

LÊ SỸ PHÓNG (CHỦ BIÊN)
NGUYỄN HỮU THI

**CƠ SỞ
LÝ THUYẾT
HÓA HỌC**
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

THƯ VIỆN TRƯỜNG ĐHXD



NHÀ XUẤT BẢN
KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

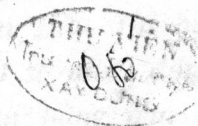
LÊ SỸ PHÓNG (chủ biên) - NGUYỄN HỮU THI

Cung
45X01.

Quang 45-MFM2



CƠ SỞ LÝ THUYẾT HÓA HỌC CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

Hà Nội, 1996

HỘI NHỊ HÁNH - (HỘI NHỊ) HÁNH TẾ

Handwritten signature or mark



30 năm thành lập (1966 - 1996)
40 năm đào tạo (1956 - 1996)

42 năm

30 năm

TRƯỜNG ĐẠI HỌC XÂY DỰNG
HỘI NHỊ HÁNH TẾ



TRƯỜNG ĐẠI HỌC XÂY DỰNG
HỘI NHỊ HÁNH TẾ

Lời nói đầu

Cuốn bài tập cơ sở lý thuyết hóa học do Bộ môn hóa của Trường đại học xây dựng biên soạn nhằm mục đích giúp học sinh trau dồi các kiến thức về lý thuyết hóa học và rèn luyện kỹ năng làm bài tập.

Cuốn sách do các thầy giáo Lê Sỹ Phóng và Nguyễn Hữu Thi biên soạn, Giáo sư, Tiến sỹ Nguyễn Minh Tuyển duyệt và hiệu đính.

Thầy giáo Lê Sỹ Phóng biên soạn phần I gồm các chương : Mở đầu ; Cấu tạo nguyên tử. Hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học ; Liên kết hóa học và cấu tạo phân tử ; Trạng thái tập hợp của các chất.

Thầy giáo Nguyễn Hữu Thi biên soạn phần II gồm các chương : Cơ sở nhiệt động hóa học ; Cân bằng hóa học và cân bằng pha hệ một cấu tử ; Dung dịch phân tử ; Dung dịch điện li ; Các quá trình điện hóa ; Hiện tượng bề mặt và hấp phụ ; Động hóa học.

Tài liệu biên soạn theo chương trình môn Cơ sở lý thuyết hóa học của Bộ giáo dục và đào tạo.

Cuốn sách này được biên soạn lần đầu tiên nên chắc chắn còn nhiều thiếu sót. Chúng tôi mong nhận được sự góp ý của các bạn đồng nghiệp và anh chị em sinh viên.

Chúng tôi cảm ơn Trường đại học xây dựng đã tạo điều kiện cho chúng tôi được in cuốn sách này để phục vụ cho sinh viên của nhà trường.

Các tác giả

Phần I . CẤU TẠO CHẤT

Chương mở đầu. CÁC KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN

1. ĐƯƠNG LƯỢNG

Đương lượng của một nguyên tố hoặc của một chất là lượng nguyên tố hoặc lượng chất kết hợp hoặc thay thế với 1,008 phần khối lượng của hydro ($1/2$ mol hydro) hoặc tám phần khối lượng của oxy ($1/4$ mol oxy) hoặc với một đương lượng của chất khác.

Đương lượng ký hiệu là D

$$D_H = 1,008 \quad D_O = 8$$

Đương lượng gam là khối lượng tính theo gam của một chất có trị số đúng bằng đương lượng của nó, ký hiệu là N .

2. ĐỊNH LUẬT ĐƯƠNG LƯỢNG

Như vậy một đương lượng của chất này chỉ tác dụng đúng với một đương lượng của chất khác. Nói cách khác các chất tác dụng với nhau theo cùng một số đương lượng như nhau (định luật đương lượng).

Nếu ta có phản ứng :

$$A + B = AB,$$

m_A, m_B : khối lượng tác dụng của chất A, B;

D_A, D_B : đương lượng của chúng

$$\frac{m_A}{D_A} = \frac{m_B}{D_B} \text{ hay } \frac{D_A}{D_B} = \frac{m_A}{m_B} \quad (0-1)$$

Như vậy các chất tác dụng với nhau theo những khối lượng tỷ lệ với đương lượng của chúng. Đó là nội dung của định luật đương lượng Dalton.

3. CÁC CÔNG THỨC TÍNH ĐƯƠNG LƯỢNG

Mặt khác các nguyên tố kết hợp với nhau, các chất tác dụng với nhau theo đúng hóa trị, nên giữa hóa trị của nguyên tố và đương lượng có quan hệ hữu cơ được biểu thị bằng các biểu thức :

$$D_{\text{n.tố}} = \frac{A}{n}, \quad (0-2)$$

A : khối lượng nguyên tử;

n : hóa trị.

Đương lượng của hợp chất:

$$D_{\text{h.c}} = \frac{M}{n}, \quad (0-3)$$

M : khối lượng phân tử hay phân tử gam;

n : số đơn vị hóa trị mà một phân tử tham gia phản ứng.

Đối với oxyt, n là số nguyên tử của nguyên tố nhân với

hóa trị tham gia phản ứng.

Đối với axit, n là số lần axit tham gia phản ứng. (số proton).

Đối với bazơ, n là số lần bazơ tham gia phản ứng.

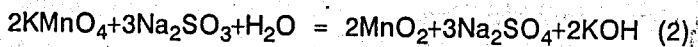
Đối với muối, n là số điện tích dương hay số đơn vị hóa trị dương của một phân tử tham gia phản ứng.

Đối với chất oxy hóa, chất khử, n là số điện tử trao đổi.

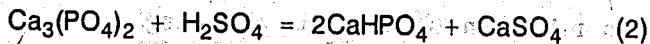
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Thế nào là đương lượng của một nguyên tố, của một chất, cho ví dụ (xem mục 1).
2. Phát biểu định luật đương lượng. Cho ví dụ minh họa (xem mục 2).
3. Viết các công thức tính đương lượng của một nguyên tố, của một chất (xem mục 3).
4. Xác định đương lượng của nguyên tố và hợp chất HCl, NH_3 .
5. 5, 6 g sắt tác dụng vừa đủ với 3,2 g lưu huỳnh. Tính đương lượng của sắt và sắt sunfua.
6. Xác định đương lượng của nguyên tố A trong hai oxyt. Oxyt thứ nhất chứa 22,23% oxy. Oxyt thứ hai chứa 30% oxy.
7. Tính đương lượng của KMnO_4 trong các phản ứng oxy hóa khử sau :





8. Tính đương lượng của CaCl_2 và $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ theo các phản ứng sau :



9. Tính đương lượng của nitơ trong các hợp chất sau : NaNO_3 , N_2O , NO_2 .

Hãy cho nhận xét về đương lượng của nguyên tố.

10. 0,2 g oxy hoặc 3,17 g một trong các halogen tác dụng vừa đủ với cùng một lượng kim loại. Tính đương lượng của halogen đó và cho biết nó là halogen gì?

11. Nếu 8,24 g kim loại bị oxy hóa hết bởi 0,672 lít oxy ở điều kiện tiêu chuẩn. Biết kim loại có hóa trị hai. Kim loại đó tên gì ?

12. Axit H_2SO_4 và axit H_3PO_4 có phân tử lượng bằng nhau. Tìm tỷ lệ khối lượng của hai axit này tác dụng với một lượng kiềm như nhau, nếu muối tạo thành là sunfat và dihydro photphat.

13. Tính đương lượng của axit H_3PO_4 khi tác dụng với kiềm tạo thành hydro photphat và photphat.

Hướng dẫn trả lời câu hỏi và bài tập

4. Trong phân tử HCl cứ 1,008 đơn vị khối lượng của hydro kết hợp với 35,5 đơn vị khối lượng của Cl và tạo thành 36,5 đơn vị khối lượng của HCl :

$$D_{Cl} = 35,5 \quad D_{HCl} = 36,5.$$

Trong phân tử NH_3 , mỗi nguyên tử nitơ kết hợp với 1,008 x 3 đơn vị khối lượng của hydro nên đương lượng của nitơ là

$$\frac{14}{3} = \frac{14 \times 1,008}{3 \times 1,008} = 4,66$$

$$D_N = 4,66.$$

Đương lượng của NH_3 bằng $D_N + D_H$:

$$4,66 + 1,008 = 5,668.$$

5. Áp dụng định luật đương lượng

$$\frac{D_S}{D_{Fe}} = \frac{m_S}{m_{Fe}} \quad D_{Fe} = \frac{5,6 \times 16}{3,2} = 28.$$

Đương lượng của FeS :

$$D_{FeS} = D_{Fe} + D_S = 28 + 16 = 44.$$

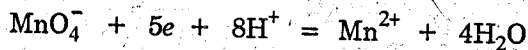
6. Áp dụng định luật đương lượng

$$\frac{D_{x_1}}{D_O} = \frac{100 - 22,23}{22,23}$$

$$D_{x_1} = \frac{77,77 \times 8}{22,23} = 28$$

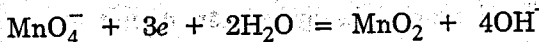
$$D_{x_2} = \frac{(100 - 30) \times 8}{30} = 18,6.$$

7. Theo phản ứng (1):



$$D_{KMnO_4} = \frac{M}{5} = \frac{158,0}{5} = 31,6.$$

Theo phản ứng (2), phương trình khử MnO_4^- ở dạng ion như sau:



$$D_{\text{KMnO}_4} = \frac{M}{3} = \frac{158,0}{3} = 52,66.$$

8. Áp dụng công thức

$$D_{\text{h.c}} = \frac{M}{n}$$

Theo phản ứng (1) :

$$D_{\text{CaCl}_2} = \frac{M}{n} = \frac{111}{2} = 55,5.$$

Số hóa trị của canxi tham gia phản ứng là 2.

Theo phản ứng (2):

$$D_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \frac{M}{n} = \frac{310}{2} = 155.$$

Số hóa trị của canxi tham gia phản ứng là 2.

9. Áp dụng công thức :

$$D_{\text{n.đ}} = \frac{A}{n}$$

Trong phân tử NaNO_3 , nitơ có hóa trị +5, nên

$$D_{\text{N}} = \frac{14}{5} = 2,8.$$

Trong phân tử N_2O , nitơ có hóa trị +1, nên

$$D_{\text{N}} = \frac{14}{1} = 14.$$

Trong phân tử NO_2 , nitơ có hóa trị +4, nên

$$D_{\text{N}} = \frac{14}{4} = 3,5$$

Như vậy, đối với các nguyên tố có bao nhiêu trạng thái hóa trị thì sẽ có bấy nhiêu giá trị đương lượng tương ứng.

10. Áp dụng định luật đương lượng :

$$\frac{D_{\text{O}}}{D_{\text{kl}}} = \frac{m_{\text{O}}}{m_{\text{kl}}} \Rightarrow \frac{m_{\text{O}}}{D_{\text{O}}} = \frac{m_{\text{kl}}}{D_{\text{kl}}}$$

Mặt khác

$$\frac{D_{\text{halogen}}}{D_{\text{kl}}} = \frac{m_{\text{kl}}}{m_{\text{halogen}}} \Rightarrow \frac{m_{\text{halogen}}}{D_{\text{halogen}}} = \frac{m_{\text{kl}}}{D_{\text{kl}}}$$

$$\frac{D_{\text{O}}}{D_{\text{halogen}}} = \frac{m_{\text{O}}}{m_{\text{halogen}}} \Rightarrow \frac{8}{D_{\text{halogen}}} = \frac{0,2}{3,17}$$

$$D_{\text{halogen}} = \frac{2,17 \times 8}{0,2} = 126,8$$

Halogen đó là iốt.

11. Khối lượng oxy tham gia phản ứng :

$$\frac{0,68}{22,4} \times 32 = 0,96 \text{ g}$$

Áp dụng định luật đương lượng:

$$\frac{D_{\text{kl}}}{D_{\text{O}}} = \frac{m_{\text{kl}}}{m_{\text{O}}} \quad D_{\text{kl}} = \frac{8,24 \times 8}{0,96} = 68,67$$

$$D_{kl} = \frac{A}{n}$$

$$A = D_{kl} \times n = 68,67 \times 2 = 137,34$$

Kim loại đó là bari.



Theo phương trình phản ứng thì tỷ lệ khối lượng của $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 2$

$$\frac{D_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{D_{\text{NaOH}}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{NaOH}}}$$

$$\frac{D_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{D_{\text{NaOH}}} = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{m_{\text{NaOH}}}$$

$$\frac{D_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{D_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}$$

$$\frac{D_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{D_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{98}{2} = 49 \quad (\text{phản ứng 1})$$

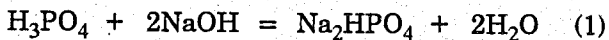
$$\frac{D_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{D_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{98}{1} = 98 \quad (\text{phản ứng 2})$$

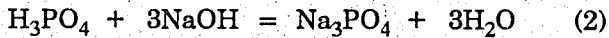
$$m_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times D_{\text{NaOH}}}{49}$$

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4} \times D_{\text{NaOH}}}{98}$$

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{49} = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{98} \Rightarrow \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{98}{49} = 2$$

$$13. \quad M = 98$$





Theo phản ứng (1):

$$D_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{98}{2} = 49$$

Vì ở phản ứng (1) hai đơn vị hóa trị của hydro trong phân tử axit (hai lần axit) tham gia phản ứng ($n = 2$).

Theo phản ứng (2):

$$D_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{98}{3} = 32,66$$

Vì ở phản ứng (2) có ba đơn vị hóa trị của hydro tham gia phản ứng ($n = 3$).

Chương I. CẤU TẠO NGUYÊN TỬ. HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC

1. THÀNH PHẦN NGUYÊN TỬ

Nguyên tử gồm một hạt nhân tích điện dương, có kích thước rất nhỏ so với kích thước nguyên tử và là nơi tập trung khối lượng của nguyên tử.

Xung quanh hạt nhân có các điện tử chuyển động. Nguyên tử trung hòa về điện nên trị số điện tích dương của hạt nhân bằng số điện tử có trong nguyên tử.

Mỗi hạt nhân nguyên tử gồm hai loại hạt cơ bản là proton (${}_1p^1$) và nơtron (${}_0n^1$) (trừ hydro hạt nhân chỉ có proton nên proton còn ký hiệu là ${}_1H^1$).

Số khối A bằng tổng số trị số điện hạt nhân và số hạt nơtron:

$$A = Z + N \quad (I-1)$$

Z : trị số điện tích hạt nhân, bằng số hạt proton;

N : số hạt nơtron.

Trị số điện tích hạt nhân là đại lượng cơ bản nhất quyết định tính chất của nguyên tố. Khi trị số điện tích hạt nhân tăng lên một đơn vị thì nguyên tử của nguyên tố này chuyển

thành nguyên tử của nguyên tố khác.

Bởi vậy nguyên tố hóa học là tập hợp các nguyên tử có cùng trị số điện tích hạt nhân.

Những nguyên tử có cùng trị số điện tích hạt nhân nhưng khác nhau về khối lượng gọi là những đồng vị của cùng một nguyên tố.

2. TRẠNG THÁI CỦA ĐIỆN TỬ TRONG NGUYÊN TỬ

Trạng thái điện tử trong nguyên tử ngày nay được cơ học lượng tử nghiên cứu. Những cơ sở lý thuyết của nó gồm: giả thuyết de Broglie, nguyên lý bất định Heisenberg và phương trình sóng Schrödinger.

Giả thuyết de Broglie đã mở rộng thuyết sóng - hạt về ánh sáng cho các hệ vi thể.

Các hệ vi thể trong đó có điện tử vừa có bản chất hạt vừa có bản chất sóng. Hai bản chất này liên hệ với nhau bằng phương trình:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (I-2)$$

λ : độ dài sóng liên kết với hạt;

h : hằng số Planck, $h = 6,63 \times 10^{-34}$ Js;

m : khối lượng hạt;

v : vận tốc chuyển động của hạt.

Nguyên lý bất định Heisenberg

Người ta không thể đồng thời xác định chính xác tọa độ

và vận tốc của các vi hạt hay động lượng của nó.

Biểu thức toán học của nguyên lý được mô tả như sau :

$$\Delta x \cdot \Delta v_x \geq \frac{h}{2\pi m} \quad (\text{I-3})$$

hay

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi}$$

Δx : sai số tọa độ của vi hạt theo phương x ;

Δv_x : sai số vận tốc của nó theo phương x ;

Δp_x : sai số động lượng của nó theo phương x .

Xuất phát từ giả thuyết de Broglie và nguyên lý bất định, trạng thái của điện tử trong nguyên tử không thể mô tả bằng quỹ đạo như các ví thể.

Cơ học lượng tử mô tả trạng thái của điện tử trong nguyên tử bằng mật độ xác suất tồn tại của điện tử trong không gian nguyên tử gọi là đám mây điện tử hay orbitan.

Mật độ xác suất có mặt của điện tử ở một vị trí của không gian nguyên tử tỷ lệ với bình phương hàm số sóng ψ .

$\psi^2 dv$ là xác suất tồn tại của điện tử trong một thể tích nguyên tố dv . Đám mây điện tử là miền không gian của nguyên tử giới hạn bởi bề mặt trong đó xác suất có mặt của điện tử là 90% .

Phương trình sóng Schödinger

Hàm số sóng ψ là đơn trị, liên tục và giới nội thu được khi giải phương trình sóng Schödinger

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + (E - U)\psi = 0 \quad (I-4)$$

x, y, z : tọa độ hạt ;

$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} ; \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} ; \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$: đạo hàm bậc hai theo tọa độ hạt ;

m_e : khối lượng của điện tử ;

h : hằng số Planck ;

E : năng lượng toàn phần ;

U : thế năng của hạt .

