \boxed{} \boxed{}$	1e độc thân, hoá trị 1
		$\boxed{\downarrow\uparrow}$ $\boxed{\downarrow\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$ $\boxed{\uparrow} \boxed{} \boxed{} \boxed{}$	3e độc thân, hoá trị 3
		$\boxed{\downarrow\uparrow}$ $\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$ $\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{} \boxed{}$	5e độc thân, hoá trị 5
		$\boxed{\uparrow}$ $\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$ $\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{}$	7e độc thân, hoá trị 7

1.22.



1.23.



1.24.

4 loại (khối)
 + Nguyên tố khối s: Phân lớp s đang xây dựng và hoàn thành.



Cấu hình electron lớp ngoài cùng ns^1 hoặc ns^2 .

+ Nguyên tố khối p: Phân lớp p đang xây dựng và hoàn thành.

Cấu hình electron lớp ngoài cùng $ns^2 np^1$ đến $ns^2 np^6$

+ Nguyên tố khối d: Có 2 electron lớp ngoài cùng, phân lớp d đang xây dựng và hoàn thành.

Cấu hình electron $(n - 1) d^{1-10} ns^2$ (trừ một số ngoại lệ)

+ Nguyên tố khối f: Có 2 electron lớp ngoài cùng ns^2 ($6s^2$ hoặc $7s^2$)

Cấu hình electron $(n - 2)f^{1-14}(n - 1)d^{0-1} ns^2$ (trừ một số ngoại lệ)

1.26. Cấu hình electron của các nguyên tố nhóm IA ns^1 . Rất dễ mất electron duy nhất, thể hiện tính khử rất mạnh.

1.27. Cấu hình electron của các nguyên tố nhóm VIIA $ns^2 np^5$. Rất dễ nhận thêm một electron, thể hiện tính oxy hoá rất mạnh.

1.28.

IA và IB

+ Giống nhau: Có 1 electron phân mức s ngoài cùng IA ns^1 ; IB $(n - 1)d^{10} ns^1$.

+ Khác nhau: Ở nhóm IB phân mức sát ngoài cùng $(n - 1)d$ đã bão hoà.

IIA và IIB

+ Giống nhau: Có 2 electron phân mức s ngoài cùng IIA ns^2 ; IIB $(n - 1)d^{10} ns^2$.

+ Khác nhau: Ở nhóm IIB phân mức sát ngoài cùng $(n - 1)d$ đã bão hoà $(n - 1)d^{10}$.

IB và IIB

+ Giống nhau: Phân mức sát ngoài cùng (phần mức d) đã bão hoà $(n - 1)d^{10}$.

+ Khác nhau: Có 1 electron phân mức s ngoài cùng ở IB và 2 electron ở IIB.

1.29.

Li $2s^1$	Be $2s^2$	B $2s^2 2p^1$	C $2s^2 2p^2$	N $2s^2 2p^3$	O $2s^2 2p^4$	F $2s^2 2p^5$	Ne $2s^2 2p^6$
Na $3s^1$	Mg $3s^2$	Al $3s^2 3p^1$	Si $3s^2 3p^2$	P $3s^2 3p^3$	S $3s^2 3p^4$	Cl $3s^2 3p^5$	Ar $3s^2 3p^6$

Tính chất hoá học của các nguyên tố được quyết định chủ yếu bởi số electron lớp ngoài cùng. Sự lặp lại tuần hoàn cấu hình electron như thấy ở chu kỳ 2 và 3 chính là nguyên nhân tạo ra sự biến thiên tuần hoàn tính chất của các đơn chất và hợp chất các nguyên tố ở chu kỳ 2 và chu kỳ 3.

1.30. Tính chất của các nguyên tố ở chu kỳ nhỏ biến đổi nhanh, trong khi đó ở các chu kỳ lớn chậm hơn nhiều. Ví dụ ở chu kỳ 3 chỉ với 4 nguyên tố đầu là Na, Ca, Al, Si đã chuyển từ một kim loại mạnh (Na) sang một phi kim (Si). Nhưng ở chu kỳ 4 từ K đến Ga (qua 11 nguyên tố) vẫn là một kim loại.

1.31. Trong một phân nhóm chính, theo chiều từ trên xuống dưới, tính khử tăng và tính oxy hoá giảm. Đó là vì, đi từ trên xuống, bán kính nguyên tử tăng dần (tăng số lớp electron), diện tích hạt nhân cũng tăng, nhưng bán kính tăng nhiều, ảnh hưởng lớn đến lực hút giữa hạt nhân và electron ngoài cùng. Đối với các nguyên tố trong một phân nhóm phụ tính khử giảm dần đó là vì theo chiều từ trên xuống, diện tích hạt nhân tăng nhiều nhưng bán kính nguyên tử tăng không đáng kể, dẫn đến tăng lực hút của hạt nhân đối với electron ở lớp ngoài cùng và do đó tính kim loại giảm.

1.32. Nguyên tố có $Z = 120$.

1.33. Nguyên tố $Z = 112$ cấu hình electron $6d^{10} 7s^2$, nguyên tố chuyển tiếp nhóm IIB
 Nguyên tố $Z = 118$ cấu hình electron $7s^2 7p^6$, nguyên tố khí hiếm, nhóm VIIIA, bền về mặt hoá học.

BÀI 2. LIÊN KẾT HOÁ HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ

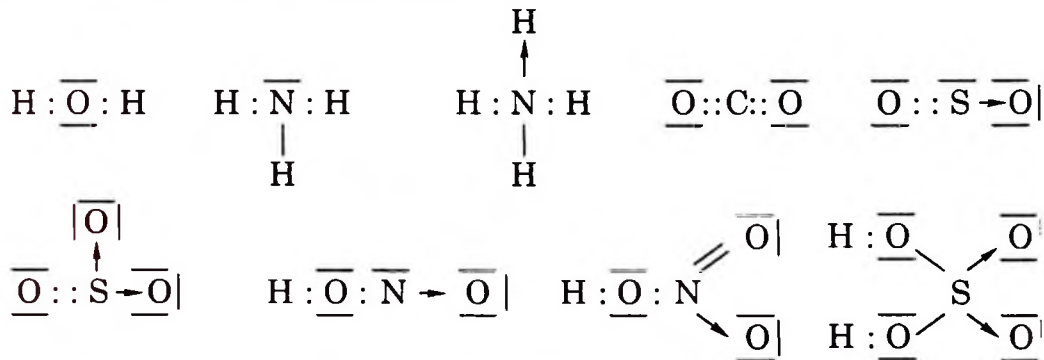
2.2.

$\Delta\chi > 2$ Liên kết ion

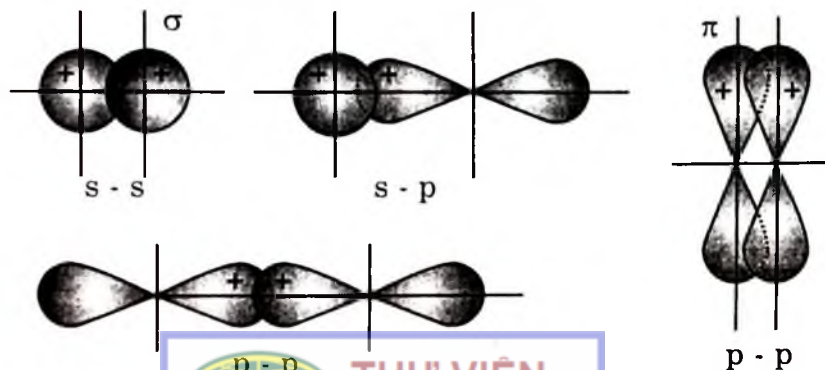
$\Delta\chi < 2$ Liên kết cộng hoá trị. Trong đó khi $\Delta\chi = 0$ liên kết cộng hoá trị không phân cực

$0 < \Delta\chi < 2$ liên kết hoá trị cộng phân cực.

2.3.



2.7. Liên kết hoá học tạo ra do sự xen phủ các AO theo trục nối hai nhân của nguyên tử được gọi là liên kết xích ma. Liên kết σ có thể hình thành do sự xen phủ các đám mây $s-s$, $s-p$ hay $p-p$ (hình 2.2).



Liên kết σ đạt được sự xen phủ lớn nhất vì vậy liên kết xích ma là liên kết bền.

– Liên kết hoá học tạo ra do sự xen phủ các AO ở hai bên của trục nối hai nhân nguyên tử được gọi là liên kết pi. Liên kết π có thể hình thành do sự xen phủ các đám mây $p-p$, $p-d$ hay $d-d$.

So với liên kết π thì liên kết σ bền hơn vì mức độ xen phủ lớn hơn và vùng xen phủ nằm trên trục nối hai nhân nguyên tử.

2.8. Lai hoá là sự tổ hợp các AO khác loại để tạo ra các AO hoàn toàn giống nhau về hình dạng, kích thích và năng lượng nhưng có hướng khác nhau.

Lai hoá sp

2 AO lai hoá (mây lai hoá) hướng theo 2 hướng trong không gian, trục của 2AO này tạo ra góc 180° . Ví dụ, sự lai hoá các AO trong nguyên tử Be.

Lai hoá sp^2

3 AO lai hoá hướng theo 3 đỉnh của một tam giác đều, trục của 3AO này tạo ra góc 120° . Ví dụ, sự lai hoá các AO trong nguyên tử B.

Lai hoá sp^3

4 AO lai hoá hướng theo 4 đỉnh của một tứ diện đều, trục của các AO này tạo ra góc $109^\circ 28'$. Ví dụ, sự lai hoá các AO trong nguyên tử C.

2.9.

+ Phân tử CO

Nguyên tử C không lai hoá. Giữa C và O có 1 liên kết σ (xen phủ $p_x - p_x$), 1 liên kết π (xen phủ $p_y - p_y$) và 1 liên kết π cho (p_z của nguyên tử O có một cặp electron cho một electron vào p_z của C còn trống).

+ Phân tử CO_2

Nguyên tử C lai hoá sp . Giữa C và O có 2 liên kết σ (xen phủ $L - p_x$) và một liên kết π không định cư (xen phủ $p_z - p_z - p_z$).

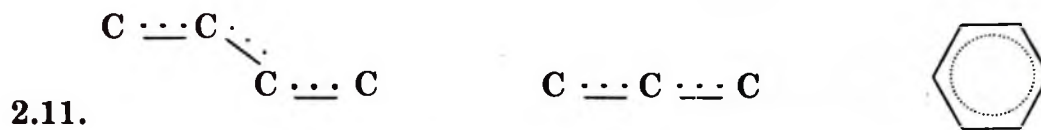
+ Phân tử SO_2

Nguyên tử S lai hoá sp^2 . Giữa S và O thứ nhất có 1 liên kết σ (xen phủ $L - p_x$) và 1 liên kết π (xen phủ $p_z - p_z$). Giữa S và O thứ hai (ở nguyên tử này các electron được dồn vào 2 AO p_x và p_z , để trống AO p_y) liên kết σ cho (xen phủ $L - p_y$).