Mỗi giá trị của $E_1 ; E_2 ; E_3 ; \dots E_n$ có tương ứng một hàm $\psi : \psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots \psi_n$

Hàm ψ là hàm orbital, nó phụ thuộc vào giá trị của tập hợp các số lượng tử n, l, m . Mỗi orbital đặc trưng bởi hàm $\psi(n, l, m)$.

n là số lượng tử chính, đặc trưng cho mức năng lượng nguyên tử. Nó có các giá trị nguyên dương 1, 2, 3, ...

n : 1 2 3 ... n

E_n : E_1 E_2 E_3 ... E_n

Lớp điện tử: K L M ...

n càng lớn thì E_n càng lớn :

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

Hai điện tử chỉ có thể trùng nhau nhiều nhất là ba số lượng tử. Như thế mỗi orbital đặc trưng bởi $\psi(n, l, m)$, ký hiệu \square có tối đa là hai điện tử có spin ngược nhau biểu thị bằng mũi tên $\uparrow \downarrow$.

Mỗi phân lớp (gồm các điện tử có cùng giá trị n, l) có tối đa $(2l + 1)2e$. Mỗi lớp điện tử (gồm các điện tử cùng mức năng lượng thứ n) có tối đa $2n^2e$.

Như thế các điện tử trong nguyên tử nhiều điện tử, năng lượng của orbital phụ thuộc vào tổng số $n + l$, tổng này càng lớn thì năng lượng của orbital càng lớn. Nếu hai loại orbital có tổng $n + l$ bằng nhau thì orbital có n lớn hơn sẽ có trạng thái năng lượng cao hơn (quy tắc Clechkovsky).

Từ quy tắc này suy ra dãy năng lượng nguyên tử :
 $1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \ 5s \ 4d \ 5p \ 6s \ 4f \ 5d \ 6p \ 7s \ 5f \ 6d \ 7p$

Sự phân bố các điện tử tuân theo nguyên lý vững bền: trạng thái có năng lượng thấp nhất là bền nhất. Các điện tử trước hết bão hòa orbital có năng lượng thấp nhất $1s$, rồi đến $2s, 2p$.

4. CÔNG THỨC ĐIỆN TỬ

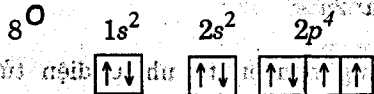
Vỏ điện tử của nguyên tử mô tả bằng công thức theo dãy năng lượng các phân lớp.

Ví dụ : Nguyên tố canxi có $Z = 20$ thì có $20e$ biểu diễn như sau : ${}_{20}\text{Ca} : 1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^6 \ 4s^2$

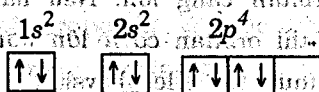
Con số ở trước ký hiệu phân lớp chỉ thứ tự lớp điện tử. Con số ở phía trên mỗi ký hiệu phân lớp biểu thị số điện tử có trong phân lớp. Ngoài ra còn có thể biểu diễn vỏ điện tử theo orbital (ô vuông \square).

Theo cách này sự phân bố điện tử vào các orbital cùng tên ở lớp ngoài cùng phải tuân theo quy tắc Hund: sự phân bố điện tử vào các orbital cùng tên phải thực hiện sao cho tổng giá trị tuyệt đối của spin là cực đại, nghĩa là sao cho có nhiều điện tử độc thân nhất.

Ví dụ:



$\sum S = 1$: Trường hợp thứ nhất đúng theo quy tắc Hund.



$\sum S = 0$: Trường hợp thứ hai sai so với quy tắc Hund.

5. ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN

Khi xếp các nguyên tố theo chiều tăng của trị số điện tích hạt nhân thì vỏ điện tử của nguyên tử các nguyên tố đặc biệt là số điện tử lớp ngoài cùng biến thiên tuần hoàn từ 1 (ns^1) đến 8 (ns^2np^6).

Đó là cơ sở vật lý của định luật tuần hoàn và hệ thống tuần hoàn. Nghĩa là sự biến đổi tuần hoàn về số điện tử lớp ngoài cùng của nguyên tử theo chiều tăng dần của trị số điện tích hạt nhân là nguyên nhân vật lý của sự biến đổi tính chất hóa học của các nguyên tố cũng như thành phần và tính chất của các hợp chất của chúng.

Chu kỳ là dãy nguyên tố mà nguyên tử của chúng có cùng số lớp điện tử xếp theo chiều tăng dần của trị số điện tích hạt nhân. Bắt đầu là nguyên tố mà nguyên tử của nó có một

điện tử ở lớp ngoài cùng (ns^1); kết thúc là nguyên tử mà nguyên tử của nó có 8 điện tử ở lớp ngoài cùng, ($ns^2 np^6$) (trừ chu kỳ 1).

Nhóm là tập hợp các nguyên tử có số điện tử hóa trị bằng nhau và bằng số thứ tự nhóm.

Các nguyên tử trong cùng một nhóm xếp theo chiều từ trên xuống dưới thành cột dọc có số lớp điện tử của nguyên tử tăng dần.

Người ta phân biệt nhóm A, nhóm B.

Nhóm A gồm các nguyên tử mà nguyên tử của chúng có các điện tử đang phân bố vào phân lớp s, p lớp ngoài cùng. Tổng số điện tử lớp ngoài cùng bằng số thứ tự nhóm. Nhóm B gồm các nguyên tử mà nguyên tử của chúng có các điện tử đang phân bố vào phân lớp d thuộc lớp sát ngoài cùng ($(n-1)d$), có tổng số điện tử hóa trị $ns + (n-1)d$ bằng số thứ tự nhóm.

Các nguyên tử thuộc hai họ lantanoid và actinoid, các nguyên tử của chúng có điện tử phân bố vào phân lớp f thuộc lớp thứ ba kể từ ngoài vào.

Nguyên tử s là những nguyên tử mà điện tử đang phân bố vào phân lớp s thuộc lớp điện tử ngoài cùng của nguyên tử.

Nguyên tử p là những nguyên tử điện tử đang phân bố vào phân lớp p thuộc lớp điện tử ngoài cùng của nguyên tử.

Nguyên tử d là nguyên tử điện tử đang phân bố vào phân lớp d thuộc lớp sát ngoài cùng của nguyên tử.

6. CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ TÍNH CHẤT CỦA CÁC NGUYÊN TỐ

Tính chất của các nguyên tố được phân biệt theo số điện tử ở lớp ngoài cùng của nguyên tử.

Các kim loại có số điện tử ở lớp ngoài cùng của nguyên tử không lớn hơn 4.

Các á kim có số điện tử lớp ngoài cùng của nguyên tử không nhỏ hơn 4.

Các khí trơ có số điện tử ngoài cùng là 8 (trừ H_2 có 2 điện tử ở lớp ngoài cùng).

Sự biến thiên tính chất kim loại (tính khử), tính á kim (tính oxy hóa) trong một chu kỳ theo chiều tăng của trị số điện tích hạt nhân nguyên tử là: tính khử giảm dần, tính oxy hóa tăng dần. Đại lượng đặc trưng cho tính khử là năng lượng ion hóa thứ nhất I_1 , đó là năng lượng cần thiết để tách điện tử khỏi nguyên tử để chuyển thành ion +1.

I_1 biểu thị bằng kJ/mol hay eV và I_1 càng tăng thì tính khử càng giảm.

Trong một chu kỳ, theo chiều tăng trị số điện tích hạt nhân I_1 tăng, tính khử giảm, tính oxy hóa tăng.

Trong một nhóm A, theo chiều từ trên xuống dưới, I_1 giảm, tính khử tăng, tính oxy hóa giảm.

Đại lượng đặc trưng cho tính oxy hóa là ái lực điện tử ký hiệu là E , đó là năng lượng tỏa ra khi nguyên tử nhận thêm một điện tử. E đo bằng kJ/mol hay eV.

Trong một nhóm A (ví dụ nhóm VIIA) xét theo chiều từ trên xuống dưới E giảm đi, tính oxy hóa giảm.

Độ điện âm là đại lượng đặc trưng cho khả năng thu hút điện tử của một nguyên tố, ký hiệu là χ :

$$\chi = I + E \quad (I-5)$$

Thang độ điện âm tương đối quy ước độ điện âm của $X_F = 4, X_{Li} = 1$.

Độ điện âm của các nguyên tố còn lại được so sánh với X_F và X_{Li} .

7. SỐ OXY HÓA

Là đại lượng biểu thị trạng thái tích điện của nguyên tử trong phân tử hợp chất tính xuất phát từ giả thiết hợp chất gồm các ion tích điện ngược dấu tạo thành.

Nguyên tử của các kim loại nhường điện tử chuyển thành ion dương có số oxy hóa bằng điện tích ion.

Nguyên tử á kim dễ thu điện tử chuyển thành ion âm có số oxy hóa bằng điện tích ion.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Thành phần nguyên tử và hạt nhân nguyên tử. Giải thích hiện tượng đồng vị (xem mục 1).

Ý nghĩa của trị số điện tích hạt nhân.

2. Các cơ sở lý thuyết của cơ học lượng tử (xem mục 2).

3. Ý nghĩa của hàm số $\psi(n, l, m)$ (xem mục 2).

Ý nghĩa của các số lượng tử n, l, m, S .

4. Trình bày về trạng thái của các điện tử trong nguyên tử nhiều điện tử (xem mục 3).

5. Cách biểu diễn cấu hình điện tử của các nguyên tử (xem mục 3).

6. Cơ sở vật lý của bảng hệ thống tuần hoàn. Theo cấu tạo nguyên tử, chu kỳ là gì? Nhóm là gì? Hãy phân biệt nhóm A và nhóm B? Cho ví dụ? (xem mục 4).

7. Thế nào là nguyên tố s , nguyên tố p , nguyên tố d , nguyên tố f ? Cho ví dụ (xem mục 4).

8. Thế nào là kim loại, á kim, khí trơ theo cấu tạo nguyên tử (xem mục 5)?

9. Trình bày sự biến thiên tính chất hóa học của các nguyên tố trong phạm vi một chu kỳ một nhóm A (xem mục 5).

10. Các đại lượng vật lý đặc trưng cho tính chất oxy hóa khử của các nguyên tố (xem mục 5).

Sự biến thiên của các đại lượng này trong phạm vi một chu kỳ, một nhóm. Cho ví dụ.

11. Ký hiệu một trong các đồng vị của nguyên tố là ${}_{25}^{55}\text{R}$.
Hãy xác định :

a) Số proton, số nơtron trong hạt nhân;

b) Viết cấu hình điện tử của nguyên tử đó và tính số điện tử hóa trị của nó.

12. Hạt nhân nguyên tử của một nguyên tố nào đó có 13 neutron, vỏ điện tử của nguyên tử có 12 điện tử.

a) Tính số hạt proton trong hạt nhân và khối lượng nguyên tử (số khối) của nó;

b) Viết cấu hình điện tử của nguyên tố đó.

$$P = 12; M = 25$$

13. Magiê có ba đồng vị Mg^{24} , Mg^{25} , Mg^{26} . Tính nguyên tử lượng trung bình của magiê trong tự nhiên. Nếu thành phần phần trăm khối lượng lần lượt là : 78,6; 10,1 và 11,3.

14. Tính năng lượng của các mức năng lượng thứ hai, thứ ba, thứ tư của nguyên tử hydro. Cho biết:

$$h = 6,625 \times 10^{-27} \text{ er.s}; \quad e = 4,8 \times 10^{-10} \text{ dv GGS}$$

$$m = 9,1 \times 10^{-28} \text{ g}; \quad \sqrt{er} = 6,25 \times 10^{11} \text{ eV}$$

15. Cho biết trị số điện tích hạt nhân của các nguyên tố là : 23, 33, 48, 53, 56.

- Hãy viết cấu hình điện tử theo ký hiệu dãy năng lượng và theo orbitan (ô lượng tử);

- Hãy cho biết vị trí của các nguyên tố trong bảng tuần hoàn và tính chất hóa học của chúng.

16. Viết cấu hình điện tử của các ion



Hãy cho biết tính chất hóa học của các ion trên (tính oxy, tính khử).

17. Các nguyên tố có $Z = 12; 20; 30; 56; 78$ có cấu hình

điện tử như thế nào? Tại sao chúng có số thứ tự nhóm bằng nhau nhưng tính chất hóa học khác nhau?

18. a) Tính số điện tử có thể có (bão hòa) trong một phân lớp có $l = 1$; $l = 3$ và trong một lớp thứ ba, thứ tư, thứ năm;

b) Có bao nhiêu nguyên tố có bốn lớp điện tử.

19. a) Có thể có các phân lớp trong nguyên tử nào đó không:

$2d^5$, $3s^{13}$, $5f^{13}$, $4p^1$, $4s^1$

Hãy giải thích.

b) Các nguyên tố có các phân lớp điện tử ngoài cùng là:

$3s^2 3p^4$ và $4s^2 3d^4$

Hãy xác định vị trí của hai nguyên tố trên trong bảng hệ thống tuần hoàn.

20. Tính độ dài sóng liên kết với điện tử trong nguyên tử hydro. Giả thuyết bán kính nguyên tử là $0,53 \times 10^{-8}$ cm, khối lượng điện tử là $9,1 \times 10^{-28}$ g; nó chuyển động với vận tốc: $2,2 \times 10^9$ cm/s.

Nếu độ chính xác về vận tốc là 10^{-2} cm/s thì độ bất định về vị trí của điện tử là bao nhiêu?

Hướng dẫn trả lời câu hỏi và bài tập

11. Áp dụng công thức

$$= -0,542 \times 10^{-11} \text{er}$$

$$1\text{eV} = 1,6 \times 10^{-12} \text{er}$$

$$0,542 \times 10^{-11} \text{er} \rightarrow = \frac{0,542 \times 10^{-11}}{1,6 \times 10^{-12}} = 3,4 \text{ eV}$$

Với $n = 3, n = 4$ tính tương tự.

15. Nguyên tố có $Z = 23$ có 23e có cấu hình điện tử:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$$

Có công thức orbital : [Ar] $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$
 $4s^2$ $3d^3$

Nguyên tố có $Z = 33$ có 33e, có cấu hình điện tử:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$$

có công thức orbital :

[Ar] $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$
 $4s^2$ $4p^3$ $3d^{10}$

Nguyên tố có $Z = 48$ có 48e có cấu hình điện tử:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$$

Có công thức orbital : [Kr] $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$
 $5s^2$ $4d^{10}$

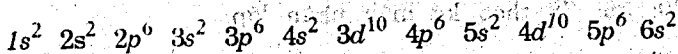
Nguyên tố có $Z = 53$ có 53e, có cấu hình điện tử:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$$

có công thức orbital :

[Kr] $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow\downarrow}$
 $5s^2$ $5p^5$ $4d^{10}$

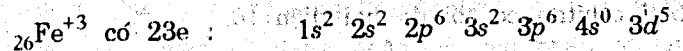
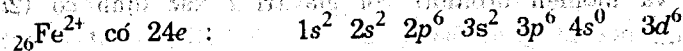
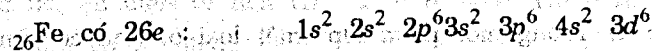
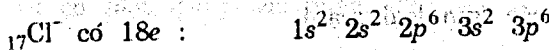
Nguyên tố có $Z = 56$ có 56e, có cấu hình điện tử:



có công thức orbital : [Xe]



16. Cấu hình điện tử của các ion



Lớp vỏ ngoài cùng của ion Cl^- có 8e nên không có khả năng thu thêm điện tử. Ion Cl^- chỉ có thể nhường một điện tử để chuyển thành Cl^0 . Khi đó nó có thể hiện tính khử.

Ion Cl^{5+} có lớp vỏ ngoài cùng là 2e chưa bão hòa hay giả bão hòa nên nó có thể thu thêm điện tử để chuyển thành ion Cl^- (tính oxy hóa). Hoặc nhường thêm hai điện tử chuyển thành ion hóa Cl^{7+} (tính khử).

Ion Cl^{7+} có lớp vỏ ngoài cùng là 8e (bão hòa), không có khả năng nhường điện tử. Nó chỉ có khả năng nhận điện tử để chuyển thành các ion có hóa trị thấp hơn (tính oxy hóa).

Cũng cách giải thích tương tự, ta có:

Fe chỉ có tính khử

Fe^{2+} có cả tính khử và tính oxy hóa

Fe^{3+} có tính oxy hóa và tính khử.

17. Viết cấu hình điện tử của các nguyên tố có $Z = 12$; 20; 30; 56; 78 theo ký hiệu phân lớp.

Chúng có số thứ tự nhóm bằng nhau vì đều có hai điện tử hóa trị.

Các nguyên tố có $Z = 12$; 20; 56 thuộc nhóm IIA vì điện tử đang phân bố vào phân lớp s^2 .

Chúng là các kim loại mạnh.

Các nguyên tố có $Z = 30$; 78 vì có điện tử đang phân bố vào phân lớp d .

Chúng có tính kim loại yếu hơn. Chúng là những nguyên tố d .

18. a) Trong một phân lớp (một loại orbital có cùng hình dạng và mômen orbital) với giá trị l xác định có $(2l + 1)$ orbital.

Mỗi orbital có tối đa hai điện tử.

$l = 1$ sẽ có $(2 \times 1) + 1$ orbital nên sẽ có

$$[(2 \times 1) + 1] \times 2 = 3 \times 2 = 6e$$

Tương tự $l = 3$ sẽ có $[(2 \times 3) + 1] \times 2 = 14e$.

Trong một lớp thứ n có $2n^2$ điện tử.

Như vậy lớp thứ ba sẽ có $2 \times 3^2 = 18e$.

Lớp thứ tư sẽ có $2 \times 4^2 = 32e$.

Lớp thứ 5 sẽ có $2 \times 5^2 = 50e$.

b) Chu kỳ gồm những nguyên tố có số lớp điện tử bằng nhau đúng bằng số thứ tự chu kỳ. Chu kỳ 4 gồm tất cả các nguyên tố có bốn lớp điện tử: từ $4s^1$ đến $4s^2 3d^{10} 4p^6$ tức là 18 nguyên tố.

19. a) Theo dãy năng lượng nguyên tử không tồn tại phân lớp $2d$.

Theo nguyên lý Pauli phân lớp s có tối đa là hai điện tử nên không thể có $3s^3$.

Như vậy có tồn tại các nguyên tố nhiều điện tử mà nguyên tử có một trong các phân lớp

$$4s^1, 3f^{13} \text{ và } 4p^1$$

b) Các nguyên tố có số điện tử ở các phân lớp ngoài cùng là: $3s^2 3p^4$, ở chu kỳ 3, vì nó có lớp điện tử ngoài cùng là lớp thứ ba. Số điện tử hóa trị: $2 + 4 = 6$. Nó ở nhóm VIA (phân nhóm chính nhóm 6).

Nguyên tố $4s^2 3d^4$ có lớp vỏ ngoài cùng là lớp thứ tư, nên nó thuộc chu kỳ 4. Số điện tử hóa trị: $2 + 4 = 6$, nên nó ở nhóm VIB (điện tử đang phân bố vào phân lớp d , tức là nhóm VI phân nhóm phụ).

20.

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{6,625 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{9,1 \times 10^{-31} \text{ kg} \cdot 2,2 \times 10^7 \text{ m/s}} = 0,33 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\Delta x \cdot \Delta v = \frac{h}{m}$$

$$\Delta x \geq \frac{h}{m} \Delta v = \frac{6,625 \times 10^{-34}}{9,1 \times 10^{-31} \% \text{ kg}} \times 10^{-4} \text{ m}$$

$$\Delta x \geq 0,727 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\Delta x > > 10^{-10} \text{ m}, \text{ nên điện tử ở rất xa nguyên tử}$$

Chương II. LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ

1. THỂ NĂNG PHÂN TỬ VÀ CÁC ĐẠI LƯỢNG ĐẶC TRUNG

- Khi hai nguyên tử lại gần nhau (chẳng hạn hai nguyên tử hydro) các hạt tích điện ngược dấu (điện tử, hạt nhân) của hai nguyên tử hút nhau. Hai điện tử có spin ngược dấu hút nhau bằng từ trường ngược dấu của chúng.

Hệ hai nguyên tử tạo thành liên kết chỉ khi thế năng tương tác của hệ nhỏ hơn không ($U < 0$). Khi thế năng tương tác của hệ đạt đến giá trị cực tiểu thì hệ bền vững và hai nguyên tử được liên kết với nhau.

- Khoảng cách giữa hai nguyên tử trong phân tử gọi là độ dài liên kết được tính bằng Å, $1\text{Å} = 10^{-10}\text{m} = 10^{-8}\text{cm}$. Ví dụ, độ dài của liên kết H - H là 0,74Å.

- Năng lượng tỏa ra khi tạo thành liên kết từ hai nguyên tử cô lập gọi là năng lượng liên kết E_{lk} : kJ/mol.

2. PHƯƠNG PHÁP LIÊN KẾT HÓA TRỊ (VALENCE BOND - VB)

- Liên kết hóa học giữa hai nguyên tử về bản chất là lực tương tác điện giữa các hạt nhân với các điện tử hóa trị.

Liên kết xảy ra khi hai nguyên tử có các điện tử độc thân và spin ngược dấu lại gần nhau để tạo thành cặp điện tử dùng chung.

Hoặc liên kết xảy ra giữa một nguyên tử hoặc ion có các orbital trống với nguyên tử, ion có các cặp điện tử hóa trị chưa sử dụng vào liên kết hóa học.

- Khi tạo thành liên kết hóa học giữa hai nguyên tử, $d < 2.r_{ng.tử}$; do đó các đám mây điện tử liên kết phủ lên nhau.

Mức độ xen phủ của hai đám mây điện tử là tiêu chuẩn đánh giá độ bền của liên kết hóa học. Sự xen phủ càng nhiều thì liên kết càng bền.

3. KẾT LUẬN CỦA PAULING

- Liên kết hóa trị được đảm bảo bằng một hay nhiều cặp điện tử dùng chung.

- Mỗi liên kết hóa trị giữa hai nguyên tử được thực hiện bằng một cặp điện tử.

- Hóa trị đo bằng số điện tử độc thân của một nguyên tử là spin hóa trị.

- Hóa trị của một nguyên tử bằng số orbital của mỗi nguyên tử tham gia vào liên kết với các nguyên tử khác (liên kết hóa học thực hiện không chỉ bằng điện tử độc thân, mà cả bằng orbital trống và bão hòa điện tử).

4. CÁC LOẠI LIÊN KẾT HÓA TRỊ

Người ta phân biệt kết σ và liên kết π .

Liên kết σ thực hiện bằng sự xen phủ giữa các orbital s với nhau hoặc orbital s với orbital p , hoặc giữa hai orbital p theo phương dọc trục đám mây của hai nguyên tử. Như thế ta có σ_{s-s} ; σ_{s-p} ; σ_{p-p} .

Liên kết π thực hiện bằng sự xen phủ của các đám mây p hai bên đường nối tâm của hai hạt nhân nguyên tử. Liên kết π tồn tại giữa hai nguyên tử có liên kết bội. Ví dụ: $O = O$; $N \equiv N$; $H_2C = CH_2$; $HC \equiv CH$.

5. LIÊN KẾT HÓA TRỊ VB CÓ CÁC TÍNH CHẤT

- Tính bão hòa.
- Tính phân cực.
- Tính định hướng.

6. SỰ LAI HÓA

- Là sự pha trộn các orbital có hình dạng khác nhau và năng lượng khác nhau thành các orbital có cùng hình dạng và năng lượng như nhau.

Người ta thường gặp các orbital lai hóa sp , sp^2 , sp^3 .

7. PHƯƠNG PHÁP ORBITAN PHÂN TỬ (MOLECULAR ORBITAL - MO)

- Phân tử là một hệ hoàn chỉnh gồm bộ khung các hạt nhân được định vị. Các điện tử phân bố xung quanh bộ khung đó. Mỗi điện tử trong phân tử tương ứng với một hàm ψ_{MO} xác định. Phân tử hai nguyên tử thì orbital là hai tâm (H_2 , O_2), nếu phân tử gồm số lớn nguyên tử thì orbital phân tử

là nhiều tâm. Số orbital phân tử bằng tổng số orbital của các nguyên tử :

$$\psi_{MO} = C_1\psi_1 \pm C_2\psi_2 \pm C_3\psi_3 \pm C_4\psi_4 \dots ,$$

$\psi_1 ; \psi_2 ; \psi_3 ; \psi_4 \dots$: các hàm số orbital nguyên tử của các điện tử 1, 2, 3, 4 ... ;

$C_1, C_2, C_3, C_4 \dots$: các hệ số đặc trưng cho sự thu hút của nguyên tử có điện tử 1, 2, 3, 4 ... vào orbital phân tử.

Nếu độ điện âm của các nguyên tử liên kết bằng nhau thì $C_1 = C_2 = C_3 = C_4 \dots$

Nếu độ điện âm của các nguyên tử khác nhau thì $C_1 \neq C_2 \neq C_3 \neq C_4 \dots$

Các hàm số sóng phân tử ψ_{MO} orbital đặc trưng bởi số lượng tử orbital ; hình dạng orbital và năng lượng orbital xác định : $\sigma, \pi, \delta \dots$

- Sự phân bố các điện tử vào các orbital phân tử tuân theo nguyên lý vững bền và nguyên lý Pauli và quy tắc Hund.

Đối với phân tử hai nguyên tử của các nguyên tố chu kỳ 1 và 2 có hạt nhân nguyên tử bằng nhau ta có :

$$\begin{aligned} \sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y} \approx \\ & \approx \pi_{2p_z} < \pi_{2p_y}^* < \sigma_{2p_x}^* \end{aligned}$$

Nếu năng lượng của các orbital $s - p$ gần bằng nhau thì sự phân bố điện tử theo thứ tự sau :

$$\sigma_1 < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_y} \approx \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y}^* \approx \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$$

Trường hợp này gặp ở các phân tử N_2 , C_2 , B_2 và các ion

- Số liên kết hóa trị

$$N = \frac{\sum e_{lk} - \sum e_{p.lk}^*}{2} \quad (II-1)$$

8. LIÊN KẾT ION

Là liên kết hóa học thực hiện bằng lực tĩnh điện giữa hai ion ngược dấu.

Năng lượng liên kết ion :

$$E_{lk} = I_1 - E_2 - \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (II-2)$$

$n = 10$

I_1 : năng lượng ion hóa của nguyên tử 1;

E_2 : ái lực điện tử của nguyên tử 2;

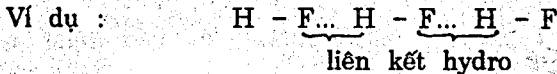
r_0 : khoảng cách giữa tâm hai ion.

9. LIÊN KẾT KIM LOẠI

Liên kết giữa các điện tử hóa trị với các nguyên tử hay ion bằng lực tương tác điện. Theo phương pháp orbital phân tử thì trong tinh thể kim loại các nguyên tử liên kết với nhau nhờ các điện tử hóa trị chuyển động trên các orbital phân tử nhiều tâm. Các trạng thái năng lượng của các orbital phân tử này xấp xỉ bằng nhau hợp thành dãy năng lượng gọi là miền năng lượng. Các điện tử sẽ tồn tại ở các trạng thái năng lượng thấp nhất trong miền gọi là miền hóa trị. Các trạng thái năng lượng cao hơn gọi là miền dẫn điện.

10. LIÊN KẾT HYDRO

Là liên kết thực hiện giữa các phân tử của hợp chất giữa á kim mạnh với hydro, Hydro trong phân tử này với cặp điện tử tự do của nguyên tử á kim mạnh có kích thước bé (F, O, N) ở phân tử khác bên cạnh hoặc trong cùng phân tử.



$$E_{\text{l.k.hydro}} = 8 - 40 \text{ kJ/mol.}$$

11. LỰC HÚT GIỮA CÁC PHÂN TỬ

Giữa các phân tử có tồn tại lực hút tĩnh điện. Nguyên nhân là do sự phân bố các hạt tích điện trong phân tử tạo thành lưỡng cực điện vốn có, hoặc do hiện tượng cảm ứng, hoặc do chuyển động của các hạt mang điện trong khoảng khắc nào đó.

- Phân tử có cực có các hạt mang điện phân bố bất đối xứng tạo nên các trọng tâm điện tích dương và âm ở xa nhau tạo thành lưỡng cực điện : HCl, H₂O.

- Phân tử không cực có các hạt mang điện phân bố đối xứng nên các trọng tâm điện tích dương và âm trùng nhau : H₂, O₂, N₂, CH₄, CO₂.

Độ phân cực phân tử đặc trưng bằng đại lượng mômen lưỡng cực μ .

$$\mu = q.l, \quad (II-3)$$

q : điện tích của cực điện ;

l : độ dài lưỡng cực.

Các phân tử có cực hút nhau bằng cực trái dấu gọi là lực định hướng.

Phân tử có cực hút phân tử không cực bằng lực cảm ứng.

Các phân tử không cực hút nhau nhờ lưỡng cực xuất hiện tức thời gọi là lực phân tán (khuếch tán).

12. PHỨC CHẤT

Phức chất là hợp chất phức tạp. Phân tử phức chất gồm ion phức gọi là nội cấu phối trí, và ion ngoại cấu. Ion phức tồn tại cả trong tinh thể và cả trong dung dịch.

Cấu tạo nội cấu phối trí gồm một ion trung tâm thường là cation kim loại nhóm B và các nguyên tố hai họ lantanoid và actinoid.

Các phối tử liên kết với ion trung tâm bằng liên kết cộng hóa trị theo cơ chế thông thường hoặc theo cơ chế cho - nhận.

Diện tích của ion phức bằng tổng số diện tích của ion trung tâm và các phối tử.

Các phối tử có thể là phân tử trung hòa hoặc anion.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. a) Về mặt thế năng, khi nào hệ hai nguyên tử bền vững tạo thành liên kết hóa học? Vẽ giản đồ thế năng tương tác của hệ.

b) Các đại lượng đặc trưng cho liên kết hóa học.

2. Thế nào là liên kết ion? Cho ví dụ.

Trường hợp nào xảy ra liên kết ion giữa hai nguyên tử?

3. Thế nào là liên kết cộng hóa trị? Cho ví dụ.

Dựa trên đại lượng vật lý nào có thể phân biệt liên kết ion, liên kết cộng hóa trị phân cực và liên kết cộng hóa trị không phân cực? Cho ví dụ.

4. Trình bày về phương pháp liên kết hóa trị VB. Những nội dung cơ bản của phương pháp này? Cho ví dụ.

5. Trình bày về kiểu tạo thành liên kết cặp điện tử VB.

6. Phân biệt liên kết σ và liên kết π . Cho ví dụ.

7. Trình bày về các tính chất của liên kết cộng hóa trị. Cho ví dụ.

8. Trình bày về sự lai hóa và các kiểu lai hóa đã học.

9. Nội dung cơ bản của phương pháp orbital phân tử?

10. Trình bày về liên kết kim loại? Cho ví dụ.

11. Trình bày về liên kết hydro? Cho ví dụ.

12. Thế nào là phân tử không cực, phân tử có cực và sự phân cực phân tử.

13. Trình bày về các loại lực tương tác giữa các phân tử. Vai trò của chúng trong các hiện tượng vật lý, hóa học.

14. Thế nào là phức chất? Cho ví dụ.

Hãy trình bày cấu tạo phân tử phức chất và liên kết hóa học trong phức chất.

15. Theo phương pháp VB, các phân tử sau đây có bao

nhiều liên kết cộng hóa trị : O_2 , F_2 , N_2 . Hãy vẽ sơ đồ biểu thị sự xen phủ giữa các orbital nguyên tử?

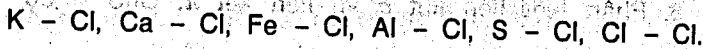
Sắp xếp các phân tử theo độ bền của chúng.

16. Cấu tạo phân tử hình học của các phân tử :

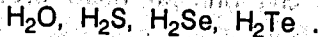


Vẽ sơ đồ biểu thị sự xen phủ giữa các orbital nguyên tử.

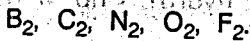
17. Dựa vào thang độ điện âm tương đối, hãy đánh giá mức độ đặc trưng ion của các liên kết :



18. Độ bền vững của liên kết cộng hóa trị thay đổi như thế nào trong các dãy phân tử sau :

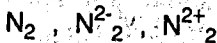
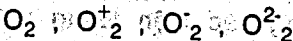


19. Vẽ sơ đồ năng lượng của các phân tử :



Tính số liên kết cộng hóa trị theo phương pháp MO.

20. Vẽ sơ đồ năng lượng của các phân tử, ion sau :



-> Độ dài liên kết của ion nào lớn nhất ? Giải thích.

-> Phân tử ion nào bền nhất ? Giải thích.

21. a) Tính độ dài lưỡng cực của phân tử HCl. Biết mômen lưỡng cực của nó $3,43 \times 10^{-30}$ C.m, $q = 16 \times 10^{-19}$ C.

b) Phân tử nước có độ dài lưỡng cực là $0,38 \times 10^{-10}$ m. Hãy tính mômen lưỡng cực phân tử.

22. Phân tử sau đây có bao nhiêu liên kết hóa học : H_2SO_4 , $Na_2[HgI_4]$; $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$. Hãy viết công thức cấu tạo và nói rõ cơ chế tạo thành từng liên kết.

23. a) Năng lượng ion hóa của nguyên tử flo là 17,4 eV, ái lực điện tử của nó là 3,45 eV.

Độ điện âm của flo là bao nhiêu?

b) Năng lượng ion hóa của nguyên tử natri là 5,14 eV, ái lực điện tử của nó là 0,74 eV.

Hãy tính năng lượng liên kết của phân tử NaF ở trạng thái hơi, $r_0 = 2,31 \times 10^{-10}$ m = 2,31 Å.

24. Nguyên tử nitơ trong ion NH_4^+ và phân tử NH_3 có các orbital lai hóa thuộc dạng nào? Cấu trúc hình học của chúng thế nào? Hãy giải thích.

Hướng dẫn trả lời câu hỏi và trả lời

1. a) Về mặt thế năng, hệ hai nguyên tử tạo liên kết hóa học chỉ khi thế năng của hệ có thế năng cực tiểu nghĩa là $U < 2E_0$

E_0 : năng lượng của nguyên tử cô lập.

Sơ đồ thế năng tương tác xem trong Giáo trình hóa cơ sở, tập I.

b) Các đại lượng đặc trưng cho liên kết hóa học :

- Độ dài liên kết d ;

- Năng lượng liên kết E_{lk}

2. Liên kết ion là liên kết hóa học thực hiện giữa hai ion tích điện ngược dấu nhờ lực hút tĩnh điện. Trường hợp xảy ra giữa nguyên tử kim loại mạnh với nguyên tử á kim mạnh có hiệu độ điện âm không nhỏ hơn 2.

3. Liên kết cộng hóa trị là liên kết hóa học thực hiện bằng một hay nhiều cặp điện tử dùng chung.

Trường hợp xảy ra liên kết cộng hóa trị hai nguyên tử có độ điện âm bằng nhau hoặc hiệu độ điện âm nhỏ hơn 2.

Ví dụ

Dựa vào độ điện âm của hai nguyên tử tham gia liên kết người ta phân biệt thành : liên kết cộng hóa trị thuần túy; liên kết cộng hóa trị phân cực; liên kết ion. Liên kết cộng hóa trị thuần túy (không phân cực) có độ điện âm bằng nhau.

Liên kết cộng hóa trị phân cực (hiệu độ điện âm lớn hơn không và nhỏ hơn 2).

Liên kết ion có hiệu độ điện âm lớn hơn 2.

Ngoài ra còn phân biệt bằng đại lượng mômen lưỡng cực μ

$\mu = 0$, liên kết cộng hóa trị không phân cực

$4,5D > \mu > 0$, liên kết cộng hóa trị phân cực

$\mu > 4,5D$, liên kết ion

$D = 3,3 \times 10^{-30}$ C.m.

4. Phương pháp VB về liên kết cộng hóa trị thừa nhận giả thiết liên kết cộng hóa trị được đảm bảo bằng một hay nhiều cặp điện tử dùng chung.