+ Phân tử SO_3

Nguyên tử S lai hoá sp^2 . Giữa S và O thứ nhất có 1 liên kết σ (xen phủ $L - p_x$) và 1 liên kết π (xen phủ $p_z - p_z$). Giữa S và O thứ hai, ba (ở các nguyên tử này electron được dồn vào 2 AO p_x và p_z , để trống AO p_y) tạo 2 liên kết σ cho (xen phủ $L - p_y$).

2.10. Trong các phân tử này, các AO p thuần xen phủ với nhau tạo ra các liên kết π . Các electron được giải toả trên tất cả các nguyên tử C (liên kết π không định cư). Để biểu diễn liên kết này người ta dùng các dấu chấm



– Phân tử được coi như một hạt thống nhất, trong đó mỗi electron liên kết chuyển động trong một điện trường gây ra bởi các hạt nhân và các electron còn lại.

– Khi hai nguyên tử đi vào liên kết, tất cả các AO của chúng tổ hợp (xen phủ) với nhau tạo ra các orbital phân tử (MO). Như vậy trong phân tử trạng thái của electron được mô tả bằng các MO.

– Các electron trong phân tử được phân bố dần vào các MO tương tự như sự phân bố electron vào các AO.

Để tìm các MO người ta tổ hợp tuyến tính các AO (phương pháp LCAO).

Khi tổ hợp hai AO thu được hai MO (ký hiệu MO^{lk} và MO^*).

Với MO^{lk} xác suất có mặt electron tập trung ở vùng giữa hai hạt nhân nguyên tử, tạo ra lực hút giữa 2 nhân, liên kết được hình thành. Do đó được gọi là MO liên kết.

Ngược lại, với MO^* xác suất có mặt electron giữa hai hạt nhân bằng 0 dẫn đến lực đẩy, liên kết không tạo thành. Vì vậy MO này được gọi là MO phản liên kết.

2.12.

H_2^+	(1e)	σ^1	
H_2	(2e)	σ^2	
He_2^+	(3e)	σ^2	σ^{*1}
He_2	(4e)	σ^2	σ^{*2}

Phân tử He_2 có độ bội Đ = $\frac{1}{2}(2 - 2) = 0$ vì vậy không tồn tại.

2.13.

A_2	Cấu hình electron	Đ	Từ tính
O_2	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{1*} = \pi_y^{1*}$	2	Thuận từ
F_2	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{2*} = \pi_y^{2*}$	1	Nghịch từ
O_2^{2-}	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{2*} = \pi_y^{2*}$	1	Nghịch từ

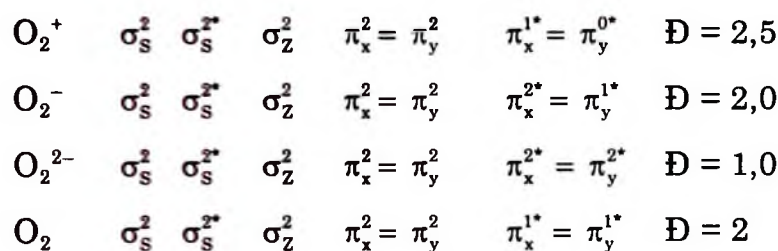
2.14.

A_2	Cấu hình electron	Đ	Từ tính
Li_2	$\sigma_S^2 \sigma_S^{2*}$	0	
Be_2	$\sigma_S^2 \sigma_S^{2*} \pi_x^1 = \pi_y^1$	1	Thuận từ
N_2	$\sigma_S^2 \sigma_S^{2*} \pi_x^2 = \pi_y^2 \sigma_Z^2$	3	Nghịch từ

2.15.

AB	Cấu hình electron	Đ	Từ tính
CN^-	$\sigma_S^2 \sigma_S^{2*} \pi_x^2 = \pi_y^2 \sigma_Z^2$	3	Nghịch từ
CO	$\sigma_S^2 \sigma_S^{2*} \pi_x^2 = \pi_y^2 \sigma_Z^2$	3	Nghịch từ
NO^+	$\sigma_S^2 \sigma_S^{2*} \pi_x^2 = \pi_y^2 \sigma_Z^2$	3	Nghịch từ
HF	$\sigma_{2S}^{2klk} \cdot \sigma^2 \cdot \pi_x^{2klk} = \pi_y^{2klk} \sigma^*$	1	Nghịch từ

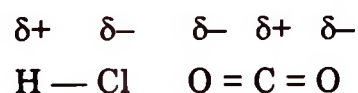
2.16.



O_2^+ có độ dài liên kết nhỏ nhất và năng lượng liên kết lớn nhất.

O_2^{2-} có độ dài liên kết lớn nhất và năng lượng liên kết nhỏ nhất.

2.17. Khi hai nguyên tử có sự khác nhau về độ điện âm liên kết với nhau sẽ tạo ra liên kết phân cực. Ví dụ: Liên kết H – Cl trong HCl, liên kết C – O trong CO_2 .



Một phân tử sẽ phân cực khi trong phân tử đó có liên kết phân cực và không triệt tiêu nhau, phân tử có cấu trúc bất đối xứng. Ví dụ: H_2O , SO_2 , $CHCl_3$.

CO_2 , SO_3 là các phân tử có cấu trúc đối xứng vì vậy không phân cực.

SO_2 , H_2O , $CHCl_3$ là các phân tử bất đối xứng vì vậy phân tử là phân cực.

2.18. CCl_4 là phân tử không phân cực. Do đó không tan trong nước là dung môi phân cực.

C_2H_5OH tạo ra liên kết hydro với các phân tử nước vì vậy có thể tan vô hạn trong nước.

2.19. Theo thuyết này sự hình thành phức được thực hiện nhờ tương tác cho nhận các cặp electron chưa chia sẻ của các phối tử và các orbital trống của ion tạo phức.

(Các ví dụ xem trong sách giáo khoa)



BÀI 3. NHIỆT ĐỘNG HỌC

3.1. Nội năng là một hàm trạng thái, nó phụ thuộc vào các thông số trạng thái như: khối lượng, nhiệt độ, áp suất (nếu là chất khí).

3.3.

Từ biểu thức của nguyên lý thứ nhất, nếu trong điều kiện đẳng tích hay đẳng áp ta có:

$$Q_V = \Delta U \text{ và } Q_P = \Delta H$$

mà U và H là những hàm trạng thái nên biến thiên của nó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối.

3.5.

Đối với những phân tử gồm 2 nguyên tử thì năng lượng liên kết giữa 2 nguyên tử bằng nhiệt nguyên tử hoá của phân tử.

3.6.

$$\begin{aligned}\Delta H_X &= \Sigma \Delta H_s^0 (\text{sp}) - \Sigma H_s^0 (\text{tg}) \\ \Delta H_{S(\text{Ca}(\text{OH})_2)}^0 &= \Delta H_X + \Delta H_{S\text{CaO}}^0 + \Delta H_{S\text{H}_2\text{O}}^0 \\ &= -15,26 - 151,8 - 68,3 = -235 \text{ kcal/mol}\end{aligned}$$

3.7.

$$\begin{aligned}\Delta H_{S(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}^0 &= 6 \Delta H_{S\text{CO}_2}^0 + 6 H_{S\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta H_X \\ &= -6.94,1 - 6.68,3 + 673 = -301,4 \text{ kcal/mol}\end{aligned}$$

3.8.

$$\begin{aligned}\Delta H_X &= \Sigma E (\text{tg}) - \Sigma E (\text{sp}) \\ \Delta H_X &= E_{\text{C}=\text{C}} + 4E_{\text{C}-\text{H}} + E_{\text{H}-\text{H}} - E_{\text{C}-\text{C}} - 6E_{\text{C}-\text{H}} \\ &= E_{\text{C}=\text{C}} + E_{\text{H}-\text{H}} - E_{\text{C}-\text{C}} - 2E_{\text{C}-\text{H}} \\ &= 147 + 104 - 83 - 2.98,8 = -29,6 \text{ kcal}\end{aligned}$$

3.9.

Entropy là một hàm trạng thái đặc trưng cho mức độ mất trật tự của hệ. Xu thế của các quá trình tự nhiên là diễn ra theo chiều tăng mức độ hỗn độn (từ trạng thái có xác suất nhỏ đến trạng thái có xác suất lớn) hay theo chiều tăng entropy của hệ $\Delta S > 0$

3.10.

Năng lượng tự do là một phần của enthalpy (dự trữ năng lượng toàn phần của hệ) mà phần đó trong quá trình biến đổi của hệ có thể sinh ra công có ích.

$$G = H - TS$$

Khi hệ biến đổi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = A'$

Các quá trình tự nhiên diễn biến theo chiều sinh công có ích ($A' < 0$). Từ đó tiêu chuẩn tự diễn biến của một quá trình hay phản ứng là $\Delta G < 0$.

3.12.

- a) $\Delta S < 0$ $\Delta H > 0$ \rightarrow $\Delta G > 0$ Không tự xảy ra.
 b) $\Delta S > 0$ $\Delta H > 0$ \rightarrow $\Delta G < 0$ Tự xảy ra.
 c) $\Delta S > 0$ $\Delta H > 0$ \rightarrow $\Delta G < 0$ khi $|\Delta H| < |T\Delta S|$ xảy ra ở T cao.
 d) $\Delta S < 0$ $\Delta H < 0$ \rightarrow $\Delta G < 0$ khi $|\Delta H| > |T\Delta S|$ xảy ra ở T thấp.

3.13.

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{pư}} &= -57,8 + 4,8 = -53 \text{ kcal.} \\ \Delta S_{\text{pư}} &= 7,6 + 45,1 - 49,1 - 24,5 = -20,09 \text{ cal/mol.K.} \\ \Delta G_{\text{pư}} &= -53 \cdot 10^3 - 298(-20,09) = -47013 \text{ cal/mol.} \\ \Delta G_{\text{pư}} < 0 &\text{ phản ứng xảy ra theo chiều từ trái sang phải}\end{aligned}$$

3.14.