Thật vậy, xét sự hình thành phân tử H_2 từ hai nguyên tử cô lập :

Khi hai nguyên tử hydro lại gần nhau sẽ xuất hiện những tương tác tĩnh điện giữa các hạt mang điện ngược dấu. Có hai trường hợp xảy ra :

- hai nguyên tử có điện tử độc thân spin ngược dấu :
 $U < 2E_0$;

- hai nguyên tử có điện tử độc thân spin cùng dấu :
 $U > 2E_0$;

U : thế năng của hệ ; E_0 : năng lượng của nguyên tử tự do.

Như vậy hệ hai nguyên tử hydro có spin ngược dấu bền vững tạo thành liên kết hóa học.

$$\text{Kết quả tính toán } d = 0,74\text{\AA} \quad E_{1k} = 2E_0 - U.$$

Vì độ dài liên kết $d = 0,74\text{\AA} < 2,053\text{\AA}$, nên rõ ràng hai đám mây điện tử của hai nguyên tử xen phủ lên nhau.

d càng ngắn thì sự xen phủ của hai đám mây đơn điện tử của hai nguyên tử liên kết càng nhiều, liên kết càng bền.

Theo Pauling : Bản chất của liên kết cộng hóa trị là lực tương tác điện giữa hạt nhân với một hay nhiều cặp điện tử dùng chung.

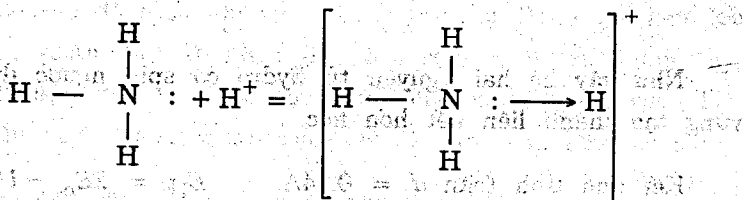
Cặp điện tử dùng chung có thể tạo thành do sự tương

tác từ trường của hai đám mây đơn điện tử có spin ngược dấu của hai nguyên tử tham gia liên kết, hoặc từ cặp điện tử của một nguyên tử bỏ ra, còn nguyên tử kia có orbital tự do (liên kết cho - nhận). Liên kết cộng hóa trị càng bền nếu sự xen phủ của các đám mây điện tử tham gia liên kết càng nhiều. Bởi vậy liên kết cộng hóa trị tạo thành theo phương xác định để đảm bảo sự xen phủ giữa các đám mây là cực đại.

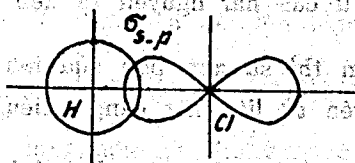
5. Các kiểu tạo thành cặp điện tử liên kết :

- Cặp điện tử liên kết được hình thành do kết quả sự xen phủ của hai đám mây đơn điện tử có spin ngược dấu : H_2 , Cl_2 , O_2 ... ;

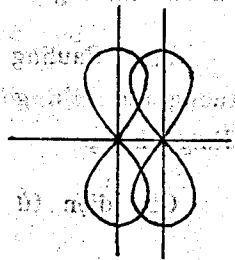
- Cặp điện tử liên kết tạo thành do một nguyên tử có cặp điện tử không phân chia đưa ra. Còn nguyên tử hay ion kia có orbital tự do. Ví dụ :



6. Liên kết σ thực hiện giữa hai đám mây có phương xen phủ nằm trên đường nối tâm hai hạt nhân. Ví dụ, HCl



Liên kết π thực hiện giữa hai đám mây đơn điện tử có phương xen phủ hai bên đường nối tâm hai hạt nhân.



7. Liên kết cộng hóa trị có tính chất sau:

- Tính bão hòa : Mỗi nguyên tử chỉ có một số hữu hạn orbital hóa trị nên mỗi nguyên tử chỉ có một số liên kết xác định với các nguyên tử các nguyên tố khác;

- Tính phân cực : Các nguyên tử của các nguyên tố có độ điện âm khác nhau, nên khi tạo thành liên kết mật độ đám mây điện tử liên kết sẽ bị nguyên tử có độ điện âm lớn hơn thu hút, do đó sự phân bố các hạt tích điện bị phân cực điện. Liên kết bị phân cực (trừ trường hợp phân tử tạo thành từ hai nguyên tử của cùng một nguyên tố);

- Tính định hướng : Tiêu chuẩn để đánh giá độ bền vững của liên kết hóa học là độ xen phủ của các orbital điện tử liên kết có spin ngược dấu. Để đảm bảo độ xen phủ cực đại, các orbital đơn điện tử phải xen phủ theo phương nối tâm hai hạt nhân. Tính chất này gọi là tính định hướng. Kết quả giữa hai liên kết xuất phát từ một nguyên tử (trung tâm) tạo thành góc hóa trị.

8. Sự lai hóa là sự pha trộn các orbital nguyên tử có hình dạng và năng lượng khác nhau của cùng mức năng lượng tạo thành các orbital có cùng hình dạng và năng lượng như nhau : người ta thường gặp các orbital lai hóa sp , sp^2 , sp^3 ...

Vẽ sơ đồ các đám mây lai hóa.

9. Nội dung cơ bản của phương pháp orbital phân tử (xem mục 7).

10. Liên kết kim loại xem mục 9.

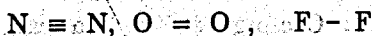
11. Liên kết hydro xem mục 10.

12. Phân tử có cực, không cực, sự phân cực phân tử xem mục 11.

13. Trình bày về lực hút giữa các phân tử (xem mục 11).

14. Trình bày phức chất và liên kết hóa học trong phức chất (xem mục 12).

15. Theo phương pháp VB các phân tử sau đây có công thức cấu tạo :



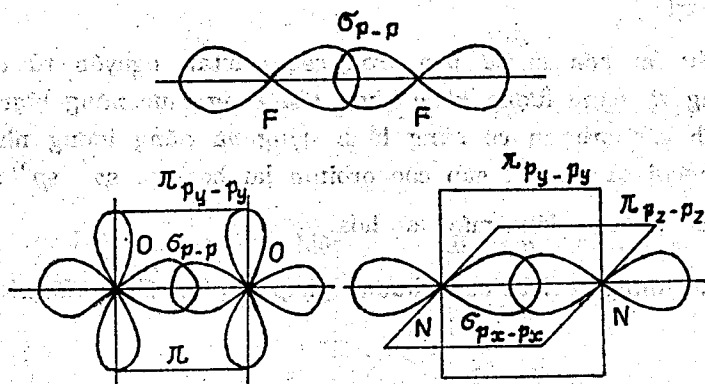
Mỗi một gạch là một liên kết cộng hóa trị tức là một cặp điện tử dùng chung.

Phân tử N_2 được đảm bảo bằng ba liên kết : một liên kết σ_{p-p} và hai liên kết π_{p-p}

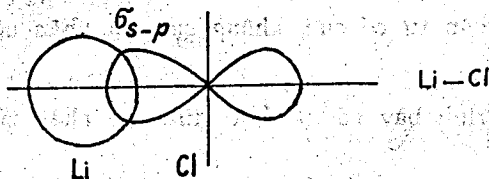
Phân tử O_2 được đảm bảo bằng hai liên kết : một liên kết σ_{p-p} và một liên kết π_{p-p}

Phân tử F_2 được đảm bảo bằng một liên kết σ_{p-p} .

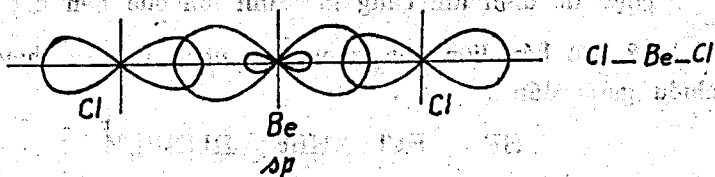
Thứ tự sắp xếp theo độ bền vững của phân tử



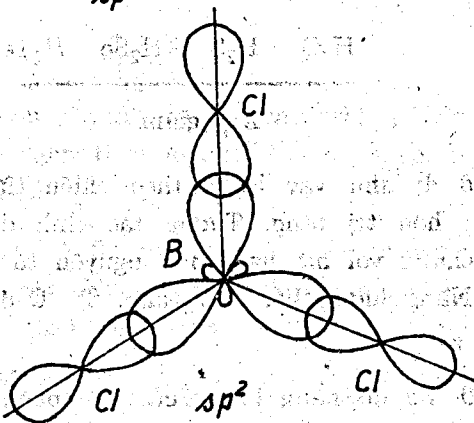
16. Phân tử LiCl có cấu hình hình học là đường thẳng



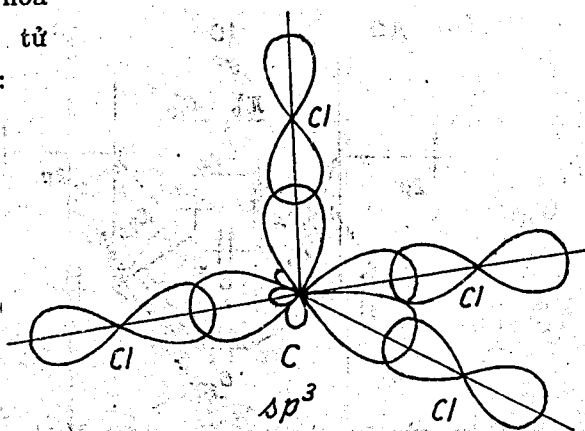
Phân tử BeCl_2 có cấu hình hình học là đường thẳng do sự lai hóa sp của nguyên tử Be quyết định.



Phân tử BCl_3 có cấu hình hình học là tam giác đều, do sự lai hóa sp^2 của các orbital hóa trị thuộc nguyên tử trung tâm B quyết định :



Phân tử CCl_4 có cấu hình hình học là tứ diện đều, do sự lai hóa các orbital hóa trị thuộc nguyên tử carbon quyết định:



Sơ đồ năng lượng của C_2 , N_2 cũng tương tự như B_2 .

$$C_2[KK]\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2py}^2 \approx \pi_{2pz}^2$$

C_2 : nghịch từ

$$N = \frac{6-2}{2} = 2.$$

$$N_2[KK]\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2py}^2 \approx \pi_{2pz}^2\sigma_{2px}^2$$

N_2 : nghịch từ

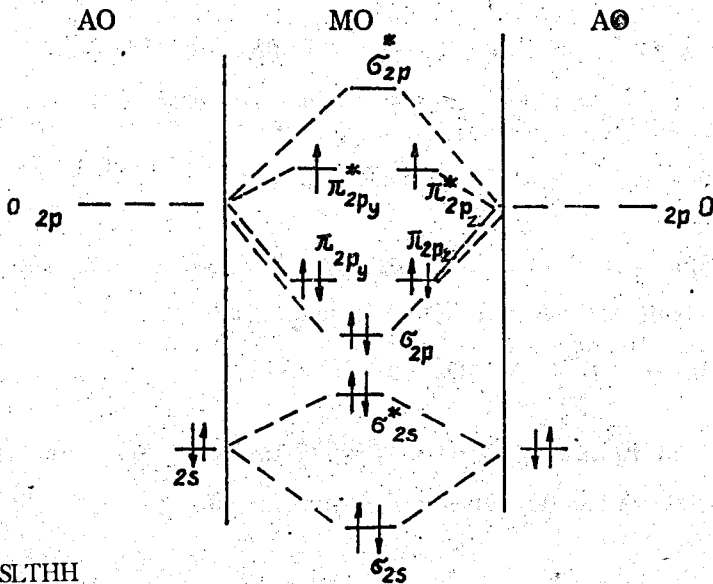
$$N = \frac{8-2}{2} = 3.$$

Các điện tử bổ sung phân bố vào các orbital tiếp theo có năng lượng cao hơn tuân theo nguyên lý vững bền, nguyên lý Pauli và qui tắc Hund.

Ở nguyên tử oxy và flo có trạng thái năng lượng orbital s và p ở xa nhau nên không che phủ với nhau do đó dãy năng lượng phân tử theo thứ tự sau :

$$F_2[KK]\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2px} < \pi_{2py} \approx \pi_{2pz} < \pi_{2py}^* \approx \pi_{2pz}^* < \sigma_{2px}^*$$

$$O_2[KK]\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2} < \sigma_{2px}^2 < \pi_{2py}^2 \approx \pi_{2pz}^2 < \pi_{2py}^{*1} \approx \pi_{2pz}^{*1} < \sigma_{2px}^*$$



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

Oxy là chất thuận từ vì có hai điện tử độc thân.

Phân tử F_2 có sơ đồ năng lượng tương tự như O_2 . Hai điện tử tiếp theo bổ sung vào hai orbital $\pi_{2p_y}^* \approx \pi_{2p_z}^*$:

$$N = \frac{8 - 6}{2} = 1.$$

20. Vẽ sơ đồ năng lượng của phân tử oxy như bài 19. Sơ đồ năng lượng của ion O_2^+ kém phân tử oxy một điện tử, như vậy số liên kết :

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

Ion O_2^- hơn phân tử oxy một điện tử điền vào orbital $\pi_{2p_y}^* \approx \pi_{2p_z}^*$, như thế số liên kết hay hóa trị :

$$N = \frac{8 - 5}{2} = 1,5.$$

Ion O_2^{2-} hơn phân tử oxy hai điện tử. Hai điện tử này điền vào $\pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^*$. Như vậy số liên kết cộng hóa trị :

$$N = \frac{8 - 6}{2} = 1.$$

Như vậy độ dài liên kết càng lớn nếu số liên kết càng giảm. Như thế độ dài liên kết ngắn nhất là ion O_2^+ và dài nhất là ion O_2^{2-} : ion O_2^+ là bền nhất.

Phân tử N_2 , các ion N_2^- , N_2^+ làm tương tự. Phân tử N_2 bền nhất và có độ dài liên kết ngắn nhất.

21. a) Tính độ dài lưỡng cực của phân tử HCl :

$$\mu = q.l$$

nên

$$l = \frac{\mu}{q} = \frac{3,43 \times 10^{-30} \text{ C.m}}{1,6 \times 10^{-19} \text{ C}} =$$
$$= 2,14 \times 10^{-11} \text{ mm} = 0,214 \times 10^{-10} \text{ m.}$$

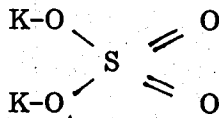
b) Mômen lưỡng cực của H₂O là

$$\mu = 0,38 \times 10^{-10} \text{ m. } 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$$
$$= 0,608 \times 10^{-29} \text{ C.m.}$$

Đổi 1D = $3,3 \times 10^{-30}$ C.m

$$\mu = \frac{0,608 \times 10^{-29}}{3,3 \times 10^{-30}} = 1,84 \text{ D.}$$

22. K₂SO₄ có công thức cấu tạo là :

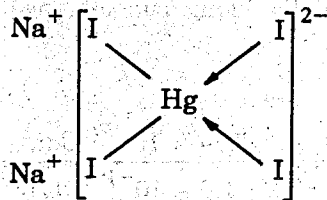


Phân tử có tồn tại sáu liên kết. Trong sáu liên kết đó có hai liên kết kép S = O, một trong đó là liên kết σ , liên kết còn lại là π .

Liên kết K - O là liên kết ion.

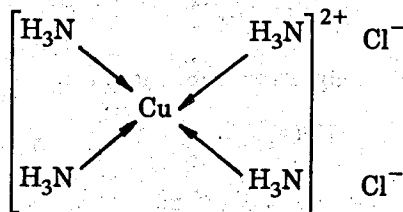
Liên kết S - O là liên kết cộng hóa trị phân cực theo cơ chế thông thường.

Phân tử N₂[HgI₄] có công thức cấu tạo :



Phân tử natri tetraiodomecuat $\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$ có hai liên kết ion natri với ion phức $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Trong nội cấu, nguyên tử trung tâm Hg có hai liên kết cộng hóa trị phân cực thông thường và hai liên kết cộng hóa trị kiểu cho - nhận với bốn nguyên tử iot.

Phân tử $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ có tồn tại hai liên kết ion giữa hai ion. Cl^- với ion phức tetraamino đồng II. Trong ion phức tồn tại bốn liên kết giữa nguyên tử trung tâm đồng hóa trị hai với bốn nguyên tử nitơ có cặp điện tử chưa sử dụng của bốn phân tử NH_3 theo cơ chế cho - nhận :



Liên kết cho - nhận ký hiệu bằng mũi tên từ nguyên tử cho điện tử đến nguyên tử hay ion nhận điện tử.

23. a) Độ âm điện của nguyên tố :

$$\chi = I + E$$

$$\chi = 17,40 + 3,45 = 20,85 \text{ eV.}$$

b) Điện tích của ion Na^+ và F^- đều bằng $1e$. Năng lượng liên kết ion của phân tử NaF :

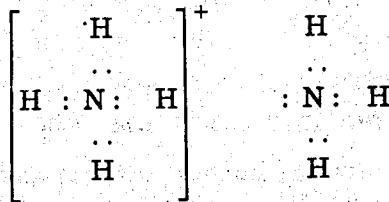
$$E_{\text{lk}} = I_{\text{Na}} - E_{\text{F}} - \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) =$$

$$n = 10 ;$$

$$E_{lk} = +5,14 - 3,45 \frac{(4,8 \times 10^{-10})^2}{1,6^{-12} \times 2,31 \times 10^{-8} \text{ cm}} (0,9) =$$

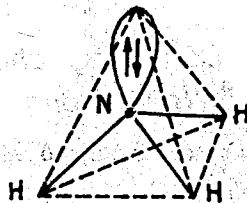
$$= 4,9 \text{ eV.}$$

24. Ion NH_4^+ và NH_3 lớp điện tử hóa trị của nguyên tử nitơ chứa bốn cặp điện tử.



Cả hai trường hợp các orbital của nguyên tử nitơ ở trạng thái lai hóa sp^3 . Khi đó trục của các orbital hướng đến đỉnh của tứ diện.

Ở ion NH_4^+ tất cả các đỉnh của tứ diện đều có các nguyên tử hydro chiếm giữ. Tâm tứ diện là nguyên tử nitơ. Ở phân tử NH_3 các nguyên tử hydro chỉ chiếm ba đỉnh của tứ diện, còn đỉnh thứ tư là cặp điện tử tự do. Bởi vậy dạng hình học của phân tử NH_3 là hình chóp tam giác.



Chương III. CÁC TRẠNG THÁI TẬP HỢP CỦA CÁC CHẤT

Ở điều kiện xác định, mỗi chất có thể tồn tại ở một trong ba trạng thái : trạng thái khí, trạng thái lỏng hoặc trạng thái rắn.

I. TRẠNG THÁI KHÍ

1.1. Đặc điểm của trạng thái khí

- Kích thước của các phân tử khí rất nhỏ so với thể tích mà chúng chiếm chỗ;

- Các phân tử khí chuyển động không ngừng với vận tốc luôn luôn thay đổi về độ lớn, về hướng và có khuynh hướng chiếm toàn bộ bình chứa ;

- Các phân tử khí chỉ tương tác với nhau khi va chạm ; va chạm giữa chúng và với thành bình là va chạm đàn hồi.

1.2. Đặc trưng cho mỗi trạng thái của chất khí là một bộ các thông số trạng thái

Đó là các thông số nhiệt độ T , áp suất p , thể tích v , số mol n . Nói cách khác

$$p = f(T, v, n)$$

Với 1 mol khí ta có phương trình :

$$pV = RT \quad (\text{III-1})$$

V : thể tích phân tử gam;

R : hằng số khí lý tưởng, $R = 8,31 \text{ kJ/kmol.độ}$ khi áp suất đo bằng Pascal ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$) và thể tích đo bằng mét khối.

Với n mol khí, phương trình có dạng :

$$pV = nRT, \quad (\text{III-2})$$

$$v = nV;$$

$$\text{Thay } n = \frac{m}{M}$$

m : khối lượng của n mol khí

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (\text{III-3})$$

Các phương trình trên gọi là phương trình trạng thái khí lý tưởng có tên gọi phương trình Clapeyron - Mendeleev.

Điều kiện tiêu chuẩn được quy định như sau :

$$p = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa tức là } 1 \text{ atm hay } 760 \text{ mmHg.}$$

$$T = 273,15 \text{ K} \approx 273 \text{ K.}$$

1.3. Định luật Dalton

Áp suất toàn phần của hỗn hợp khí bằng tổng các áp suất riêng phần của từng khí trong hỗn hợp

$$p = p_a + p_b + p_c + \dots \quad (\text{III-4})$$

$$p = \sum_i p_i$$

1.4. Thuyết động học chất khí

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

- Phân tử khí có khối lượng, có kích thước không đáng kể so với thể tích chúng chiếm chỗ;
- Giữa các phân tử không có lực tương tác và chỉ có va chạm đàn hồi giữa chúng với nhau và với thành bình;
- Động năng trung bình của các phân tử khí :

$$\overline{E_i} = \frac{Mu^2}{2} = \frac{3}{2}kT, \quad (\text{III-5})$$

u : vận tốc toàn phương trung bình ;

M : khối lượng phân tử.

Trong một lượng khí ở điều kiện xác định $\langle T \rangle$, các phân tử khí khác nhau có động năng riêng :

$$E_i = \frac{Mu_i^2}{2} ; E_i = E_d$$

Vì với một chất khí M là hằng số, E_i tỷ lệ với u_i^2 .

Maxwell đã thiết lập biểu thức mô tả sự phân bố các phân tử khí theo động năng :

$$N_i = N a e^{-E_i/RT} \quad (\text{III-6})$$

N_i : số phân tử khí chuyển động với vận tốc u_i có động năng E_i ;

N : tổng số phân tử khí ;

a : hệ số tỉ lệ, là hằng số ở nhiệt độ không đổi ;

e : cơ số lôgarit tự nhiên.

1.5. Khí thực

Thực tế các khí thực có tương tác giữa các phân tử nhất là ở áp suất cao và nhiệt độ thấp.

Thể tích của các phân tử khí là đáng kể khi nghiên cứu ở áp suất cao.

Thực nghiệm cho thấy ở áp suất cao hơn điều kiện tiêu chuẩn, phương trình trạng thái khí lý tưởng cho kết quả không phù hợp.

Để áp dụng phương trình trạng thái cho khí thực; Van der Waals đã đưa vào các thừa số bổ sung. Khi đó phương trình có dạng :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT, \quad (\text{III-7})$$

$\frac{a}{V^2}$: số hạng đặc trưng cho lực tương tác giữa các phân tử.

b : số hạng đặc trưng cho thể tích riêng của các phân tử.

2. TRẠNG THÁI RẮN

2.1. Chất kết tinh. Chất vô định hình

- Trạng thái rắn có hai loại là : chất kết tinh và chất vô định hình.

Chất kết tinh có cấu trúc mạng tinh thể, trong đó các phân tử sắp xếp theo trật tự xác định.

Chất kết tinh có nhiệt độ nóng chảy xác định. Các tính chất vật lý, hóa học diễn ra theo các phương khác nhau không giống nhau, đó là tính bất đẳng hướng.

Chất vô định hình không có cấu trúc tinh thể, các phân tử sắp xếp hỗn độn. Chất vô định hình không có nhiệt độ nóng chảy xác định. Có tính đẳng hướng

2.2. Các loại mạng tinh thể

Tùy theo bản chất liên kết hóa học trong tinh thể người ta phân biệt :

- Mạng tinh thể ion : lực liên kết giữa các phân tử là liên kết ion ;

- Mạng tinh thể nguyên tử : liên kết giữa các nguyên tử là liên kết cộng hóa trị ;

- Mạng tinh thể phân tử : liên kết giữa các phân tử là lực Van der Waals ;

- Mạng tinh thể kim loại : liên kết giữa các nguyên tử, ion dương là với khí quyển điện tử hóa trị.

2.3. Hiện tượng đồng hình và tính đa hình

- Đồng hình là hiện tượng các chất khác nhau khi kết tinh tạo thành các tinh thể có cùng hình dạng và cùng kích thước.

- Đa hình là tính chất của một số chất khi kết tinh ở những điều kiện khác nhau tạo thành các loại tinh thể có dạng hình học khác nhau.

3. TRẠNG THÁI LỎNG

Trạng thái lỏng là trạng thái ngưng tụ trong đó động năng của phân tử tương đương với thế năng tương tác giữa các phân tử.

Các phân tử lỏng luôn luôn chuyển động. Chúng có thể trượt lên nhau, rời từ chỗ này sang chỗ khác ; nhưng hình dạng của chất lỏng phụ thuộc vào bình chứa.

Về mặt cấu tạo chất lỏng người ta khẳng định rằng trạng thái lỏng trong phạm vi hẹp có cấu trúc như cấu trúc tinh thể (trật tự gần) nhưng trong phạm vi lớn hơn trạng thái cấu trúc bị đảo lộn (mất trật tự xa). Sở dĩ như vậy là do sự chuyển động của các phân tử ở trạng thái lỏng đã làm xuất hiện cấu trúc tinh thể ở nơi này nhưng trong khoảng khác các phân tử rời đi chỗ khác thì cấu trúc tinh thể ở nơi này mất đi và nơi khác lại hình thành.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Đặc điểm của trạng thái khí ? Viết phương trình trạng thái khí lý tưởng và nêu ý nghĩa của các đại lượng, phạm vi áp dụng (xem mục 1, phần 1, 1, 1, 2).

2. Nội dung thuyết động học chất khí. Viết phương trình phân bố các phân tử khí theo vận tốc. Nêu ý nghĩa vật lý của các đại lượng (xem mục 1, 1, 1, 2).

3. Phân biệt chất kết tinh, chất vô định hình? Phân biệt các loại mạng tinh thể? Hiện tượng đồng hình, tính đa hình (xem mục 2).

4. Hãy chứng minh định luật Avogadro dựa vào phương trình trạng thái (xem mục 1)?

5. Tính khối lượng phân tử của benzen biết rằng 600 ml hơi của nó ở 87°C áp suất là $8,32 \times 10^4$ Pa cân nặng 1,3 g.

6. Xác định áp suất riêng của hỗn hợp khí gồm O_2 và SO_2 có thể tích lần lượt là 2 lít và 4 lít lấy ở áp suất như nhau là 100 kPa. Thể tích hỗn hợp là 6 lít.

7. Trộn $0,04 \text{ m}^3$ khí N_2 ở áp suất $p = 96$ kPa với $0,02 \text{ m}^3$ O_2 . Thể tích chung của hỗn hợp là $0,06 \text{ m}^3$. Áp suất toàn phần là 97,6 kPa. Tính áp suất của oxy trước khi trộn.

8. 250 ml hydro thu được trên mặt nước ở 26°C và áp suất 98,7 kPa. Áp suất hơi nước bão hòa ở nhiệt độ này là 3,4 kPa. Tính thể tích khí hydro ở điều kiện tiêu chuẩn và khối lượng của nó.

9. a) Tính áp suất riêng phần của hỗn hợp khí khi trộn 2 lít khí A ở áp suất $p = 700$ mmHg với 3 lít khí B ở áp suất $p = 800$ mmHg ở 27°C .

b) Tính áp suất toàn phần của hỗn hợp ;

c) Tính số gam mỗi khí trong hỗn hợp nếu A là hidro, B là oxy.

Biết thể tích hỗn hợp là 5 lít.

10. a) Xác định phân tử gam của một hỗn hợp khí gồm 60% Cl_2 , 25% Br_2 và 15% O_2 theo khối lượng ;

b) Tính thành phần hỗn hợp theo thể tích.

11. a) Tính động năng trung bình và vận tốc toàn phương trung bình của khí hydro ở nhiệt độ 0°C và 27°C ;

b) Nếu tỷ lệ số phân tử $\frac{N_i}{N} = 0,05$ thì E_i là bao nhiêu ?

Hướng dẫn trả lời câu hỏi và bài tập

$$5. M = \frac{1,3 \times 10^3 \text{ kg} \times 8,31 \times 360^{\circ}}{8,32 \cdot 10^4 \cdot 6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3} = 78 \text{ g/mol}$$

Khối lượng phân tử là 78 đơn vị cacbon.

6. Theo đầu bài :

V_{O_2} trong hỗn hợp tăng lên 3 lần là $\frac{6}{2}$;

V_{SO_2} trong hỗn hợp tăng lên 1,5 lần là $\frac{6}{4}$,

nên áp suất riêng phần giảm đi với số lần tương ứng. :

$$p_{\text{O}_2} = \frac{100}{3} \text{ kPa} = 33,3 \text{ kPa} ;$$

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{100}{1,5} \text{ kPa} = 66,7 \text{ kPa} .$$

7. Thể tích N_2 tăng lên $\frac{0,06}{0,04} = 1,5$.

$$p_{\text{N}_2} = \frac{96}{1,5} = 64 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{O}_2} = p_{\text{t.p}} - p_{\text{N}_2} = 97,6 - 65 = 33,6 \text{ kPa} .$$

$$8. \quad p_{H_2} = p_{t.p} - p_{H_2O} = 98,7 - 4,4 = 95,3 \text{ kPa}$$

p_{H_2} ở điều kiện tiêu chuẩn :

$$\frac{p_o v_o}{T_o} = \frac{p_1 v_1}{T_1}$$

$$p_o = 101,325 \text{ kPa} \quad T_1 = 299 \text{ K}$$

$$T_o = 273 \text{ K} \quad p_1 = 95,4 \text{ kPa}$$

$$v_1 = 0,25 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$v_o = \frac{95,3 \times 273 \times 0,25 \times 10^{-3}}{101325 \times 299} = 0,205 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

Khối lượng khí hydro là

$$\frac{2 \times 0,205l}{22,4l} = 0,0184 \text{ g}$$

9. Áp suất tỷ lệ nghịch với thể tích

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1}$$

$$p_A = \frac{700 \times 2}{5} = 280 \text{ mmHg}$$

$$p_B = \frac{800 \times 3}{5} = 480 \text{ mmHg}$$

$$p_{t.p} = 280 + 480 = 760 \text{ mmHg} = 101,325 \text{ kPa}$$

- Áp dụng phương trình trạng thái khí lý tưởng

$$pv = nRT$$

$$n = n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2}$$

$$p_{\text{H}_2} v = n_{\text{H}_2} RT$$

do đó
$$n_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot v}{RT} = \frac{280 \times 5}{300 \times 62400} = 0,000074$$

$$R = 62400 \text{ ml.mgHg.K}^{-1}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{480 \times 5}{300 \times 62400} = 0,0014$$

$$m_{\text{H}_2} = 2 \times n_{\text{H}_2} = 0,000074 \times 2 = 1,48 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$m_{\text{O}_2} = 32 \times n_{\text{O}_2} = 0,00448 = 4,48 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$10. \quad M = \frac{M_{\text{Cl}_2} \times n_{\text{Cl}_2} + M_{\text{Br}_2} \times n_{\text{Br}_2} + M_{\text{O}_2} \times n_{\text{O}_2}}{n_{\text{Cl}_2} + n_{\text{Br}_2} + n_{\text{O}_2}} =$$

$$= \frac{71 \frac{60}{71} + 160 \frac{25}{160} + 32 \frac{15}{32}}{\frac{60}{71} + \frac{25}{160} + \frac{15}{32}} =$$

$$= \frac{100}{\frac{60}{71} + \frac{25}{160} + \frac{15}{32}} = 68$$

Theo định luật Avogadro ở điều kiện nhiệt độ và áp suất không đổi, thể tích các chất khí tỷ lệ với số phân tử gam, nên thành phần thể tích chính là thành phần số phân tử gam.

$$\% \text{Cl}_2 = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{Cl}_2} + n_{\text{Br}_2} + n_{\text{O}_2}} \times 100 = \frac{0,845 \times 100}{1,471} = 57,3\%$$

$$\%Br_2 = \frac{0,156}{1,471} \times 100 = 10,5\%$$

$$\%O_2 = 100 - (57,3 + 10,5) = 39,2\%$$

11. Áp dụng hai công thức sau

$$\overline{E_d} = \frac{3}{2} kT = \frac{Mu^2}{2}$$

$$N_i = Ne^{-E_i/RT}$$

Biết $M_{H_2} = 2$.

Phần II. CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

Chương IV. CƠ SỞ NHIỆT ĐỘNG HÓA HỌC

1. NGUYÊN LÝ I

$$\delta Q = \delta A + dU$$

$$Q = A + \Delta U$$

Q, A : nhiệt lượng và lượng công mà hệ trao đổi với môi trường;

U : nội năng (hàm trạng thái), nội năng của hệ cô lập không đổi.

Khi $T = \text{const}$: $dU = 0$

$$\delta A_T = PdV$$

$$Q_T = A_T = \int_1^2 p dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Khi $V = \text{const}$: $\delta A = pdV = 0$

$$\delta Q_V = dU = C_V dT$$

$$Q_V = \Delta U = \int_1^2 C_V dT$$

Khi $P = \text{const}$: $\delta Q_P = dU + pdV = d(U + pV) = dH$

$H = U + pV$ là entanpi, cũng là hàm trạng thái.

$$Q_p = \Delta H = \int_1^2 C_p dT$$

Quá trình đoạn nhiệt $\delta Q = 0$

$$\delta A = -dU$$

$$A = -\Delta U.$$

2. NHIỆT HÓA HỌC

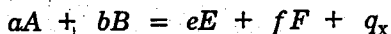
$$q_{\text{nhiệt hóa học}} = -Q_{\text{nhiệt động}}$$

- Định luật Hess :

$$q_v = -Q_v = -\Delta U$$

$$q_p = -Q_p = -\Delta H$$

Với phản ứng



$$q_x = eq_{\text{sinh E}} + fq_{\text{sinh F}} - aq_{\text{sinh A}} - bq_{\text{sinh B}}$$

- Định luật Kirchhoff :

$$\frac{\delta q}{\delta T} = -\Delta C$$

ΔC : biến thiên nhiệt dung của chất phản ứng

$$\Delta U_T = \Delta U_{298} + \int_{298}^T \Delta C_v dT$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

Nếu bỏ qua sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ thì :

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_p(T - 298).$$

3. NGUYÊN LÝ II

Hiệu suất chu trình Carno

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Từ đó ta có tổng nhiệt rút gọn của chu trình :

$$\int \frac{\delta Q}{T} = 0 \text{ và } \frac{\delta Q}{T} = dS$$

S là entropi, nó là hàm trạng thái. Như vậy $\delta Q = T.dS$;

S là yếu tố khuếch độ của sự trao đổi nhiệt.

Biểu thức toán học của nguyên lý II :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Với các quá trình trong hệ cô lập $dS \geq 0$ và $\Delta S \geq 0$.

$$\text{Khi } T = \text{const} : \Delta S_T = \frac{Q_T}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\text{Khi } V = \text{const} : \Delta S_V = \int_1^2 C_v \frac{dT}{T}$$

đb tính sự biến thiên entropy của 2 mol H_2 từ 300K đến 600K ở áp suất không đổi.

Khi $P = \text{const} : \Delta S_p = \int_1^2 C_p \frac{dT}{T}$

- Chất nguyên chất từ 0°K đến $T^\circ\text{K}$ ở $p = \text{const}$

$$S_T = S_0 + \int_0^{T_{nc}} C_{p,r} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{nc}}{T_{nc}} + \int_{T_{nc}}^{T_s} C_{p,l} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_s}{T_s} + \int_{T_s}^T C_{p,h} \frac{dT}{T}$$

Với phản ứng $aA + bB = eE + fF$ thì biểu thức entropy

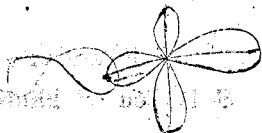
$$\Delta S_{pu} = eS'_E + fS'_F - aS'_A - bS'_B$$

- Giữa entropy và xác suất nhiệt động W có hệ thức liên hệ sau :

$$S' = k \ln W$$

k : hằng số Boltzmann

$$k = \frac{R}{N} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/độ}$$



4. NĂNG LƯỢNG TỰ DO - THỂ HÓA HỌC

Từ nguyên lý I và II ta có biểu thức chung

$$TdS \geq dU + \delta A$$

$$\delta A = pdV + dA'$$

$\delta A'$: công chống các ngoại lực khác ngoài công giãn nở.