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{pư}}^{300 \text{ K}} &= -94,1 - 2 \cdot 11,0 + 154,4 = 38,3 \text{ kcal} \\ \Delta G_{\text{pư}}^{300 \text{ K}} &= -94,4 - 2 \cdot 3,98 + 109,6 = 7,24 \text{ kcal/mol} \\ \text{Vậy ở } 300^{\circ}\text{K} &\text{ phản ứng xảy ra theo chiều từ phải sang trái.} \\ \Delta S_{\text{pư}}^{300 \text{ K}} &= (\Delta H_{\text{pư}}^{300 \text{ K}} - \Delta G_{\text{pư}}^{300 \text{ K}}) : T \\ &= (38,3 - 7,24) : 300 = 0,104 \text{ kcal/mol.K}\end{aligned}$$

Gọi nhiệt độ tại đó phản ứng xảy ra theo chiều từ trái sang phải là Tx. Khi đó:

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{pư}}^{\text{Tx}} &= \Delta H_{\text{pư}}^{\text{Tx}} - \text{Tx} \Delta S_{\text{pư}}^{\text{Tx}} < 0 \text{ Nếu coi: } \Delta H_{\text{pư}}^{\text{Tx}} \approx \Delta H_{\text{pư}}^{300 \text{ K}} \\ \Delta S_{\text{pư}}^{\text{Tx}} &\approx \Delta S_{\text{pư}}^{300 \text{ K}} \\ \text{Tx} > \Delta H_{\text{pư}}^{300 \text{ K}} : \Delta S_{\text{pư}}^{300 \text{ K}} &= 38,3 : 0,104 \approx 368^{\circ}\text{K.}\end{aligned}$$

3.15.

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{pư}}^0 &= \Sigma \Delta G_{\text{S}}^0 \text{ tg} - \Sigma \Delta G_{\text{S}}^0 \text{ sp} = -40,3 + 54,6 - 16,3 = -2,0 \text{ kcal/mol.} \\ \Delta S_{\text{pư}}^0 &= \Sigma S^0 \text{ sp} - \Sigma S^0 \text{ tg} = 54,5 - 45,1 - 52,5 = -43,1 \text{ cal/mol.} \\ \Delta H_{\text{pư}}^0 &= \Delta S_{\text{pư}}^0 + T \Delta S_{\text{pư}}^0 = -2,0 \cdot 10^3 - 298 \cdot 43,1 = -12846 \text{ cal.}\end{aligned}$$

Vậy phản ứng xảy ra theo chiều từ trái sang phải, toả nhiệt.

3.16.

Tính theo biến thiên enthalpy và entropy.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

ΔH^0 là hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở điều kiện tiêu chuẩn.

ΔS^0 là biến thiên entropy của phản ứng.

$$\Delta S^0 = \Sigma S_{\text{sp}}^0 - \Sigma S_{\text{tg}}^0$$

Tính theo biến thiên năng lượng tự do sinh của các chất ΔG_{S}^0

$$\Delta G_{\text{pư}}^0 = \Sigma \Delta G_{\text{S}}^0 (\text{sản phẩm}) - \Sigma \Delta G_{\text{S}}^0 (\text{tham gia})$$

Tính theo thế oxy hoá – khử tiêu chuẩn.

$$\Delta G^0 = -n F E^0$$

Tính theo hằng số cân bằng của phản ứng.

$$\Delta G^0 = -2,303RT \lg K$$

Tính toán dựa vào biến thiên năng lượng tự do của các phản ứng nối tiếp.

BÀI 4. ĐỘNG HOÁ HỌC

4.4.

Bậc phản ứng phản ánh sự phụ thuộc tổng quát của tốc độ phản ứng vào nồng độ chất phản ứng. Bậc phản ứng có thể có giá trị bằng 0, số nguyên hay phân số.

Phân tử số sử dụng khi nghiên cứu cơ chế của phản ứng, nó cho biết số tiểu phân (phân tử, nguyên tử hay ion) đồng thời tương tác với nhau trong một phản ứng cơ sở. Vì vậy phân tử số chỉ có thể là những số nguyên dương 1, 2, 3. Những phản ứng có phân tử số > 3 hầu như không gặp.

4.6.

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A_0]}{[A]} \quad [A] = \frac{[A_0]}{4}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A_0]}{4} = 173,28 \text{ min}$$

4.7.

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[A_0]}{4} = \frac{1}{2} \ln \frac{0,5}{0,25} = 0,347 \text{ s}^{-1}$$

$$\ln[A] = -k_1 t + \ln[A_0] \quad \text{khi } t = 3$$

$$\ln[A] = -0,347 + \ln 0,5 = -1,734$$

$$[A] = e^{-1,734} = 0,177 \text{ mM}$$

4.8.

$$k_{T_1} = \frac{0,693}{5000} = 1,39 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{T_2} = \frac{0,693}{1000} = 6,93 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Từ đó } E = 29604 \text{ cal/mol}$$

4.9.

$$v = k [H_2]^m [I_2]^n$$

Khi $[H_2]$ tăng 2 lần v tăng 2 lần $\rightarrow m = 1$

$[I_2]$ tăng 3 lần v tăng 3 lần $\rightarrow n = 1$

Vậy $v = k_2 [H_2][I_2]$ phản ứng bậc hai.

4.10.

$v = k_3 [NO]^2 [O_2]$ Gọi nồng độ đầu của NO và O_2 tương ứng là a và b ta có: $v_0 = k_3 a^2 \cdot b$. Khi:

- Tăng nồng độ O_2 lên 4 lần $v_1 = k_3 a^2 \cdot 4b = 4v_0$ tăng 4 lần

- Tăng nồng độ NO và O_2 lên 3 lần $v_2 = k_3 \cdot (3a)^2 \cdot 3b = 27v_0$ tăng 27 lần.

- Giảm nồng độ NO 2 lần $v_3 = k_3 \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^2 \cdot b = \frac{v_0}{4}$ giảm 4 lần.

4.12.

$$\frac{k_{T+n10}}{k_T} = \gamma^n \quad \frac{k_{T+4.10}}{k_T} = (3,1)^4 = 92,4$$

4.13

$$\gamma = 3$$

$$3^n = \frac{k_{T+n10}}{k_T} = 243 \quad \rightarrow n = 5 \rightarrow \text{tăng thêm } 50^\circ$$

4.14.

Vì tốc độ tỷ lệ nghịch với thời gian, ta có:

$$= \frac{k_{T+3.10}}{k_0} = \frac{t_0}{t_{30}} = \frac{1024}{t_{30}} = \gamma^3 = 2^3 \rightarrow t_{30} = 128 \text{ ngày}$$

4.16.

$$E = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{1,98.293.323}{323 - 293} \ln \frac{4.10^{-1}}{3.10^{-2}} = 16162 \text{ cal/mol}$$

$$A = \ln k + \frac{E}{RT} = \ln 4.10^{-1} + \frac{16162}{1,98.323} = 23,9$$

$$\ln k = \frac{-16162}{RT} + 23,9$$

4.17.

$$\ln = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_1T_2} = \frac{30000(303 - 293)}{1,98.303.293} \rightarrow \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = 5,51$$

4.18.

$$\frac{k_{20}}{k_{10}} = \frac{t_{10}}{t_{30}} = \frac{95}{60}$$

$$E = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{1,98.283.293}{293 - 283} \ln = 7486,5 \text{ cal/mol}$$

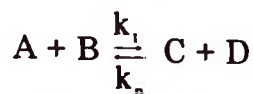
4.22.

- Chiều thuận; Không chuyển dịch.
- Chiều nghịch; Chiều thuận.
- Chiều nghịch; Chiều thuận.
- Không chuyển dịch; Không chuyển dịch.
- Chiều thuận; Chiều thuận

4.23.

– Phản ứng thuận nghịch.

Gồm hai phản ứng thành phần: Phản ứng thuận và phản ứng nghịch.

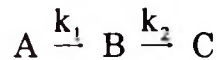


Khi tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch $v_1 = v_n$ người ta nói phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng.

Ở trạng thái cân bằng nồng độ các chất không thay đổi hay $\frac{d[B]}{dt} = 0$

– Phản ứng nối tiếp.

Phản ứng diễn ra theo những giai đoạn nối tiếp.



Khi tốc độ tạo ra B bằng tốc độ phân huỷ nó $v_1 = v_2$ người ta nói phản ứng đạt tới trạng thái dừng.

Ở trạng thái dừng nồng độ chất trung gian không bị thay đổi hay $\frac{d[B]}{dt} = 0$

BÀI 5. ĐẠI CƯƠNG VỀ DUNG DỊCH

5.5.

Áp suất hơi bão hoà là áp suất tạo ra trên mặt thoáng khi quá trình bay hơi đạt tới trạng thái cân bằng.

Ở cùng một nhiệt độ áp suất hơi hay áp suất hơi bão hoà của dung dịch luôn luôn nhỏ hơn áp suất của dung môi nguyên chất. Điều này dẫn đến:

Dung dịch có nhiệt độ sôi cao hơn nhiệt độ sôi của dung môi.

Dung dịch có nhiệt độ đông đặc thấp hơn nhiệt độ đông đặc của dung môi

5.7.

$$C = \frac{5}{180}$$

$$\pi = R.C.T = 0,082 \cdot \frac{5}{180} \cdot 298 = 1,22 \text{ atm.}$$

5.8.

$$C = \frac{\pi}{RT} = \frac{7,5}{0,082 \cdot 310} = 0,295 \text{ M}$$

5.9.

$$C = \frac{0,184}{M_B} \cdot \frac{1000}{100}$$

$$\pi = R.C.T = 0,082 \cdot \frac{0,184}{M_A} \cdot \frac{1000}{100} \cdot 303 = \frac{560}{760}. \text{ Từ đó } M_A \approx 62 \text{ g.}$$

5.10.

$$C = \frac{0,4}{M}$$
$$\pi = 0,082 \frac{0,4}{M} 300 = 3,74.1,32.10^{-3}M = 1993,2g$$

5.11.

$$C = \frac{3}{M_B} \frac{1000}{250}$$
$$\pi = RCT = 0,082 \frac{3}{M_B} \frac{1000}{250} 285 = 0,82. \text{ Từ đó } M_B = 342 g$$

5.12.

$$m = \frac{9}{180} \frac{1000}{100}$$
$$\Delta T_s = k_s m = 0,52. \frac{9}{180} \frac{1000}{100} = 0,26. \text{ Từ đó } T_s = 100,26 \text{ }^\circ\text{C}.$$
$$\Delta T_d = k_d m = 1,86. \frac{9}{180} \frac{1000}{100} = 0,94. \text{ Từ đó } T_d = -0,94 \text{ }^\circ\text{C}.$$

5.13.

$$\frac{\Delta T_d}{\Delta T_s} = \frac{k_d}{k_s} \frac{2,47}{\Delta T_s} = \frac{1,86}{0,56} \text{ từ đó } \Delta T_s = 0,744 \text{ }^\circ$$

5.14.