Khi $\delta A' = 0$ thì quá trình đạt đến cân bằng

$$dU \leftarrow TdS - pdV \rightarrow U = U(S, V)$$

$$dH = TdS + VdP \rightarrow H = H(S, P)$$

$$dF = -SdT - PdV \rightarrow F = F(T, V)$$

$$dG = -SdT + VdP \rightarrow G = G(T, P)$$

Các hàm U, H, F, G là hàm đặc trưng.

- Hai hàm F và G tiện lợi vì các thông số T, P, V đều đo được bằng thực nghiệm. Khi $\Delta A' \neq 0$ thì

$$dF = -SdT - PdV - \delta A'_{\max}$$

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

Khi $T, V = \text{const}$ thì $A'_{\max T, V} = -\Delta F$

Khi $T, P = \text{const}$ thì $A'_{\max T, P} = -\Delta G$

Do vậy F được gọi là thế đẳng nhiệt đẳng tích, G được gọi là thế đẳng nhiệt đẳng áp.

$F = U - TS$ cho nên

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

$G = H - TS$ cho nên

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

Các phương trình $\Delta F, \Delta G$ được dùng xác định chiều hướng quá trình. Khi quá trình tự diễn biến thì ΔF hoặc $\Delta G < 0$. Khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng thì $\Delta F = 0$ hoặc $\Delta G = 0$.

- Đối với các phản ứng hóa học, thành phần của hệ luôn luôn biến đổi. Sự biến thiên năng lượng của hệ do sự biến thiên một mol cấu tử nào đó. Khi mọi yếu tố khác không đổi được gọi là thế hóa học

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \mu_i^0 + RT \ln P_i$$

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Hệ nhiệt động là gì? Phân biệt hệ mở; hệ kín, hệ cô lập.
2. Thế nào là hàm trạng thái và thông số trạng thái? Phân biệt thông số cường độ và thông số khuếch độ.
3. Thế nào là quá trình, chu trình? Thuộc đo quá trình là gì?
4. Nội năng là gì? Viết biểu thức toán học của nguyên lý nhiệt động I.
5. Cho biết nội dung định luật Hess và các hệ quả của nó.
6. Cho biết nội dung định luật Kirchoff.
7. Phân biệt quá trình thuận nghịch và bất thuận nghịch.
8. Nêu các cách phát biểu nguyên lý II và viết biểu thức toán học của nó.
9. Cho biết ý nghĩa thống kê của nguyên lý II và giới hạn của nó.
10. Thế đẳng tích F , thế đẳng áp G là gì? Ứng dụng của ΔF và ΔG .
11. Có 3,5 lit khí hydro được giải phóng ở $P = \text{const}$ do tác dụng của kim loại với dung dịch axit. Hãy tính công sinh ra do sự giải phóng khí đó ở 25°C .
12. Tính biến thiên nội năng khi hóa hơi 1 kg nước ở $T = 373\text{K}$ biết nhiệt hóa hơi ở điều kiện đó bằng $2.109,2 \text{ kJ/kg}$.

Coi hơi nước là khí lý tưởng và bỏ qua thể tích chất lỏng.

13. Nhiệt tạo thành nước lỏng và khí cacbonic từ đơn chất ở $T = 298\text{K}$ và $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{N/m}^2$ lần lượt bằng $-286,831$ và $-395,018 \text{kJ/mol}$. Nhiệt đốt cháy metan ở điều kiện đó là $-890,91 \text{kJ/mol}$.

Hãy tìm nhiệt sinh của metan ở nhiệt độ trên khí :

a) $P = \text{const}$; b) $V = \text{const}$.

14. Hãy so sánh ΔH_{298}° của phản ứng khử sắt oxyt Fe_2O_3 bằng các chất khử khác nhau : H_2 ; C và CO ở 298K .

Biết nhiệt sinh :

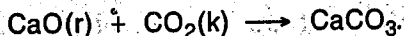
	Fe_2O_3	$\text{H}_2\text{O}(h)$	CO	CO_2
$\Delta H_{S,298}^{\circ}$ (kJ/mol)	-822,200	-241,8	-110,5	-393,5

15. Hãy xác định biến thiên entropi của 1 mol khí lý tưởng khi giãn nở đẳng nhiệt từ V_1 đến $V_2 = 10V_1$.

16. Xác định biến thiên entropi ở 248K của phản ứng: $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ biết rằng ở nhiệt độ đó entropi của các chất phản ứng lần lượt là :

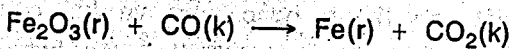
	C	CO_2	CO
S_{248} (J/mol.độ)	5,74	213,6	193,4

17. Tính ΔG° ở 25°C và 927°C của phản ứng



Bỏ qua sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ. Các giá trị ΔH_{S}° , S_0 và C_p° ở 298K tra bảng 1, phần phụ lục.

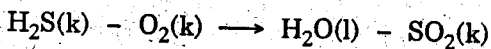
18. Tính ΔG° của phản ứng ở 727°C :



Các giá trị $\Delta H^\circ_{\text{S},298}$, S°_{298} và $C^\circ_{\text{p},298}$ tra bảng 1, phần phụ lục.

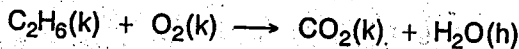
19. Nhôm oxit có thể khử thành kim loại bằng khí hydro không? (chẳng hạn tính ở 427°C). Các giá trị $\Delta H^\circ_{\text{S}}$, S°_{298} , C°_{p} của Al_2O_3 , Al , H_2O và H_2 tra bảng 1, phần phụ lục. Bỏ qua sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ.

20. Tính ΔG° ở 30°C của phản ứng



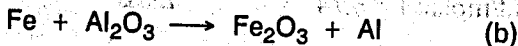
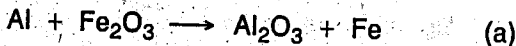
Các giá $\Delta H^\circ_{\text{S}}$, S°_{298} , C°_{p} của các chất tra bảng 1, phần phụ lục. Bỏ qua sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ

21. Tính ΔG° ở 227°C của phản ứng



Các giá $\Delta H^\circ_{\text{S}}$, S°_{298} , C°_{p} của các chất tra bảng 1, phần phụ lục. Bỏ qua sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ

22. Có hai sơ đồ phản ứng sau :



Quá trình nào thực tế diễn ra được? Các giá trị $\Delta H^\circ_{\text{S},298}$, S°_{298} của các chất tra bảng 1, phần phụ lục.

Hướng dẫn trả lời câu hỏi và bài tập

1. Hệ nhiệt động là một vật thể hoặc nhóm vật thể lấy ra nghiên cứu, có ranh giới thực hoặc tưởng tượng với các phần còn lại được gọi là môi trường. Hệ có sự trao đổi chất và năng lượng với môi trường là hệ mở. Hệ kín chỉ có sự trao đổi năng lượng. Còn hệ cô lập không có bất kỳ sự trao đổi chất cũng như năng lượng nào với môi trường.

2. Trạng thái của hệ là tổng hợp các tính chất vật lý vĩ mô của hệ. Mỗi tính chất vật lý vĩ mô của hệ được xác định bằng một đại lượng vật lý có thể đo trực tiếp hoặc gián tiếp như nhiệt độ, áp suất, thể tích, khối lượng... Những đại lượng vật lý đặc trưng cho trạng thái vĩ mô của hệ được gọi là thông số trạng thái. Thông số khuếch độ (dung độ) phụ thuộc khối lượng, có tính chất cộng được. Thông số cường độ không phụ thuộc vào khối lượng của hệ.

3. Khi hệ chuyển từ trạng thái này đến trạng thái khác tức là thực hiện một quá trình. Chu trình là một quá trình vòng kín. Trong quá trình giữa hệ và môi trường có sự trao đổi năng lượng dưới dạng nhiệt hoặc công. Nhiệt và công là những thông số đặc trưng cho quá trình.

4. Nội năng của hệ là tổng động năng của các phân tử, nguyên tử, hạt nhân, điện tử cùng thế năng tương tác giữa các vi hạt trong hệ. Nội năng của hệ là hàm trạng thái $U = U(P, T) = U(V, T)$, đối với khí lý tưởng $U = U(T)$.

Biểu thức toán học nguyên lý I :

$$\delta Q = \delta U + \delta A$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A.$$

5. Phát biểu định luật Hess

$$q_V = -\Delta U ; q_p = -\Delta H$$

- Hệ quả 1 : $q_{\text{thuận}} = -q_{\text{ngịch}}$

- Hệ quả 2 : $\Delta H_x = \sum \Delta H_{S, \text{cuối}} - \sum \Delta H_{S, \text{đầu}}$

6. Phản ứng thực hiện ở T_1 và T_2 , khi $[T_1, T_2]$ không lớn thì :

$$\frac{q_{T_2} - q_{T_1}}{T_2 - T_1} = \Delta C$$

Nó là biểu thức nhiệt dung của các chất phản ứng.

Khi đó có thể xác định hiệu ứng nhiệt ở nhiệt độ T . Khi biết hiệu ứng nhiệt ở 298K.

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta C_p = \sum C_p, \text{cuối} - \sum C_p, \text{đầu}$$

7. Quá trình thuận nghịch là quá trình mà hệ chuyển vô cùng chậm từ trạng thái cân bằng này sang trạng thái cân bằng khác mà các thông số trạng thái giữa các trạng thái kế tiếp nhau sai khác vô cùng bé và ở mỗi thời điểm các thông số của hệ cũng sai khác vô cùng bé so với các thông số của môi trường. Nếu thực hiện một chu trình không chỉ hệ mà cả môi trường cũng được khôi phục hoàn toàn. Quá trình thuận nghịch là quá trình lý tưởng. Các quá trình thực là những quá trình bất thuận nghịch.

8. Phát biểu nguyên lý II :

- Không tồn tại động cơ vĩnh cửu loại II, động cơ nhận nhiệt từ nguồn T_1 và sinh công ;

- Nhiệt không thể tự truyền từ nguồn lạnh hơn sang nguồn nóng ;

- Tồn tại hàm trạng thái entropi. Đối với các quá trình trong hệ cô lập $\Delta S \geq 0$.

Biểu thức toán học nguyên lý II :

$$TdS \geq \delta Q.$$

9. Entropi S là yếu tố khuếch độ của sự truyền nhiệt. Sự truyền nhiệt là do chuyển động nhiệt hỗn loạn, của các phân tử trong hệ. Hệ nhiệt động gồm số phân tử vô cùng lớn, cho nên các trạng thái vi mô của hệ có quan hệ xác suất với các trạng thái vĩ mô, bởi vậy $S = f(W)$. Boltzmann đã tìm được hệ thức $S = k \ln W$. Chính do tính chất thống kê này, nguyên lý II chỉ áp dụng cho những vĩ mô có số lượng hạt hữu hạn.

$$10. \quad dF = -SdT - pdV - \delta A'_{\max}$$

$$\delta A'_{T, V} = -dF ; A'_{T, V} = -\Delta F.$$

$F = U - TS$ là năng lượng tự do đẳng tích, là phần nội năng của hệ có thể chuyển thành công trong điều kiện đẳng nhiệt đẳng tích.

$$dG = -SdT + vdp - \delta A'_{\max}$$

$$\delta A'_{T, P} = -dG ; A'_{T, P} = -\Delta G.$$

$G = H - TS$ là thế đẳng áp hay entanpi tự do tức là phần năng lượng của hệ có thể sinh công trong điều kiện đẳng nhiệt đẳng áp. ΔF , ΔG được sử dụng để xác định chiều hướng của quá trình $\Delta F < 0$, $\Delta G < 0$ qui trình tự điều biến. $\Delta F = 0$, $\Delta G = 0$ hệ đạt tới trạng thái cân bằng.

11.

$$\delta A = p dV$$

$$A_p = p \Delta V = \Delta n RT$$

$$T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$$

$$\Delta n = \frac{3,5}{22,4} \times \frac{273}{298}$$

$$A_p = \frac{3,5 \times 8,315 \times 273}{22,4} = 354,68 \text{ J}$$

$$\Delta n = \frac{V}{22,4}$$

$$A_p = \Delta H_p$$

12.

$$\Delta U = Q - A ;$$

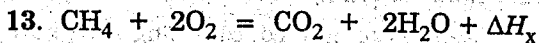
$$Q = 2.112,8 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$A = p(V'_h - V_e) \approx pV_h$$

$$V_h = \frac{nRT}{p} = \frac{8,315 \cdot 10^3 \times 373}{18 \times 1,012 \cdot 10^5}$$

$$A = nRT = \frac{8,315 \cdot 10^3 \times 373}{18} = 172 \text{ 305}$$

$$\Delta U = 2 \text{ 112 800} - 172 \text{ 305} = 1 \text{ 940 495 J.}$$

a) Khi $P = \text{const}$:

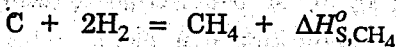
$$\Delta H_x = \Delta H_{S,\text{CO}_2}^\circ + 2\Delta H_{S,\text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta H_{S,\text{CH}_4}^\circ$$

$$\text{Vậy } \Delta H_{S,\text{CH}_4}^\circ = \Delta H_{S,\text{CO}_2}^\circ + 2\Delta H_{S,\text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta H_x$$

$$\Delta H_x = \Delta H_{\text{cháy},\text{CH}_4} = -890 \text{ 910 J/mol.}$$

$$\Delta H_{S,\text{CH}_4}^\circ = -286 \text{ 831} - 2 \times 395 \text{ 018} + 890 \text{ 910}$$

$$= -74 \text{ 980 J/mol.}$$

b) Khi $V = \text{const.}$ 

$$Q = \Delta T$$

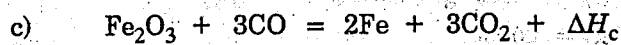
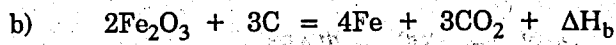
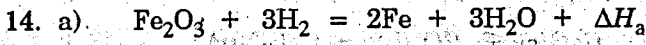
$$U = A_p + Q \Delta U = \Delta H - \Delta n RT ; \quad PV = nRT$$

$$U = J$$

$$\Delta n = -1.$$

$$\rightarrow n = \frac{QV}{RT}$$

$$\Delta U = -74.930 - (-1)8,315 \cdot 10^3 \times 298 = -72.150 \text{ J/mol.}$$



$$\Delta H_a = 3\Delta H_{S,\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{S,\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$\Delta H_b = 3\Delta H_{S,\text{CO}_2} - 2\Delta H_{S,\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$\Delta H_c = 3\Delta H_{S,\text{CO}_2} - \Delta H_{S,\text{Fe}_2\text{O}_3} - 3\Delta H_{S,\text{CO}}$$

$$\Delta H_a = -3 \times 241\,800 + 822\,200 = +96\,800$$

$$\Delta H_b = 3 \times (-393\,500) + 2 \times 822\,200 = +463\,900$$

$$\Delta H_c = 3 \times (-393\,500) + 822\,200 + 3 \times 110\,500 = -26\,800$$

$$\Delta H_b > \Delta H_a > \Delta H_c.$$

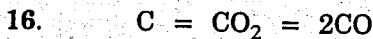
Như vậy phản ứng khử Fe_2O_3 bằng CO là thích hợp hơn cả.

15. $\Delta S_T = R \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$V_2 = 10V_1$$

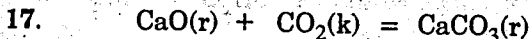
$$\Delta S_T = 2,3R \lg 10$$

$$\Delta S_T = 2,3 \times 8,315 = 19,12 \text{ J/mol}\cdot\text{độ}$$



$$\Delta S_{pu} = 2S_{CO} - S_C - S_{CO_2} =$$

$$= 2 \times 193,4 - 5,74 - 213,6 = 167,46 \text{ J/mol}\cdot\text{độ}$$



$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \cdot \Delta S_T^\circ$$

Khi $\Delta C_p = \text{const}$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{248}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{248}^\circ + \Delta C_p (T - 298)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T C_p \frac{dT}{T} = \Delta S_{298}^\circ + \Delta C_p \ln \frac{T}{298}$$

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{298, CaCO_3}^\circ - \Delta H_{S, CaO}^\circ - \Delta H_{S, CO_2}^\circ =$$

$$= -1206,87 + 635,09 + 393,51 = -178,27 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = S_{CaCO_3}^\circ - S_{CaO}^\circ - S_{CO_2}^\circ =$$

$$= 92,9 - 39,7 - 213,64 = -160,44$$

$$\Delta C_p^\circ = C_{p, CaCO_3}^\circ - C_{p, CaO}^\circ - C_{p, CO_2}^\circ =$$

$$= 81,88 - 42,80 - 37,13 = 1,95$$

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - 298 \cdot \Delta S_{298}^\circ =$$

$$= -172,270 + 298 \times 160,44 = 124458,88 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_T^\circ = -172,270 + 1,95(T - 298)$$

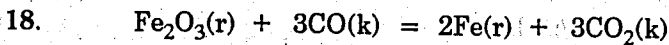
$$\Delta H_{1200}^{\circ} = -172.270 + 1,95 (1200 - 298) = -170509,15 \text{ J/mol.}$$

$$\Delta S_{1200}^{\circ} = -160,44 + 1,95 \ln \frac{1200}{298} = -157,72 \text{ J/mol.}$$

$$\Delta G_{1200}^{\circ} = -170.509,15 + 1200 \times 157,72 = 18.745,85 \text{ J/mol.}$$

Vậy ở 25°C : $\Delta G_{1200}^{\circ} < 0$ phản ứng tự diễn biến

ở 927°C : $\Delta G_{1200}^{\circ} > 0$ phản ứng theo chiều nghịch.



ở $T = 298 \text{ K}$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 3\Delta H_{\text{S,CO}_2}^{\circ} - \Delta H_{\text{S,Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} - 3\Delta H_{\text{S,CO}}^{\circ}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 3(-393,51) + 822,20 - 3(-110,52) = -26,77 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 3S_{\text{CO}_2}^{\circ} + 2S_{\text{Fe}}^{\circ} - S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} - 3S_{\text{CO}}^{\circ} =$$

$$= 3(+213,64) + 2 \times 27,15 - 90,0 - 3 \times 197,91 =$$

$$= 14,49 \text{ J/mol.độ.}$$

$$\Delta C_{\text{p},298}^{\circ} = 3C_{\text{p},\text{CO}_2}^{\circ} + 2C_{\text{p},\text{Fe}}^{\circ} - C_{\text{p},\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} - 3C_{\text{p},\text{CO}}^{\circ} =$$

$$= 3 \times (37,13) + 2 \times 25,23 - 104,8 - 3 \times 29,14 =$$

$$= -30,37 \text{ J/mol.độ.}$$

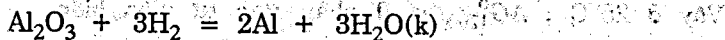
Bỏ qua sự phụ thuộc của C_p vào nhiệt độ thì

$$\Delta G_{1000}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta C_p(1000 - 298) + T\Delta S_{298}^{\circ} + T\Delta C_p \ln \frac{1000}{298} =$$

$$= -26.770 - 30,37 \times 702 + 11,49T - 30,37T^2 \times 10^{-6} \frac{1000}{298} =$$

$$= -48.114,97 \text{ J/mol.}$$

19. Để biết nhôm oxyt có thể khử thành kim loại bằng khí hydro không ta phải tính $\Delta H_{\text{pu}}^{\circ}$ ở 427°C .



$$\Delta H_{298, \text{pu}}^{\circ} = 3H_{\text{S, H}_2\text{O}}^{\circ} - \Delta H_{\text{S, Al}_2\text{O}_3}^{\circ} = 3 \times (-241,83) + 1669,79 =$$

$$= 944,3 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta S_{298, \text{pu}}^{\circ} = 3S_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + 2S_{\text{Al}}^{\circ} - S_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ} - 3S_{\text{H}_2}^{\circ} =$$

$$= 3 \times 188,72 + 2 \times 28,32 - 50,99 - 3 \times 130,59 =$$

$$= 180,04 \text{ J/mol.độ.}$$

$$\Delta C_{\text{p}, 298}^{\circ} = 3C_{\text{p}, \text{H}_2\text{O}}^{\circ} + 2C_{\text{p}, \text{Al}}^{\circ} - C_{\text{p}, \text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ} - 3C_{\text{H}_2}^{\circ} =$$

$$= 3 \times 33,58 + 2 \times 24,34 - 78,99 - 3 \times 28,84 =$$

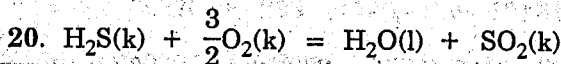
$$= -16,08 \text{ J/mol.độ.}$$

Bỏ qua sự phụ thuộc của C_p vào nhiệt độ ta có :

$$\Delta G_{\text{pu}, 700} = 944.300 - 16,09 (700 - 298) + (180,04 -$$

$$- 16,09 \ln \frac{700}{298}) \cdot 700 = 93.998,12 \text{ J/mol} > 0.$$

Vậy không thể thực hiện được phản ứng khử Al_2O_3 bằng khí hydro.



$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{pu},298}^{\circ} &= \Delta H_{\text{S,H}_2\text{O}(l)}^{\circ} + \Delta H_{\text{S,SO}_2}^{\circ} - \Delta H_{\text{S,H}_2\text{S}}^{\circ} = \\ &= -285,84 - 298,06 + 20,15 \\ &= -563,75 \text{ kJ/mol.}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{pu},298} &= S_{\text{p,H}_2\text{O}}^{\circ} + S_{\text{p,SO}_2}^{\circ} - S_{\text{H}_2\text{S}}^{\circ} - \frac{3}{2}S_{\text{p,O}_2}^{\circ} = \\ &= 69,94 + 248,52 - 205,63 - \frac{3}{2} \times 205,03 = \\ &= -194,71 \text{ J/mol.độ.}\end{aligned}$$

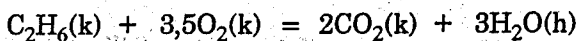
$$\begin{aligned}\Delta C_{\text{p},298} &= C_{\text{p,H}_2\text{O}} + C_{\text{p,SO}_2} - C_{\text{H}_2\text{S}} - \frac{3}{2}C_{\text{p,O}_2} = \\ &= 73,30 + 39,79 - 39,97 - \frac{3}{2} \times 29,36 = \\ &= 28,33 \text{ J/mol.độ.}\end{aligned}$$

Bỏ sự phụ thuộc của C_p vào nhiệt độ ta có :

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{pu},303}^{\circ} &= -563.750 + 28,33 \times 5 - (194,71 + \\ &+ 28,33 \ln \frac{303}{298})303 = -563 802,59 \text{ J/mol} < 0\end{aligned}$$

Phản ứng thực hiện được rất dễ dàng.

21. Phản ứng cháy của etan :



$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{pu},298} &= 3\Delta H_{\text{S,H}_2\text{O}}^{\circ} + 2\Delta H_{\text{S,CO}_2}^{\circ} - \Delta H_{\text{S,C}_2\text{H}_6}^{\circ} = \\ &= 3(-241,83) + 2(-393,51) + 84,67 =\end{aligned}$$

$$= -1512,51 \text{ kJ/mol.}$$

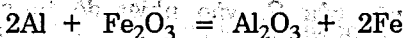
$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{pu},298}^{\circ} &= 3S_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + 2S_{\text{CO}_2}^{\circ} - S_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\circ} - 3,5S_{\text{O}_2}^{\circ} = \\ &= 3 \times 188,72 + 2 \times 213,64 - 229,49 - 3,5 \times 205,03 = \\ &= 46,34 \text{ J/mol.độ.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_{\text{pu},298}^{\circ} &= 3C_{\text{p,H}_2\text{O}}^{\circ} + 2C_{\text{p,CO}_2}^{\circ} - C_{\text{p,C}_2\text{H}_6}^{\circ} - 3,5C_{\text{p,O}_2}^{\circ} = \\ &= 3 \times 33,58 + 2 \times 37,13 - 52,65 - 3,5 \times 29,36 = \\ &= 19,59 \text{ J/mol.độ.} \end{aligned}$$

Bỏ qua sự phụ thuộc của C_p vào nhiệt độ thì :

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{pu},500}^{\circ} &= -1512510 + 19,59 \times 202 - \\ &\quad - 500(46,34 + 19,59 \ln \frac{500}{298}) = \\ &= -1508496,34 \text{ J/mol} < 0. \end{aligned}$$

22. Tính ΔG của phản ứng a



$$\Delta H_{\text{pu},298}^{\circ} = 3H_{\text{S,Al}_2\text{O}_3}^{\circ} - \Delta H_{\text{S,Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} =$$

$$= -1669,79 + 822,2 = -847,59 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{\text{pu},298}^{\circ} = S_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ} + 2S_{\text{Fe}}^{\circ} - 2S_{\text{Al}}^{\circ} - S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} =$$

$$= 50,99 + 2 \times 27,15 - 2 \times 6,76 - 90,0 =$$

$$= 41,35 \text{ J/mol.độ.}$$

$$\Delta C_{\text{pu,p}}^{\circ} = C_{\text{p,Al}_2\text{O}_3}^{\circ} + 2C_{\text{p,Fe}}^{\circ} - 2C_{\text{p,Al}}^{\circ} - C_{\text{p,Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} =$$

$$= 78,99 + 2 \times 25,23 - 2 \times 24,34 - 104,6 =$$

$$= -23,83 \text{ J/mol.độ.}$$

$$\Delta G_{\text{pu},298}^{\circ} = -847590 - 298 \times 41,35 =$$

$$= -859912,3 \text{ J/mol} < 0.$$

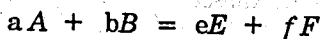
Phản ứng a có $\Delta G < 0$ xảy ra được. Còn phản ứng b có $\Delta G > 0$ không xảy ra được.

$$\Delta G = H_{s,298}^{\circ} + \alpha_p(T-298) - \left(S_{0T} + \alpha_p \ln \frac{T}{298} \right)$$

Chương V. CÂN BẰNG HÓA HỌC VÀ CÂN BẰNG PHA MỘT HỆ CẤU TỬ

1. TRẠNG THÁI CÂN BẰNG HÓA HỌC

- Phản ứng hai chiều:



$$\Delta G = e\mu_E + f\mu_F - a\mu_A - b\mu_B$$

Khi $\Delta G < 0$ phản ứng tự diễn biến

$\Delta G = 0$ phản ứng đạt trạng thái cân bằng, khi đó nồng độ của mỗi cấu tử không thay đổi nữa.

- Thay $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i$ vào biểu thức ΔG . Khi cân bằng ta có:

$$K_p = \prod_i P_i^{v_i};$$

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$$

$K_p = \prod_i P_i^{v_i}$ là hằng số cân bằng.

Thay $P_i = C_i RT$

$$K_c = \prod_i C_i^{v_i} = K_p (RT)^{-\Delta v}$$

Δv : biểu thức hệ số chất phản ứng trong phương trình.

Khi thay $P_i = N_i P$ trong đó $P = \sum P_i$ thì

$$K_N = \prod_i N_i^{\nu_i} = K_p P^{-\Delta \nu}$$

Các hệ thức K_p , K_c , K_N là các biểu thức toán học của định luật tác dụng khối lượng.

2. SỰ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG

- Từ $\ln K_p = \frac{-\Delta G_T^0}{RT}$ ta dẫn tới $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$ ($\frac{d(\frac{\Delta G^0}{T})}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2}$)

Khi phản ứng tỏa nhiệt $\Delta H_T^0 < 0$ thì $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$;

K_p nghịch biến với T .

Khi phản ứng thu nhiệt $\Delta H_T^0 > 0$ thì $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$;

K_p đồng biến với T .

K_p , K_c độc lập với áp suất. Còn $K_N = f(P)$ ta có:

$$\frac{d \ln K_N}{dP} = -\frac{\Delta \nu}{P}$$

Khi phản ứng tạo ra số phân tử khí nhiều hơn tại $\Delta \nu > 0$ thì $\frac{d \ln K_N}{dP} < 0$; K_N nghịch biến với áp suất P .

Khi $\Delta \nu = 0$ thì $K_p = K_c = K_N$ và K_N không phụ thuộc áp suất.

3. CÂN BẰNG PHA

- Hệ nhiệt động gồm n cấu tử, phân bố trong K pha, khi cân bằng thì nhiệt độ, áp suất cũng như thế hóa học của mỗi cấu tử trong mọi pha phải bằng nhau. Gibbs thiết lập qui tắc pha : $f = n + 2 - K$, trong đó f là hệ số có thể biến đổi tùy ý trong giới hạn nào đó mà không làm thay đổi số pha của hệ. Với hệ một cấu tử $n = 1$, khi $K = 1$ thì số bậc tự do $f = 2$ đó là P và T , ta có thể thiết lập giản đồ trạng thái cho hệ một cấu tử gồm các đường $P = f(T)$ hoặc $T = f(P)$. Phương trình Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{cf}}{T_{cf}\Delta V_{cf}}$$

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Thế nào là trạng thái cân bằng của phản ứng hóa học thuận nghịch? Nêu tính chất của trạng thái đó. Điều kiện cân bằng nhiệt động của phản ứng hóa học thuận nghịch là gì?

2. Đại lượng nào đặc trưng cho trạng thái cân bằng của phản ứng hóa học. Thiết lập biểu thức toán học cho đại lượng đó.

3. Thiết lập các hệ thức liên hệ giữa các hằng số cân bằng hóa học và nêu các nhận xét.

4. Thế nào là sự chuyển dịch cân bằng? Nêu ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất tới trạng thái cân bằng. Phát biểu nguyên lý Le Châtelier.

5. Điều kiện cân bằng pha. Thiết lập qui tắc pha. Tìm

số bậc tự do trong các hệ sau

a) Dung dịch NaCl, NaNO₃ nằm cân bằng với hơi nước và hai muối rắn ;

b) Nước lỏng nằm cân bằng với hơi nước ở 1 at.

6. Pha, cấu tử, số cấu tử độc lập là gì? Tìm số pha, số cấu tử và số cấu tử độc lập trong các hệ sau

a) H₂, I₂, HI ;

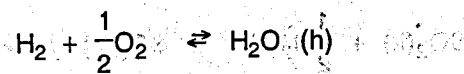
b) Bình chứa dung dịch NaCl bão hòa có mặt hơi nước và muối rắn ;

c) Bình kín chứa dung dịch bão hòa hai muối Na₂SO₄ và Na₂CO₃ (không có không khí).

7. Thế nào là giản đồ pha, thiết lập giản đồ pha của nước.

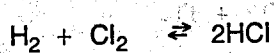
8. Thiết lập phương trình Clapeyron về cân bằng pha hệ một cấu tử. Nêu rõ ý nghĩa.

9. Xác định hằng số cân bằng của phản ứng ở 25°C:



Có $\Delta G_{298}^{\circ} = -232575$ J/mol.

10. Hằng số cân bằng của phản ứng :

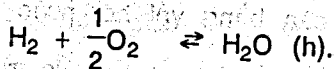


được biểu thị bằng phương trình

$$\lg K_p = \frac{9586}{T} - 10,44 \lg T + 2,16$$

Hãy xác định biến thiên thế đẳng áp, hiệu ứng nhiệt và biến thiên entropi của phản ứng ở 500K.

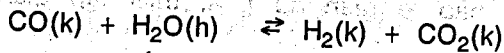
11. Phản ứng :



Hãy thiết lập phương trình liên hệ hằng số cân bằng K_p và nhiệt độ và tính hằng số cân bằng ở 500°C

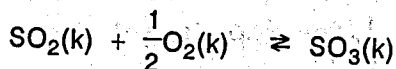
	ΔH°_{298}	S°_{298} (J/mol.độ)	$C^\circ_{p,298}$ (J/mol.độ)
$\text{H}_2\text{O} (\text{h})$	-241,83	188,72	33,58
O_2	0	205,03	29,36
H_2	0	130,59	28,84.

12. Hằng số cân bằng K_c của phản ứng



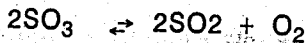
ở 850°C bằng đơn vị. Tính nồng độ cân bằng của các chất phản ứng biết nồng độ đầu của CO là 2 mol/l, còn hơi nước là 1 mol/l.

13. Hằng số cân bằng của phản ứng :



ở 25°C bằng $1,7 \cdot 10^{12}$

Tính K_p , K_c của phản ứng



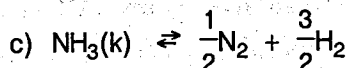
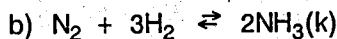
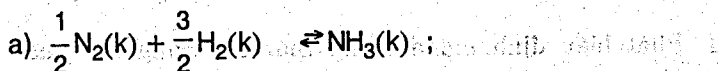
cũng ở nhiệt độ trên.

14. Nhiệt độ sôi của nước biến thiên như thế nào khi áp suất khí quyển dao động 1 mmHg? Biết ở 100°C và $P_{\text{kg}} = 1 \text{ atm}$

nhệt hóa hơi của nước là 539,7 cal/g; thể tích nước lỏng 18,78 ml/mol còn hơi nước 30,199 lit/mol.

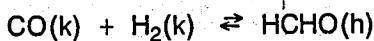
15. Tính dao động áp suất để nhiệt độ đông đặc của H_2O biến thiên một độ. Biết ở $0^\circ C$ nhiệt nóng chảy của H_2O là 79,7 cal/g ; khối lượng riêng của nước lỏng là $0,998 \text{ g/cm}^3$; của nước rắn $0,9168 \text{ g/cm}^3$.

16. Tính hằng số cân bằng ở $25^\circ C$ của phản ứng :

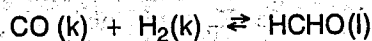


Cho biết: $\Delta G_{298, NH_3(k)}^\circ = -16,5 \text{ kJ/mol}$.

17. Tính hằng số cân bằng ở 298K của phản ứng :



Cho biết ΔG_{298}° của phản ứng



bằng $28,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$ và áp suất hơi bão hòa của formadehyt ở $298^\circ C$ là 1500 mmHg.

18. Khi nung NH_4Cl ở $427^\circ C$, áp suất hơi của nó bằng 4560 mmHg. Ở $459^\circ C$ áp suất hơi của nó tăng lên tới 8360 mmHg. Tính :

a) Hằng số cân bằng K_p ;

b) Sự biến đổi entanpi tự do chuẩn ΔG° ;

c) Sự biến đổi entanpi chuẩn ΔH° ;

d) Sự biến đổi entropi chuẩn ΔS° ;

của phản ứng nhiệt phân NH_4Cl ở 427°C ? Giả sử hơi tuân theo tính chất khí lý tưởng.

Hướng dẫn trả lời câu hỏi và bài tập

1. Phát biểu định nghĩa trạng thái cân bằng của phản ứng hóa học.

- Tính chất : nồng độ các chất phản ứng không biến đổi theo thời gian, cân bằng động.

- Điều kiện nhiệt động :

$$\Delta G_{\text{ph}} = \sum \nu_i \mu_i(\text{cuối}) - \sum \nu_j \mu_j(\text{đầu}) = 0.$$

2. Đại lượng đặc trưng cho trạng thái cân bằng là các hằng số cân bằng :

$$K_p = \prod_i P_i^{\nu_i}; K_c = \prod_i C_i^{\nu_i}; K_N = \prod_i N_i^{\nu_i}.$$

- Để thiết lập biểu thức K_p xuất phát từ điều kiện cân bằng nhiệt động của phản ứng hóa học, và $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i$

Ta có :

$$\Delta G^\circ + RT \ln \prod_i P_i^{\nu_i} = 0$$

$$\ln \prod_i P_i^{\nu_i} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \ln K_p; K_p = \prod_i P_i^{\nu_i}$$

3. Từ $P_i = C_i RT$ thay vào biểu thức K_p ta có :

$$K_c = \prod C_i^{\nu_i} = K_p (RT)^{-\Delta \nu}$$

- Từ $P_i = N_i P$ trong đó $P = \sum P_i$

thì
$$K_N = \prod N_i^{\nu_i} = K_p P^{-\Delta \nu}$$

Có quan hệ

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta \nu} = K_N P^{\Delta \nu}$$

Khi $\Delta \nu = 0 \rightarrow K_p = K_c = K_N$.