Gọi số gam glucose cần phải lấy là a

$$m = \frac{a}{180} \frac{1000}{150}$$
$$\Delta T_d = k_d m = 1,86. \frac{a}{180} \frac{1000}{150} = 0,75 \text{ }^\circ. \text{ Từ đó } a = 10,89g.$$
$$\frac{\Delta T_d}{\Delta T_s} = \frac{1,86}{0,56} = \text{biết } \Delta T_d = 0,75 \text{ }^\circ \text{ từ đó } \Delta T_s = 0,226 \text{ }^\circ$$

Vậy dung dịch sẽ sôi ở nhiệt độ 100,226 °C

5.15.

$$\Delta T_d = 0 - (-0,279) = 0,279 \text{ }^\circ$$
$$\Delta T_d = 1,86 \frac{1,38}{M_c} = 0,279. \text{ Từ đó } M_c = 92g$$

5.16.

$$\Delta T_d = 5,478 - 5,232 = 0,246 \text{ }^\circ$$
$$\Delta T_d = 4,9 \frac{2,44}{M} \frac{1000}{100} = 0,246. \text{ Từ đó } M = 243 g \approx 2M_{\text{benzoic}}$$

Vậy: Dạng tụ hợp 2 phân tử.



5.17.

$$\Delta T_d = 0,744^\circ$$

$$\Delta T_d = 4,9 \frac{2,44}{M} \frac{1000}{20} = 0,744. \text{ Từ đó } M = 170g$$

Công thức phân tử của hợp chất $C_8H_8O_4$.

BÀI 6. DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN LY

6.1.

$$[H^+] = 10^{-2} \quad pH = -\lg 10^{-2} = 2$$

$$[H^+] = 10^{-7} \quad pH = -\lg 10^{-7} = 7$$

$$[H^+] = 10^{-9} \quad pH = -\lg 10^{-9} = 9$$

$$[H^+] = 3,1 \cdot 10^{-2} \quad pH = -\lg 3,1 \cdot 10^{-2} = -\lg 3,1 - \lg 10^{-2} = 1,5$$

$$[H^+] = 9 \cdot 10^{-8} \quad pH = -\lg 9 \cdot 10^{-8} = -\lg 9 - \lg 10^{-8} = 7,05$$

6.2.

$$H_2SO_4 \text{ 0,05 M} \quad pH = -\lg 2 \cdot 0,05 = 1$$

$$HCl \text{ 0,001 M} \quad pH = -\lg 10^{-3} = 3$$

$$NaOH \text{ 0,01 M} \quad pOH = -\lg 10^{-2} = 2 \quad pH = 14 - 2 = 12$$

$$Ca(OH)_2 \text{ 0,02 M} \quad pOH = -\lg 2 \cdot 0,02 = -\lg 4 \cdot 10^{-2} = 1,4 \quad pH = 12,6$$

6.3.

Để so sánh độ mạnh của acid hay base người ta dùng đại lượng K_A , K_B hoặc pK_A , pK_B . Giá trị K càng lớn hoặc pK càng nhỏ thì acid (hay base) càng mạnh.

acid	base liên hợp	base	acid liên hợp
NH_4Cl	NH_3	NH_3	NH_4^+
$NaHCO_3$	CO_3^{2-}	$NaHCO_3$	H_2CO_3
H_2O	OH^-	CH_3COONa	CH_3COOH
$C_6H_5NH_3Cl$	$C_6H_5NH_2$	H_2O	H_3O^+
H_2N-CH_2-COOH	$H_2N-CH_2-COO^-$	H_2N-CH_2-COOH	NH_3-CH_2-COOH
		$NaNO_2$	HNO_2

Na_2SO_4 Không phải acid hay base.

$NaHCO_3$, H_2O , H_2N-CH_2-COOH lưỡng tính (vừa là acid vừa là base)

6.4.

Theo công thức: $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$

- $\text{CH}_3\text{COOH } 0,02\text{M } \alpha = 3,05 \cdot 10^{-2}$
- $\text{CH}_3\text{COOH } 0,2\text{M } \alpha = 9,6 \cdot 10^{-3} \approx 10^{-2}$ nồng độ tăng thì α giảm
- $\text{CH}_3\text{COOH } 0,02\text{M} + \text{CH}_3\text{COONa } 0,02\text{M}$



Nồng độ đầu: 0,02 0,02

Nồng độ cân bằng: 0,02 - x 0,02 + x x

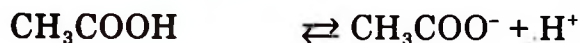
$$K_a = \frac{x(0,02 + x)}{0,02 - x} \quad \text{Nếu } x \ll 0,02$$

Ta có: $x = K_a$

$$\alpha = \frac{x}{0,02} = \frac{1,85 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-2}} = 9,25 \cdot 10^{-4}$$

Nhận xét: So với dung dịch $\text{CH}_3\text{COOH } 0,02\text{M}$ độ điện ly giảm 30 lần

- $\text{CH}_3\text{COOH } 0,02\text{M} + \text{CH}_3\text{COONa } 0,2\text{M}$



Nồng độ đầu: 0,02 0,2

Nồng độ cân bằng: 0,02 - x 0,2 + x x

$$K_a = \frac{x(0,02 + x)}{0,02 - x} \quad \text{Nếu } x \ll 0,02$$

Ta có: $x = \frac{K_a}{10}$

$$\alpha = \frac{x}{0,02} = \frac{1,85 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-2}} = 9,25 \cdot 10^{-5}$$

Nhận xét: So với dung dịch $\text{CH}_3\text{COOH } 0,02\text{M} + \text{NaCH}_3\text{COO } 0,02\text{M}$ độ điện ly giảm 10 lần.

6.5.

Sự điện ly của acid yếu trong dung dịch thực chất là phản ứng của nó với H_2O để tạo ra H_3O^+ theo phương trình:



$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \lg C_a)$$

- $\text{CH}_3\text{COOH} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (4,76 - \lg 10^{-2}) = 3,38$

- $\text{HCOOH} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (3,76 - \lg 10^{-2}) = 2,88$

- $\text{HNO}_2 \quad \text{pH} = \frac{1}{2} (3,35 - \lg 10^{-2}) = 2,68$



- HCN $\text{pH} = \frac{1}{2}(4,76 - \lg 10^{-2}) = 5,66$
- NaH_2PO_4 $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}'_{\text{H}_3\text{PO}_4} + \text{pK}''_{\text{H}_3\text{PO}_4})$
 $= 1/2(2,13 + 7,21) = 4,67$

6.6.

Sự điện ly của base yếu trong dung dịch thực chất là phản ứng của nó với H_2O để tạo ra OH^- theo phương trình:



$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{pK}_b - \lg C_b)$$

- NH_3 $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(4,76 - \lg 10^{-2}) = 10,62$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(3,25 - \lg 10^{-2}) = 11,38$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(9,42 - \lg 10^{-2}) = 8,29$
- NH_2OH . $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(7,97 - \lg 10^{-2}) = 9,02$

6.7.

Trong dung dịch đệm có mặt đồng thời hai dạng acid và base của một cặp acid– base liên hợp.

a) Dung dịch đệm phosphat $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$.

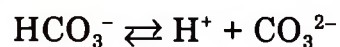
Trong dung dịch đệm này luôn luôn tồn tại cân bằng:



Vì vậy khi thêm vào dung dịch đệm H^+ cân bằng trên sẽ chuyển dịch theo chiều nghịch tạo ra axit điện ly yếu H_2PO_4^- . Ngược lại khi thêm base (OH^-) hay pha loãng, nồng độ H^+ bị giảm xuống thì đồng thời cân bằng sẽ chuyển theo chiều thuận để tạo thêm H^+ và do đó pH không bị thay đổi.

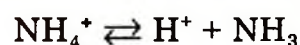
b) Dung dịch đệm carbonat $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$.

Trong dung dịch đệm này luôn luôn tồn tại cân bằng:



c) dung dịch đệm amoni $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$

Trong dung dịch đệm này luôn luôn tồn tại cân bằng:



Giải thích tương tự như đối với đệm phosphat.

6.8.

Công thức tổng quát tính pH của dung dịch đệm:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{base liên hợp}]}{[\text{acid liên hợp}]}$$

a) $\text{pH} = 10,2 + \lg \frac{0,025 \cdot 0,2}{0,1 \times 0,1} = 9,9$

b) $\text{pH} = 7,21 + \lg 1 = 7,21$



Số mol ban đầu: 0,05.0,16 0,22.0,4

$8 \cdot 10^{-3}$ $88 \cdot 10^{-3}$

Số mol sau phản ứng: $80 \cdot 10^{-3}$ $8 \cdot 10^{-3}$

$$\text{pH} = 4,76 + \lg \frac{8 \cdot 10^{-3}}{80 \cdot 10^{-3}} = 3,76$$

6.9.

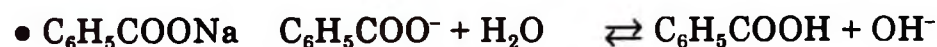
Sự thủy phân của muối là phản ứng giữa các ion của muối với nước tạo ra acid yếu, base yếu hoặc cả acid yếu và base yếu. Về thực chất sự thủy phân là phản ứng điện ly trong nước của acid hay base theo Bronsted.

pH của dung dịch muối phụ thuộc vào bản chất của muối và nồng độ của muối (trừ trường hợp muối tạo bởi acid yếu và base yếu).



$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \lg C_a)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (10,75 - \lg 10^{-2}) = 6,38$$

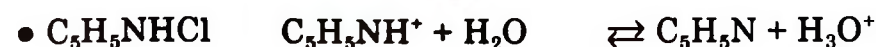


$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{pK}_b - \lg C_b)$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (9,81 - \lg 10^{-2}) = 8,1$$



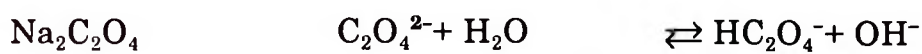
$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (10,65 - \lg 10^{-2}) = 7,68$$



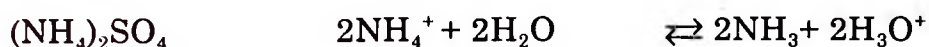
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \lg C_a)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (5,23 - \lg 10^{-2}) = 3,61$$





$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(9,73 - \lg 10^{-2}) = 8,14$$



$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \lg \text{Ca})$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(9,26 - \lg 2 \cdot 10^{-2}) = 5,48$$



$$\text{pH} = \frac{1}{2}(14 + \text{pK}_a - \text{pK}_b)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(14 + 3,74 - 4,74) = 6,5$$



$$\text{pH} = \frac{1}{2}(14 + 3,25 - 3,25) = 7,0$$



$$\text{pH} = \frac{1}{2}(14 + 9,31 - 4,74) = 9,29$$

6.10.

a) Đây là dung dịch base yếu:

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(9,42 - \lg 10^{-2}) = 8,29$$



Số mol ban đầu: $0,1.0,01 = 10^{-3}$ $0,05.0,01 = 5 \cdot 10^{-4}$

Số mol sau phản ứng: $5 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-4}$

Đây là một dung dịch đệm:

$$\text{pH} = 4,58 + \lg \frac{5 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-4}} = 4,58$$

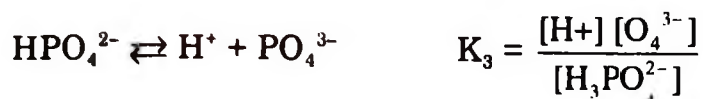
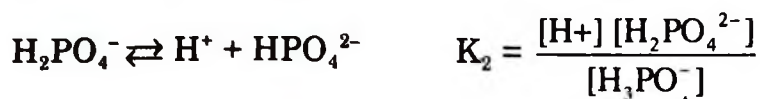
c) Nồng độ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ trong cốc lúc này là $\frac{0,01}{2} = 5 \cdot 10^{-3}$

Đây là dung dịch acid yếu:

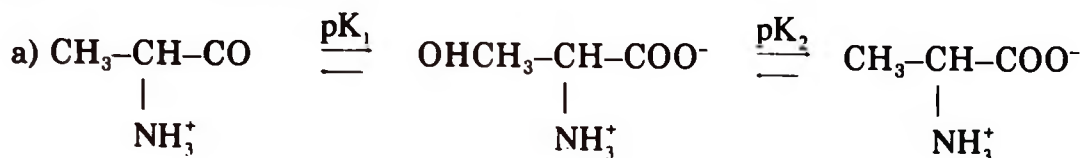
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(4,58 - \lg 5 \cdot 10^{-3}) = 3,44$$

6.11.

Ví dụ:

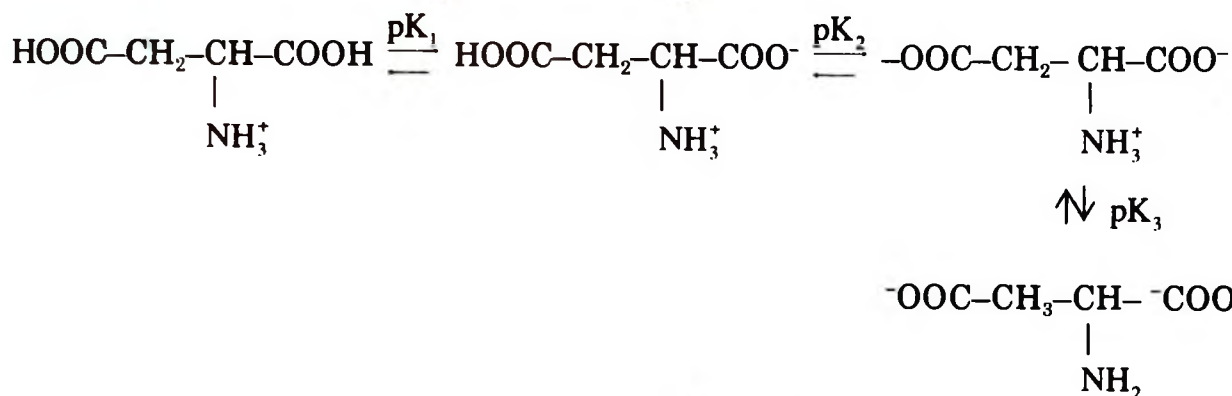


6.12.



dạng đẳng điện

$$\text{pHi} = \frac{1}{2} (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) = \frac{1}{2} (2,35 + 9,69) = 6,02$$



$$\text{pHi} = \frac{1}{2} (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) = \frac{1}{2} (2,09 + 3,86) = 2,975$$

Tương tự đối với Tyrosin

$$\text{pHi} = \frac{1}{2} (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) = \frac{1}{2} (2,20 + 9,11) = 5,65$$

và lysin

$$\text{pHi} = \frac{1}{2} (\text{pK}_2 + \text{pK}_3) = \frac{1}{2} (8,95 + 10,53) = 9,74$$

b) Khi $\text{pH} < \text{pHi}$, tồn tại ở dạng cation

$\text{pH} > \text{pHi}$, tồn tại ở dạng anion

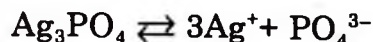
$\text{pH} = \text{pHi}$, tồn tại ở dạng đẳng điện

6.14.

$$S = \sqrt{T_{\text{BaCO}_3}} = \sqrt{5,1 \cdot 10^{-9}} = 7,14 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

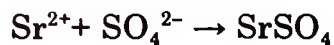


6.15.



$$T = (3S)^3 \cdot S = 27S^4 = 27 (1,6 \cdot 10^{-5})^4 = 1,77 \cdot 10^{-18}$$

6.16.



$$[\text{Sr}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-4} \quad [\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-7} > T \text{ Vậy không tạo kết tủa.}$$

6.17.



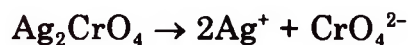
a) $[\text{Pb}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \quad [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = 1,25 \cdot 10^{-7} > T \text{ Vậy kết tủa được tạo ra.}$$

b) $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-3}$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3} \quad [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = 10^{-9} < T \text{ Vậy không tạo ra kết tủa.}$$

6.18.



$$T = (0,1+2S)^2 \cdot S \quad \text{Nếu } S \ll 0,1$$

$$\text{Ta có: } S = \frac{T}{10^{-2}} = \frac{9 \cdot 10^{-12}}{10^{-2}} = 9 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

6.19.

Độ tan trong nước



$$S = \sqrt{T} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ M}$$

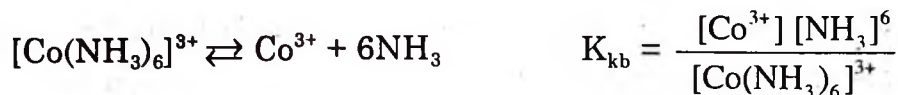
Độ tan trong H_2SO_4



$$T = (0,1 + 2S') \cdot S' \quad \text{Nếu } S', \ll 0,1$$

$$\text{Ta có: } S' = \frac{T}{0,1} = \frac{10^{-10}}{10^{-1}} = 10^{-9} \text{ M}$$

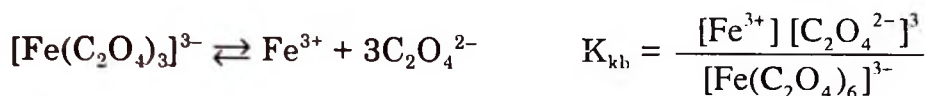
Nhận xét: Độ tan của BaSO_4 trong dung dịch có ion chung giảm đi so với độ tan trong nước là $(S/S') 10^4$ lần.

6.20.

Số oxy hoá: +3; Số phối trí: 6.



Số oxy hoá: +3; Số phối trí: 6.



Số oxy hoá: +3; Số phối trí: 6.



Số oxy hoá: +3; Số phối trí: 4.

6.21.

Điểm tương đương là điểm mà dung dịch chuẩn và dung dịch cần chuẩn độ phản ứng vừa đủ với nhau.

Các chất chỉ thị trong phương pháp phân tích thể tích thường là những chất có màu sắc thay đổi tại điểm tương đương hoặc gần điểm tương đương. Vì vậy nó cho biết thời điểm kết thúc chuẩn độ.

6.22.

a) Phương pháp dựa trên phản ứng trung hoà: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ để xác định nồng độ dung dịch acid hay base.

b) Đường cong chuẩn độ trong phương pháp trung hoà là đường biểu diễn sự biến đổi pH trong quá trình chuẩn độ.

Đường cong chuẩn độ nói chung có dạng chữ S. Trên các đường cong này đều có những bước nhảy pH. (xem phần lý thuyết)

Chỉ thị được lựa chọn theo nguyên tắc: *Chất chỉ thị phải có khoảng chuyển màu nằm trong bước nhảy pH.*

– Khi chuẩn một acid mạnh bằng một base mạnh bước nhảy pH từ 4 – 10. Vì vậy có thể chọn methyl đỏ (4,4 – 6,2) hay phenolphtalein (8 – 10).

– Khi chuẩn một acid yếu bằng một base mạnh, bước nhảy pH từ 8 – 10. Vì vậy chỉ có thể dùng phenolphtalein.

– Khi chuẩn một base yếu bằng acid mạnh, bước nhảy pH từ 6 – 4. Vì vậy chỉ có thể dùng được methyl đỏ.

6.23.

Phương pháp dựa vào tính oxy hoá mạnh của ion MnO_4^- trong môi trường acid



để chuẩn nhiều chất khử khác nhau như: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; Fe^{2+} ; H_2O_2 ,...

Để chuẩn dung dịch chứa ion Ca^{2+} người ta chuyển toàn bộ ion này thành kết tủa CaC_2O_4 , hoà tan tủa trong H_2SO_4 rồi chuẩn $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ tạo thành bằng KMnO_4 .

6.24.

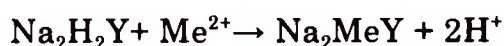
Gọi nồng độ đương lượng của Ca^{2+} và Mg^{2+} trong mẫu nước là N ta có:

$$0,05 \cdot N = 0,0036 \cdot 0,02 \text{ từ đó } N = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ đlg/l}$$

Vậy độ cứng là 1,44 mili đương lượng gam/lít

6.25.

Phương pháp dựa trên phản ứng tạo phức giữa ion kim loại với những chất complexon (ví dụ complexon III $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) để xác định nồng độ của ion kim loại.



Chất chỉ thị thường dùng là Eriochrom T đen chất này cũng tạo phức được với các ion kim loại nhưng có đặc điểm là dạng phức và dạng tự do có màu khác nhau.



xanh biển hồng tím

Phức ErioC—Me không bền bằng phức giữa complexon với ion kim loại.

BÀI 7. DUNG DỊCH KEO

7.2.

Màng thẩm tích là màng chỉ cho các phân tử và ion đi qua còn các tiểu phân keo bị giữ lại.

Màng thẩm thấu là màng chỉ cho các phân tử dung môi đi qua còn phân tử hoặc ion của chất tan bị giữ lại.

7.3.

Cân bằng Donnan được thiết lập khi có một màng thẩm tích ngăn cách một dung dịch điện ly keo (dung dịch I) có nồng độ a và một dung dịch điện ly phân tử nhỏ (dung dịch II) có nồng độ b và có ion chung.

– Khi $a \gg b$ chất điện ly ở dung dịch I không bị chuyển qua màng vào dung dịch II.

– Khi $a = b$ chất điện ly ở dung dịch II chuyển $\frac{1}{3}$ qua màng vào dung dịch I.

Khi $a \ll b$ chất điện ly ở dung dịch II chuyển $\frac{1}{2}$ qua màng vào dung dịch I.

Màng của các tế bào là những màng thấm tích, dung dịch trong tế bào là dung dịch điện ly keo. Nhờ cân bằng Donnal trong tế bào luôn duy trì được một nồng độ ion điện ly nhất định đảm bảo cho hoạt động bình thường.

7.6.

Các tia tím ($\lambda \approx 450$ nm) trong ánh sáng mặt trời bị tán xạ (ví dụ do các hạt bụi trong không khí) mạnh hơn các tia đỏ ($\lambda \approx 750$ nm). Do đó cường độ ánh sáng đỏ trực tiếp đến mắt ta sẽ lớn hơn cường độ ánh sáng tím, nhìn mặt trời thấy đỏ hơn.

7.7.

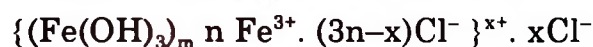
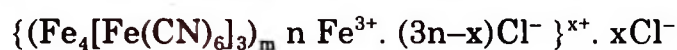
Đôi với kính hiển vi, ánh sáng được chiếu qua vật, hệ thống quang học rồi đến mắt người quan sát.

Trong kính siêu vi, ánh sáng được chiếu ở phía bên. Nếu vật là một dung dịch keo thì mắt sẽ nhận được ánh sáng tán xạ từ các hạt keo, trên nền đen thấy xuất hiện những chấm sáng lấp lánh.

7.8.

Dấu điện tích của hạt keo sơ dịch được quyết định bởi ion nằm trong lớp hấp phụ ưu tiên.

7.9.



7.10.

Điện tích trên hạt keo protein do các nhóm chức carboxyl – COOH và amin – NH₂ ở mạch nhánh của chuỗi polypeptid của protein tạo nên.

Dấu điện tích được quyết định bởi tương quan pH của môi trường và pHi.

Khi pH môi trường < pHi hạt keo mang điện tích dương

Khi pH môi trường = pHi hạt keo trung hoà điện.

Khi pH môi trường > pHi hạt keo mang điện tích âm.

7.11.

Vì pH môi trường > pHi hạt keo gelatin mang điện tích âm nên trong điện trường nó di chuyển về điện cực dương.

7.12.

Với các amin acid hoặc các hạt keo có pHi khác nhau thì trong một môi trường có pH xác định chúng sẽ mang những điện tích khác nhau (có thể khác về dấu hoặc giá trị điện tích). Do đó trong điện trường chúng sẽ di chuyển với những tốc độ khác nhau về các điện cực. Đó là cơ sở của phương pháp điện di để phân tách chúng.

7.13.

- Các hạt keo tích điện cùng dấu.
- Chuyển động Brown (chuyển động của các tiểu phân keo dưới tác động không bị triệt tiêu của các phân tử dung môi).
- Đối với keo thân dịch thì chúng còn được bao quanh bởi lớp vỏ solvat (hoặc hydrat).

7.15.

Ở cửa sông các hạt keo phù sa dưới tác dụng của muối trong nước biển bị trung hoà điện tích và đông tụ thành các bãi phù sa.

BÀI 8. ĐIỆN HOÁ HỌC

8.2.

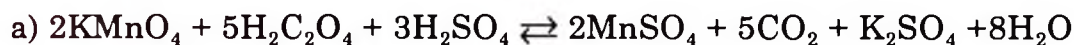
Dạng oxy hoá là dạng có số oxy hoá dương hơn và được viết trước. Dạng khử có số oxy hoá nhỏ hơn và được viết sau. Ví dụ:



8.3.

a) Nghịch; b) Thuận; c) Nghịch; d) Nghịch; e) Thuận; f) Thuận.

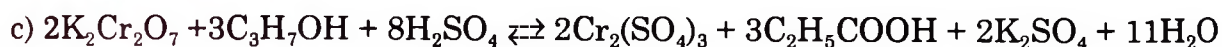
8.4.



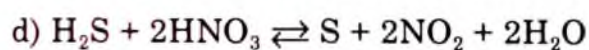
$$E = \frac{M}{5} \quad E = \frac{M}{2}$$



$$E = \frac{M}{2} \quad E = \frac{M}{1}$$



$$E = \frac{M}{6} \quad E = \frac{M}{4}$$



$$E = \frac{M}{2} \quad E = \frac{M}{1}$$

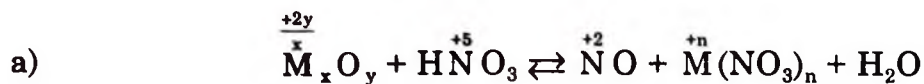


$$E = \frac{M}{5} \quad E = \frac{M}{2}$$

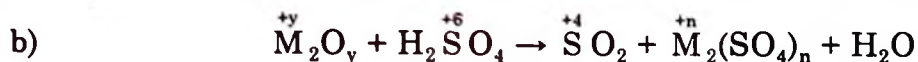


$$E = \frac{M}{1} \quad E = \frac{M}{2}$$

8.5.



$$3 \left| \begin{array}{l} \overset{2y}{x} \overset{x}{M} - (n-2y)e \rightarrow x \overset{+n}{M} \\ (nx-2y) \overset{+5}{N} + 3e \rightarrow \overset{+2}{N} \end{array} \right.$$



$$1 \left| \begin{array}{l} 2 \overset{+y}{M} - 2(n-y)e \rightarrow 2 \overset{+n}{M} \\ (n-y) \overset{+6}{S} + 2e \rightarrow \overset{+4}{S} \end{array} \right.$$



8.7.

Công thức Nernst

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Kh}]}$$

Nếu thay các giá trị của F, R, lấy nhiệt độ $T = 25 + 273 = 298^\circ\text{K}$ và chuyển ln thành lg thì phương trình Nernst có dạng:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Kh}]}$$

• **Điện cực hydro:** (Pt) $\text{H}_2 / 2\text{H}^+$

Trên điện cực xảy ra phản ứng:



$$\varepsilon_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varepsilon^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + \lg[\text{H}^+]^2$$

Người ta quy ước: $\varepsilon^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$ do đó:

$$\varepsilon_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg[\text{H}^+] = -0,059\text{pH}.$$

• **Điện cực khí Clo.** (Pt) $\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-$

Trên điện cực xảy ra phản ứng:

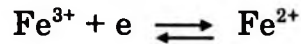


$$\varepsilon_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = \varepsilon^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2}$$



$$\varepsilon_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = \varepsilon_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - 0,059 \lg[\text{Cl}^-]$$

• **Điện cực oxy hoá khử của sắt:** (Pt)/ Fe^{3+} , Fe



$$\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

• **Điện cực quinhydron** (Pt) / $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$

Trên điện cực xảy ra phản ứng:



Thế điện cực:

$$\varepsilon_{\text{quin}} = \varepsilon_{\text{quin}}^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}$$

Vì $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2] = [\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]$

Ta có: $\varepsilon_{\text{quin}} = \varepsilon_{\text{quin}}^0 + 0,059 \lg [\text{H}^+]$

• **Điện cực calomen:** Hg/ Hg_2Cl_2 , Cl^-

Trên điện cực xảy ra phản ứng:



Thế của điện cực Hg được tính theo công thức:

$$\varepsilon_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = \varepsilon_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Hg}_2^{2+}]$$

Ta lại có $[\text{Hg}_2^{2+}] = + \frac{T_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2}$

Thay nồng độ này vào công thức trên. Sau khi rút gọn ta được công thức thế điện cực của điện cực calomel:

$$\varepsilon_{\text{cal}} = \varepsilon_{\text{cal}}^0 - 0,059 \lg [\text{Cl}^-]$$

Nếu nồng độ Cl^- trong điện cực cố định thì ε_{cal} không đổi.

• **Điện cực thủy tinh**

$$\varepsilon_{\text{tt}} = \varepsilon_{\text{tt}}^0 + 0,059 \lg[\text{H}^+] = \varepsilon_{\text{tt}}^0 - 0,059 \text{pH}$$

Trong đó $\varepsilon_{\text{tt}}^0$ là một hằng số đối với mỗi điện cực.

8.8.

$$\text{a) } E = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = 0,34 - (-0,13) = 0,47\text{V}$$

$$\text{b) } E = \varepsilon_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 - \varepsilon_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Ni}^{2+}]^3}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$= -0,25 - (-0,74) + \frac{0,059}{6} \lg 4 \cdot 10^{-4} = 0,46\text{V}$$

$$c) E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Cu^{2+}]_2}{[Cu^{2+}]_1} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,05}{0,005} = 0,28V$$

$$d) E = \varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - \varepsilon_{Cr^{3+}/Cr}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Fe^{3+}][Cr^{2+}]}{[Fe^{2+}][Cr^{3+}]} = 0,77 - (-0,41) = 1,18 V$$

$$e) E = \varepsilon_{Cl_2/2Cl^-}^0 - \varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Cl_2][Fe^{2+}]}{[Cl^-]^2[Fe^{3+}]} = 1,36 - 0,77 = 0,59 V$$

$$f) E = \varepsilon_{Cr_2/Cr^{3+}}^0 - \varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{3} \lg \frac{[Cr^{3+}][Fe^{2+}]^3}{[Cr^{3+}]^2[Fe^{3+}]^3}$$

8.11.

- Cu / Cu²⁺ // Ag⁺ / Ag
- (Pt) Cl₂ / Cl⁻ // Fe³⁺, Fe²⁺ / (Pt)
- (Pt) H₂ / H⁺ // Cl⁻ / Cl₂ (Pt)
- Zn / Zn²⁺ // Fe³⁺, Fe²⁺ / (Pt)
- (Pt) / Cr³⁺, Cr²⁺ // Ag⁺ / Ag
- Pb / H₂SO₄ / PbO₂

8.12.

Nguyên tắc: Thiết lập một nguyên tố ganvanic gồm một điện cực có thể phụ thuộc vào pH và một điện cực chuẩn. Đo sức điện động của nguyên tố và rút ra pH.

• Đo pH bằng cặp điện cực hydro-calomel

Thiết lập nguyên tố ganvanic:

– (Pt) H₂ / H⁺ // KCl, Hg₂Cl₂ / Hg +

Sức điện động đo được của nguyên tố này:

$$E = \varepsilon_{Cal} - \varepsilon_{H_2/H^+}$$

$$= \varepsilon_{Cal} + 0,059 \text{ pH}$$

Từ đó

$$\text{pH} = \frac{E - \varepsilon_{Cal}}{0,059}$$

• Đo pH bằng cặp điện cực thủy tinh – calomen

Lập nguyên tố ganvanic: Sức điện động của nguyên tố:

$$E = \varepsilon_{Cal} - \varepsilon_{H^+/H_2}$$

$$= \varepsilon_{Cal} - \varepsilon_{H^+/H_2}^0 + 0,059 \text{ pH}$$

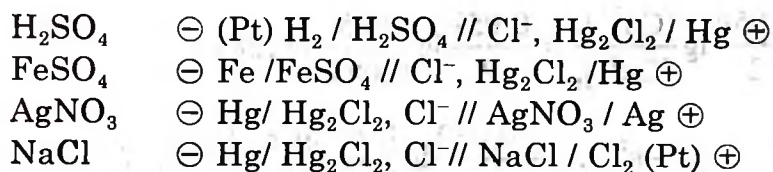
Từ đó

$$\text{pH} = \frac{E - \varepsilon_{Cal} + \varepsilon_{H^+/H_2}^0}{0,059}$$

8.13.

Nguyên tắc: Thiết lập nguyên tố ganvanic gồm một điện cực chuẩn (ví dụ điện cực calomel) và một điện cực có thể phụ thuộc vào nồng độ ion cần chuẩn. Sau đó đo sức điện động của nguyên tố và từ đó tính nồng độ ion.





8.14.

$$\text{a) } \text{pH} = \frac{E - \varepsilon_{\text{Cal}}}{0,059} = \frac{0,37 - 0,24}{0,059} = 3,4$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \lg C_a) \rightarrow \text{pK}_a = 2\text{pH} - \lg C_a = 2 \cdot 3,4 - \lg 10^{-1} = 3,4$$

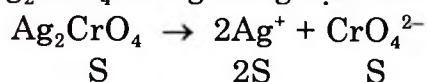
$$\text{b) } \text{pH} = \frac{0,7 - 0,24}{0,059} = 7,8$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{pK}_b - \lg C_b) \rightarrow \text{pK}_b = 2(14 + \lg C_b - \text{pH})$$

$$= 2(14 + \lg 10^{-3} - 7,8) = 9,4$$

8.15.

Gọi độ tan của Ag_2CrO_4 trong dung dịch bão hòa là S (mol/l) ta có:



$$T = 2\text{S}^2 \cdot 2\text{S} = 4\text{S}^3 \quad \text{Từ đó } \text{S} = \sqrt[3]{\frac{T}{4}}$$

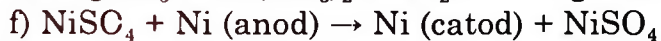
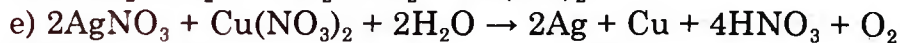
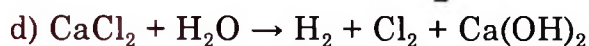
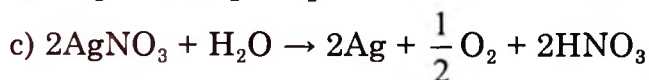
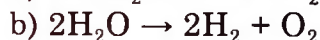
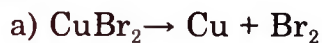
Nồng độ Ag^+ ở điện cực âm sẽ là $2\text{S} = \sqrt[3]{2T}$

Đây là một pin nồng độ:

$$E = 0,059 \lg 10^{-1} - 0,059 \lg s = \sqrt[3]{2T} = 0,153$$

Giải ra ta được $T = 7,02 \cdot 10^{-12}$

8.16.



8.17.

Mạ bạc thực chất là tiến hành một quá trình điện phân dung dịch muối tan của bạc trong đó kim loại cần mạ dùng làm catod còn anod là bạc kim loại.

8.18.

$$\text{a) } E_{\text{pc}} = E^0 \text{ của pin: } (\text{Pt}) \text{Ni} / \text{NiCl}_2 / \text{Cl}_2 (\text{Pt}) \\ = 1,36 - (-0,25) = 1,61\text{V} \quad \Delta E = E_{\text{pg}} - E_{\text{pc}} = 1,85 - 1,61 = 0,24\text{V}$$

$$\text{b) } E_{\text{pc}} = E^0 \text{ của pin: } (\text{Pt}) \text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ / \text{O}_2 (\text{Pt}) \\ = 1,33 - (-0,76) = 2,09\text{V} \quad \Delta E = E_{\text{pg}} - E_{\text{pc}} = 2,35 - 2,09 = 0,26\text{V}$$

$$\text{c) } E_{\text{pc}} = E^0 \text{ của pin: } (\text{Pt}) \text{H}_2 / \text{H}^+ // \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ / \text{O}_2 (\text{Pt}) \\ = 1,33\text{V} \quad \Delta E = E_{\text{pg}} - E_{\text{pc}} = 1,67 - 1,33 = 0,34\text{V}$$

PHỤ LỤC

A. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN TRONG HOÁ HỌC

1. Nguyên tố hoá học

Khái niệm để chỉ một loại nguyên tử. Một nguyên tố hoá học được biểu thị bằng ký hiệu hoá học. Ví dụ: nguyên tố oxy (O), canxi (Ca), lưu huỳnh (S)...

2. Chất hoá học

Khái niệm để chỉ một loại phân tử. Một chất hoá học được biểu thị bằng công thức hoá học. Ví dụ: muối ăn NaCl, nước H₂O, nitơ N₂, sắt Fe,...

3. Nguyên tử

Nguyên tử là hạt nhỏ nhất cấu tạo nên các chất không thể chia nhỏ hơn nữa bằng phương pháp hoá học.

4. Phân tử

Phân tử được tạo thành từ các nguyên tử, là hạt nhỏ nhất của một chất nhưng vẫn mang đầy đủ tính chất của chất đó.

Ví dụ: Phân tử nước H₂O gồm 2 nguyên tử hydro và 1 nguyên tử oxy, phân tử clo Cl₂ gồm 2 nguyên tử clo, phân tử methan CH₄ gồm 1 nguyên tử carbon và 4 nguyên tử hydro...

5. Khối lượng nguyên tử

Khối lượng một nguyên tử của một nguyên tố. Khối lượng nguyên tử được tính bằng đơn vị carbon (đvC). Một đvC bằng $\frac{1}{12}$ khối lượng nguyên tử carbon (¹²C). Ví dụ: khối lượng nguyên tử oxy 16 đvC, Na = 23 đvC,...

6. Khối lượng phân tử

Khối lượng một phân tử của một chất. Khối lượng phân tử cũng được tính bằng đvC. Ví dụ: khối lượng phân tử của N₂ = 28 đvC, HCl = 36,5 đvC,...

7. Mol

Lượng chất chứa N = 6,02.10²³ phân tử vi mô (phân tử nguyên tử, ion, electron,...). N được gọi là số Avogadro và nó bằng số nguyên tử C có trong 12 gam ¹²C.



8. Khối lượng mol nguyên tử, mol phân tử, mol ion

Khối lượng tính bằng gam của 1 mol nguyên tử (phân tử hay ion...). Về số trị nó đúng bằng trị số khối lượng nguyên tử (phân tử hay ion). Ví dụ: khối lượng mol nguyên tử của hydro bằng 1 g, của phân tử nitơ bằng 28 g, của H_2SO_4 bằng 98 g...

9. Hoá trị

Hoá trị của một nguyên tố là số liên kết hoá học mà một nguyên tử của nguyên tố đó tạo ra với các nguyên tử khác trong phân tử.

Mỗi liên kết được biểu thị bằng một gạch nối hai nguyên tử. Hoá trị được biểu thị bằng chữ số La Mã.

Nếu quy ước hoá trị của hydro trong các hợp chất bằng (I) thì hoá trị của oxy trong H_2O bằng (II) của nitơ trong NH_3 bằng (III)... Dựa vào hoá trị (I) của hydro và hoá trị (II) của oxy có thể biết được hoá trị của nhiều nguyên tố khác.

Căn cứ vào hoá trị, có thể phân các nguyên tố thành:

+ Nguyên tố có hoá trị không đổi. Ví dụ:

Ag, H, các kim loại kiềm (hoá trị I) O, Zn, các kim loại kiềm thổ (II), Al (III), Các khí hiếm (hoá trị 0).

+ Nguyên tố nhiều hoá trị. Ví dụ:

Fe (II, III), Cu (I, II), S (II, IV, VI).

Khái niệm hoá trị còn được mở rộng cho nhóm nguyên tử. Ví dụ:

NO_3 (I), SO_4 (II), PO_4 (III)

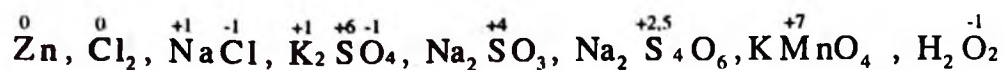
10. Số oxy hoá

Số oxy hoá được quy ước là điện tích của nguyên tử trong phân tử khi giả định rằng cặp electron dùng để liên kết với nguyên tử khác trong phân tử chuyển hẳn về nguyên tử có độ điện âm lớn hơn.

Để tính số oxy hoá của một nguyên tố cần lưu ý:

- Số oxy hoá có thể là số dương, âm, bằng 0 hay là số lẻ.
- Số oxy hoá của nguyên tố trong đơn chất bằng 0.
- Một số nguyên tố có số oxy hoá không đổi và bằng điện tích ion của nó.
 - H, các kim loại kiềm có số oxy hoá +1 (trong NaH, H có số oxy hoá -1)
 - Mg và các kim loại kiềm thổ có số oxy hoá +2.
 - Al có số oxy hoá +3; Fe có hai số oxy hoá +2 và +3.
 - O có số oxy hoá -2 (trừ H_2O_2 O có số oxy hoá -1)
- Tổng đại số số oxy hoá của các nguyên tử trong phân tử bằng 0.

Ví dụ:



11. Thế oxy hoá-khử tiêu chuẩn (298^oK, pH= 7) của một số cặp oxy hoá – khử hữu cơ và sinh học

Cặp oxy hoá – khử	Phản ứng	ϵ^0 (V)
acetat/pyruvat	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCOOH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,70
acetic/acetaldehyd	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,58
Fe ³⁺ /Fe ²⁺ Feredoxin	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	-0,43
H ⁺ /H ₂	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$	-0,42
CO ₂ /Formiat	$\text{CO}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{HCOO}^-$	-0,42
NAD ⁺ /NADH	$\text{NAD}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{NADH} + \text{H}^+$	-0,32
aceton/Propanol	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	-0,30
cystin/cystein	$\text{cystin} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow 2\text{cystein}$	-0,22
acetaldehyt/Ethanol	$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-0,20
pyruvat/Lactat	$\text{CH}_3\text{COCOO}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$	-0,19
CoQ/CoQ (k)	$\text{CoQ} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{CoQH}_2$	0,00
Fe ³⁺ /Fe ²⁺ cytcromB	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,00
Fe ³⁺ /Fe ²⁺ myoglobin	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,05
Fe ³⁺ /Fe ²⁺ Hemoglobin	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,17
Fe ³⁺ /Fe ²⁺ cytcromC	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,25
O ₂ /2O ₂ ⁻ (H ₂ O ₂)	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,30
Cu ²⁺ /Cu ⁺ Hemoxyanin	$\text{Cu}^{2+} + \text{e} \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,54
O ₂ /H ₂	$\text{O}_2(\text{k}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+0,82

12. Dương lượng gam

Dương lượng gam của một chất là lượng chất đó tính bằng gam khi phản ứng tương đương (kết hợp hay thay thế) 1 mol nguyên tử hydro (1,008g).

Dương lượng gam của một chất (thường ký hiệu E) phụ thuộc vào phản ứng mà nó tham gia vào.

B. MỘT SỐ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN

1. Định luật bảo toàn khối lượng. (Lomonosov – Nga, Lavoisier – Pháp)

Trong một phản ứng hoá học, tổng khối lượng các chất tạo thành bằng tổng khối lượng các chất tham gia phản ứng.



2. Định luật thành phần không đổi. (Proust – Pháp)

Đối với một hợp chất xác định, tỷ số khối lượng của các nguyên tố tạo thành hợp chất là xác định, không thay đổi. Điều này cũng được hiểu là:

Một hợp chất dù được điều chế bằng cách nào đi nữa cũng có thành phần xác định, không đổi. Ví dụ: Nước có thể điều chế bằng nhiều cách khác nhau nhưng tỷ số khối lượng hydro:oxy luôn luôn là 1:8.

3. Định luật tỷ lệ bội. (Dalton – Anh)

Định luật này có nội dung như sau:

Nếu hai nguyên tố kết hợp với nhau tạo ra một số hợp chất thì ứng với cùng một khối lượng nguyên tố này, các khối lượng của nguyên tố kia tỷ lệ với nhau như những số nguyên đơn giản. Ví dụ:

Hydro tạo được 2 hợp chất với oxy là H_2O và H_2O_2 . Nếu ứng với một đơn vị khối lượng của hydro (ví dụ 1g) thì khối lượng của oxy trong H_2O và H_2O_2 lần lượt là 8 và 16 gam tức là theo tỷ lệ 1: 2.

4. Định luật đương lượng. (Richter – Đức)

Định luật này có nội dung như sau:

Trong các phản ứng hoá học các chất phản ứng vừa đủ với nhau theo cùng một số đương lượng (cũng tức là theo cùng một số đương lượng gam).

5. Định luật Avogadro. (Avogadro – Ý)

Định luật này có nội dung như sau:

Ở cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất, những thể tích bằng nhau của mọi chất khí đều chứa cùng một số phân tử. Hệ quả là: ở cùng điều kiện nhiệt độ, áp suất một mol khí bất kỳ chiếm một thể tích bằng nhau. Thực nghiệm cho thấy ở điều kiện tiêu chuẩn ($0^{\circ}C$, 1atm) một mol khí bất kỳ có thể tích $V_0 = 22,4$ lít.

C. QUANG PHỔ VẠCH CỦA NGUYÊN TỬ HYDRO (DÃY BANME)

656,3 486,1 434,0 410,1



H_{α}

H_{β}

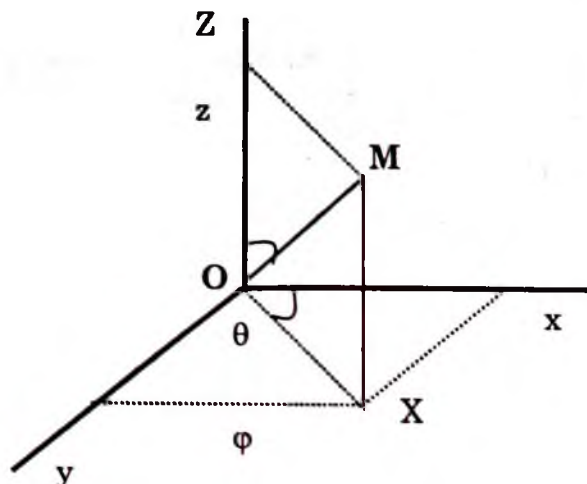
H_{γ}

H_{δ}

Quang phổ liên tục



D. MỐI TƯƠNG QUAN GIỮA TOẠ ĐỘ DECAR VÀ TOẠ ĐỘ CẦU



$$\begin{aligned}x &= r \sin\theta \cos\varphi \\y &= r \sin\theta \sin\varphi \\z &= r \cos\theta\end{aligned}$$

E. HỆ ĐƠN VỊ SI

7 đơn vị chính thuộc hệ SI

N ^o	Tên đại lượng	Đơn vị	Ký hiệu
1	Chiều dài	mét	m
2	Thời gian	giây	s
3	Khối lượng	kilogram	kg
4	Lượng chất	mol	mol
5	Nhiệt độ	kelvin	K
6	Cường độ dòng điện	ampe	A
7	Cường độ ánh sáng	candela	cd

Một số đơn vị SI dẫn xuất hay dùng

N ^o	Tên đại lượng	Đơn vị	Ký hiệu
1	Lực	newton	N
2	Áp suất	pascal	Pa
3	Năng lượng	joule	J
4	Công suất	watt	W
5	Điện tích	coulomb	C
6	Điện thế	volt	V
7	Tần số	hertz	Hz

F. HỆ ĐƠN VỊ CGS

Chiều dài: cm

Năng lượng: erg, ký hiệu ec, 1ec = 10⁻⁷ jun (j).

Điện tích: đơn vị tĩnh điện, ký hiệu đvtđ, 1đvtđ = 0,33. 10⁻¹⁹ culon (C)

G. MỘT SỐ ĐƠN VỊ KHÁC HAY DÙNG

N ^o	Tên đại lượng	Đơn vị	Ký hiệu	Hệ số chuyển đổi
1	Chiều dài	nanomet	nm	10^{-9} m
2	Nhiệt độ	celsius	°C	$T(K) = t^{\circ}C + 273$
3	Áp suất	atmosphere bar	atm bar	$\approx 10^5$ Pa ≈ 760 mmHg $\approx 10^5$ Pa
4	Năng lượng	ec electron-Von	erg eV	10^{-7} j $1,6 \cdot 10^{-19}$ j
5	Điện tích	đ.v tĩnh điện	ues	$3,3 \cdot 10^{-20}$ C

H. MỘT SỐ HẰNG SỐ VẬT LÝ HAY DÙNG

<i>Hằng số khí</i>	R	$8,31 \text{ j. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $1,98 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $0,082 \text{ l. atm. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
<i>Số Avogadro</i>	N	$6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
<i>Số Faraday</i>	F	$96\,500 \text{ C. mol}^{-1}$
<i>Hằng số Planck</i>	k	$6,62 \cdot 10^{-34} \text{ j.s} = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{ erg.s}$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đào Đình Thúc (1994). *Nguyên tử và liên kết hoá học* – Nhà xuất bản ĐH Quốc gia.
2. Đào Đình Thúc (2002). *Hoá học Đại cương* – Nhà xuất bản Giáo dục. Tập I và II.
3. Phan An, Nguyễn Sĩ Đắc, Phan Lệ Hằng, Nguyễn Văn Hiền, Đinh Viết Hùng, Lưu Văn Tiệp (1993). *Bài giảng Hoá học* – Nhà xuất bản Y học.
4. Vũ Đăng Độ (1994). *Cơ sở lý thuyết các quá trình hoá học* – Nhà xuất bản Giáo dục.
5. Nguyễn Đình Chi (1991). *Cơ sở lý thuyết hoá học*. Nhà xuất bản Giáo dục. Phần I.
6. Nguyễn Hạnh (1992). *Cơ sở lý thuyết hoá học*. Nhà xuất bản Giáo dục. Phần II.
7. Nguyễn Duy Ái, Nguyễn Tinh Dung, Trần Thành Huế, Trần Quốc Sơn, Nguyễn Văn Tông (Tập I – 1999, Tập II–1992). *Một số vấn đề chọn lọc của hoá học*. Nhà xuất bản Giáo dục.
8. Nguyễn Đức Chung (1996). *Hoá học đại cương* – Nhà xuất bản Trẻ.
9. Nguyễn Văn Tấu, Dương Văn Đảm, Hoàng Hà, Nguyễn Tiến Quý (2002). *Giáo trình Hoá học đại cương* – Nhà xuất bản Giáo dục.
10. Pauling.L, Pauling.P (1975). *Chemistry* – W.H Freeman and Company San Francisco.
11. Akhmetov.N. S (1975). *Neorganicheskaya Khimiya* – Maxcova.Viskaiya Skola.
12. Chang. P (1980). *Phyzycheskaya Khimiya & prilogeniyami k biologhicheskimi* Maxcova “Mir”.
13. Nenitsexcu.K (1968). *Obschaiya Khimiya* – Maxcova.“ Mir”.
14. Alexeyev.V (1979). *Quantitative Analysis* – Moscow. “Mir”.
15. Brady. E (1978). *General chemistry* – Principles and structure John Wiley & Sons. New York.
16. Williams.R, Williams.B (1973, 1977). *Basic Physical Chemistry for the life sciences* – Macmillan Publishing Co., Inc.
17. Steven. S Zumdahl (2002) *Chemistry* – Houghton Mifflin
18. Chang R. (2002) *Chemistry* – 7th Ed. McGraw–Hill
19. Gilbert TR; Kirss RV; Davies G(2004) *Chemistry: The Science in Context*. Norton

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Chủ tịch Hội đồng Thành viên kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Tổng biên tập kiêm Phó Tổng Giám đốc NGUYỄN QUÝ THAO

Tổ chức bản thảo và chịu trách nhiệm nội dung:

Phó Tổng biên tập NGUYỄN VĂN TƯ
Giám đốc Công ty CP Sách ĐH-ĐN NGÔ THỊ THANH BÌNH

Biên tập lần đầu:

HOÀNG KIỀU TRANG

Biên tập tái bản và sửa bản in:

NGUYỄN HÀ XUÂN

Trình bày bìa:

BÙI QUANG TUẤN

Chế bản:

ĐINH XUÂN DŨNG

© Bản quyền thuộc Bộ Y tế (Vụ Khoa học và Đào tạo).

HOÁ ĐẠI CƯƠNG

(DÙNG CHO ĐÀO TẠO BÁC SĨ ĐA KHOA)

Mã số: 7K720y2 – DAI

Số đăng kí KHXB : 33 - 2012/CXB/7 - 1995/GD.

In 1.000 cuốn (QĐ in số : 07), khổ 19 x 27 cm.

In tại Công ty CP In Phúc Yên.

In xong và nộp lưu chiểu tháng 3 năm 2012.