4. Mỗi trạng thái cân bằng tồn tại ở điều kiện T , P và thành phần nhất định, khi các điều kiện thay đổi thì trạng thái cân bằng cũ bị phá vỡ, hệ phản ứng chuyển dịch đến trạng thái cân bằng mới.

- Ảnh hưởng của nhiệt độ K_p , K_c , $K_N = f(T)$.

Từ $\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}$ ta có $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$.

Khi phản ứng tỏa nhiệt $\Delta H_T^0 < 0$:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} < 0 \text{ thì } K_p, T \text{ nghịch biến.}$$

Khi phản ứng thu nhiệt $\Delta H_T^0 > 0$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} > 0 \text{ thì } K_p, T \text{ đồng biến.}$$

- Ảnh hưởng của áp suất $K_N = f(P)$.

Từ $K_N = K_p P^{-\Delta\nu}$ ta có : $\frac{d \ln K_N}{dT} = - \frac{\Delta\nu}{P}$

Khi phản ứng tạo ra số phân tử khí nhiều hơn $\Delta\nu > 0$:

$$\frac{d \ln K_N}{dT} < 0 \text{ thì } K_N \text{ nghịch biến với } P.$$

Khi phản ứng tạo ra số phân tử khí ít hơn $\Delta\nu < 0$:

$$\frac{d \ln K_N}{dT} > 0 \text{ thì } K_N \text{ đồng biến với } P.$$

- Phát biểu nguyên lý Le Châtelier.

5. Cân bằng pha hệ n cấu tử K_{pha} :

$$T^I = T^{II} = \dots = T^k \quad (1)$$

$$P^I = P^{II} = \dots = P^k \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^k \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II} = \dots = \mu_2^k \\ &\dots \\ \mu_n^I &= \mu_n^{II} = \dots = \mu_n^k \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

- Từ điều kiện cân bằng pha, tính số các biến số và số các phương trình liên hệ giữa các biến số đi tới

$$f = n + 2 - K.$$

a) $n = 3, K = 4$ (hai pha rắn, một pha lỏng, một pha hơi).

$$f = 3 + 2 - 4 = 1 ;$$

b) $n = 1, K = 2, P = 1 \text{at.}$

$$f = 1 + 1 - 2 = 0.$$

6. Phát biểu các định nghĩa như trong giáo trình.

a) Có ba hợp phần hóa học, nếu không có phản ứng thì $n = 3$; nếu có phản ứng thì $n = 2$; nếu có phản ứng lại có điều kiện $[H_2] = [I_2]$ thì $n = 1$. Hệ đồng thể $K = 1$;

b) $n = 2$ (H_2O , $NaCl$) ; $K = 3$ (lỏng, hơi, $NaCl$ rắn) ;

c) $n = 3$ (H_2O và hai muối) ; $K = 4$ (lỏng, hơi, hai muối rắn)

7. Các tính chất vật lý của hệ có quan hệ chặt chẽ với thành phần của hệ. Giản đồ pha là sự biểu diễn bằng đồ thị sự phụ thuộc một tính chất vật lý nào đó của hệ cân bằng pha vào thành phần của nó, hoặc giữa các tính chất vật lý của hệ vào nhau :

- Nước nguyên chất, hệ một cấu tử có ba pha :

$$f = 1 + 2 - K$$

Khi $K = 1$ thì $f = 2(T, P)$

Khi $K = 2$ thì $f = 1$ (T hoặc P).

Khi đó $P = P(T)$ hoặc $T = T(P)$. Vẽ giản đồ.

8. Từ hệ một cấu tử có cân bằng hai pha

thì
$$G^I = G^{II}(T, P).$$

Nếu $T + dT$; $P + dP$ thì $G^I + dG^I = G^{II} + dG^{II}$

Từ đó $dG = -SdT + VdP$, ta suy ra được

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{cf}}{T_{cf} \Delta V_{cf}}$$

Từ thực nghiệm lập giản đồ có thể xác định $\Delta P/\Delta T$, do biểu thức ΔV ta có thể tính được ΔH_{cf} .

$$9. \quad \Delta G^{\circ}_T = -RT \ln K_p$$

$$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}$$

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G^{\circ}_T}{2,3RT} = \frac{232\,575}{2,3 \times 8,315 \times 298} = 40,8091$$

$$K_p = 6,993 \cdot 10^{40}$$

$$10. \quad \text{Từ } \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}_1}{RT^2}$$

$$\text{Ta có : } \Delta H^{\circ}_T = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

$$\ln K_p = 2,31 \lg K_p = \frac{2,3 \times 9586}{T} - 0,44 \ln T + 2,3 \times 2,16$$

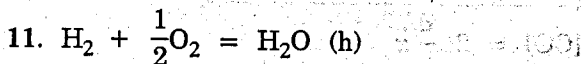
$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{2,3 \times 9586}{T^2} - \frac{0,44}{T} = \frac{\Delta H^{\circ}_T}{RT^2}$$

$$\Delta H^{\circ}_{500} = -2,3 \times 9586 \times 8,315 - 0,44 \times 8,315 \times 500 = 23\,877,1 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}_{500} = -RT \ln K_p = -2,3RT \lg K_p =$$

$$= -2,3 \times 8,315 \times 9586 + 2,3 \times 8,315 \times 220 \lg 500 - 2,3 \times 8,315 \times 500 \times 2,16 = 192\,626,17 \text{ J/mol.}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^{\circ}_{500} &= 0,44R \ln T + 0,44R + 2,16 \times 2,3R = \\ &= 0,44 \times 8,315 \times 2,31 \lg 500 + 0,44 \times 8,315 - 2,16 \times \\ &\quad \times 2,3 \times 8,315 = -24,95 \text{ J/mol}\cdot\text{độ}\end{aligned}$$



$$T = 273 + 500 = 773$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -241\,830 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} = 188,72 - 130,59 - \frac{1}{2} \times 205,03 = -44,28 \text{ J/mol}\cdot\text{độ}$$

$$\Delta C_{p,298} = 33,58 - 28,84 - \frac{1}{2} \times 29,36 = -9,94 \text{ J/mol}\cdot\text{độ}$$

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT - T \Delta S^{\circ}_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT$$

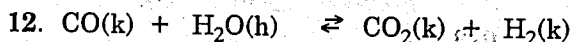
$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ}_T &= -241\,830 - 9,94(T - 298) + 42,28T + T \cdot 9,94 \ln \frac{T}{298} \\ &= -238\,868 - 22,22T + 9,94T \ln T = -RT \ln K_p\end{aligned}$$

$$\ln K_p = \frac{238\,868}{RT} - \frac{9,94}{R} \ln T + \frac{22,22}{R} = \frac{28\,727}{T} - 1,19 \ln T + 2,67.$$

$$\lg K_p = \frac{12\,490}{T} - 1,19 \lg T + 1,16.$$

$$\lg K_{p,773} = \frac{12\,490}{773} - 1,19 \lg 773 + 1,16 = 13,88$$

$$K_{p,773} = 7,6 \cdot 10^{13}$$



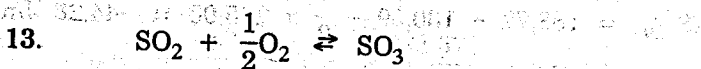
$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = 1$$

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = x$$

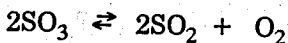
$$[\text{CO}] = 2 - x$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1 - x$$

$$K_c = \frac{x^2}{(2-x)(1-x)} = 1 \rightarrow x = \frac{2}{3} \text{ mol/l.}$$



$$K_{p,298} = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} = 1,7 \cdot 10^{12}$$



Có $K'_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2} = \frac{1}{K_p^2} = \frac{1}{(1,7 \cdot 10^{12})^2} = 3,46 \cdot 10^{-25}$

$$K'_c = K'_p (RT)^{\Delta\nu} ; \quad \Delta\nu = 1$$

$$K'_c = \frac{3,46 \cdot 10^{-25}}{8,315 \times 298} = 1,4 \cdot 10^{-28}$$

14. $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{bh}}}{T_S \cdot \Delta V} \rightarrow dT = \frac{dP \cdot T_S \Delta V}{\Delta H_{\text{bh}}}$

$$dP = \frac{1,013 \cdot 10^5}{760} = 133,2 \text{ N/m}^2$$

$$T = 373^{\circ}\text{K} ; \Delta H = 40\,477,5 \text{ J/mol}$$

$$\Delta V = (30,199 - 0,019) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}.$$

$$dT_s = \frac{133,2 \times 373 \times 30,18 \cdot 10^{-3}}{40\,477,5} = 0,037.$$

15. $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{nc}}{T_{nc} \Delta V}$

$$1 \text{ cal/g} = 41,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{at/g}$$

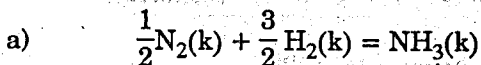
$$\Delta H_{nc} = 79,7 \text{ cal/g} = 79,7 \times 41,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{at/g}$$

$$T_{nc} = 273\text{K}$$

$$\Delta V = V_1 - V_r = \left(\frac{1}{0,998} - \frac{1}{0,9168} \right) = 0,088.$$

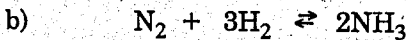
$$\frac{dP}{dT} = \frac{79,7 \times 41,3}{273 \times 0,088} = 137 \text{ at/d}^\circ.$$

16. $\Delta G_{298, \text{NH}_3}^{\circ} = -RT \ln K_{p,298} = -16\,500 \text{ J/mol}$



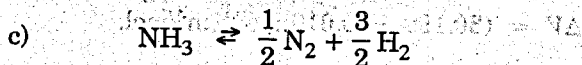
$$\lg K_{p,298} = \frac{16\,500}{2,3 \times 8,315 \times 298} = 2,8951$$

$$K_{p,298} = 785,24.$$

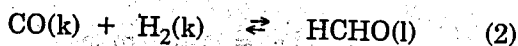
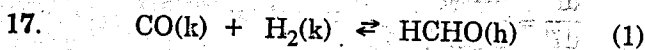


c) $K_{p(b)} = K_{p(a)}^2$

$$K_{p(b)} = (785,24)^2 = 6,16 \cdot 10^5$$



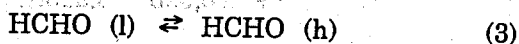
Có $K'_{p(c)} = \frac{1}{K_{p(a)}} = \frac{1}{785,24} = 1,2 \cdot 10^{-3}$



Biết $\Delta G_{298}^{\circ(2)} = 28,95 \text{ kJ/mol}$

và $P_{\text{bh,HCHO},298} = 1500 \text{ mmHg} = \frac{1500}{760} = 1,98 \text{ at}$

Có cân bằng



Như vậy có thể coi (1) như là kết quả (2) + (3).

Cho nên $K_{p(1)} = K_{p(2)} \times K_{p(3)}$

$$K_{p(2)} = 10^{-\Delta G_{298}^{\circ(2)}/2,3RT} = 8,325 \cdot 10^{-6}$$

$$K_{p(3)} = P_{\text{HCHO}} = 1,98$$

$$K_{p(1)} = 8,325 \cdot 10^{-6} \times 1,98 = 1,65 \cdot 10^{-5}$$



a) $K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}}$

Ở $T_1 = 427 + 273 = 700\text{K}$

thì
$$P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}} = \frac{4560}{2.760} = 3 \text{ at}$$

$$K_{P,T_1} = 3 \times 3 = 9.$$

$$\text{O } T_2 = 459 + 273 = 732\text{K}$$

thì
$$P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}} = \frac{8360}{2.760} = 5,5 \text{ at}$$

$$K_{P,T_2} = (5,5)^2 = 30,25.$$

b)
$$\Delta G_{700}^{\circ} = -RT \ln K_{P,T_1} =$$

$$= -2,3 \times 8,315 \times 700 \lg 9 =$$

$$= -12,8 \text{ kJ/mol.}$$

c) Từ
$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^{\circ}}{RT^2}$$

ta có
$$\Delta H_{700}^{\circ} = - \frac{2,3RT_1T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{K_{P,T_2}}{K_{P,T_1}} =$$

$$= \frac{2,3 \times 8,315 \times 700 \times 732}{32} \lg \frac{30,25}{9} = 161,6 \text{ kJ/mol.}$$

d)
$$\Delta S_{700}^{\circ} = \frac{-\Delta G_{700}^{\circ} + \Delta H_{700}^{\circ}}{700} = \frac{12860 + 161600}{700}$$

$$= 249 \text{ J/mol } \overset{\circ}{\text{độ}}.$$

Chương VI. DUNG DỊCH PHÂN TỬ

1. DUNG DỊCH VÀ NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH

- Dung dịch là hệ đồng thể khi phân bố chất tan vào dung môi. Tính chất của dung dịch biến đổi khá rộng tùy thuộc vào nồng độ dung dịch.

- Nồng độ phần trăm khối lượng biểu thị số phần khối lượng chất tan trong một trăm phần khối lượng dung dịch.

- Nồng độ phân số mol biểu thị tỉ số giữa phân tử gam một cấu tử nào đó trên tổng số phân tử gam của mọi cấu tử của dung dịch.

- Nồng độ phân tử gam biểu thị số phân tử gam chất tan trong một lít dung dịch (mol/l).

- Nồng độ molan biểu thị số phân tử gam chất tan trong 1000 g dung môi.

- Nồng độ đương lượng gam biểu thị số đương lượng gam chất tan trong một lít dung dịch.

2. QUÁ TRÌNH HÒA TAN, HIỆU ỨNG NHIỆT HÒA TAN

- Quá trình hòa tan chất rắn trong dung môi có thể hình dung gồm quá trình vật lý là sự phá vỡ mạng lưới tinh thể chất rắn và khuếch tán chúng vào dung dịch. Quá trình vật lý tiêu tốn năng lượng $\Delta H_1 > 0$. Tiếp đó là quá trình hóa học, các phân tử dung môi tương tác với các phân tử chất tan

tạo thành các solvat (hợp chất ít bền) và giải phóng năng lượng $\Delta H_2 < 0$. Vậy quá trình hòa tan $\Delta H_{ht} = \Delta H_1 + \Delta H_2$. Hiệu ứng nhiệt khi hòa tan một phân tử gam chất tan vào dung môi nào đó được gọi là nhiệt hòa tan. Độ tan của một chất trong dung môi nào đó là khối lượng chất tan có trong dung dịch bão hòa. Độ tan của một chất phụ thuộc bản chất chất tan, dung môi và nhiệt độ. Dung môi phân cực dễ hòa tan các chất phân cực. Dung môi không phân cực dễ hòa tan các chất không phân cực.

Khi làm nguội cẩn thận dung dịch bão hòa xuống nhiệt độ thấp hơn thì ta được dung dịch quá bão hòa - dung dịch chứa lượng chất tan nhiều hơn độ tan ở nhiệt độ đã cho. Dung dịch quá bão hòa không bền dễ dàng kết tinh lại chất tan để thành dung dịch bão hòa.

- Quá trình hòa tan $\Delta G_{ht} = \Delta H_{ht} - T \cdot \Delta S_{ht} < 0$. Trong quá trình hòa tan chất rắn ta luôn luôn có $\Delta S_{ht} > 0$. Bởi vậy quá trình hòa tan tỏa nhiệt $\Delta H_{ht} < 0$ thì sự hòa tan tự diễn biến và nhiệt độ T càng cao càng có lợi cho sự hòa tan.

Sự hòa tan các khí có thể xem xét như sự ngưng hơi cho nên $\Delta H_{ht} < 0$ và $\Delta S_{ht} < 0$, bởi vậy $\Delta G_{ht} < 0$ khi ở nhiệt độ T thấp. Nhiệt độ càng cao sự hòa tan khí càng nhỏ. Sự hòa tan khí còn phụ thuộc áp suất $N_i = k.P$.

3. TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH LOÃNG

- Dung dịch vô cùng loãng, các phân tử tan phân bố rất xa nhau nên không có tương tác với nhau, nên được coi là dung dịch lý tưởng. Dung dịch lý tưởng tuân theo các định luật Raoult - Van't Hoff.

- Định luật Raoult I : $\frac{\Delta P}{P_0} = N_2$

- Định luật Raoult II : $\Delta T = KC$

- Định luật Van't Hoff : $\pi = CRT$.

Trong các dung dịch thực, các phân tử chất tan có tương tác nhất định với nhau khiến các tính chất dung dịch đo được bằng thực nghiệm, không phản ánh đúng nồng độ chất tan trong dung dịch. Để áp dụng các định luật của dung dịch lý tưởng cho dung dịch thực người ta đưa vào khái niệm hoạt độ $a = \gamma C$.

$\gamma = 1$ dung dịch lý tưởng ; $\gamma < 1$ dung dịch thực sai lệch âm; $\gamma > 1$ dung dịch thực sai lệch dương.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Hãy trình bày về độ tan của các chất khí, lỏng, rắn trong môi trường lỏng? Nêu rõ ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất tới độ tan.

2. Dung dịch là gì? Thế nào là dung dịch bão hòa? Dung dịch quá bão hòa?

3. Quá trình hòa tan chất rắn trong chất lỏng xảy ra như thế nào? Thế nào là nhiệt hòa tan? Nhiệt solvat?

4. Thế nào là áp suất hơi bão hòa của dung dịch? Viết biểu thức toán học định luật Raoult I về độ giảm áp suất hơi bão hòa của dung dịch lỏng chứa chất tan không bay hơi.

5. Quá trình đông đặc của dung dịch diễn ra như thế nào? Viết biểu thức toán học của định luật Raoult II cho quá trình đó.

6. Sự sôi của dung dịch xảy ra như thế nào? Viết biểu thức toán học của định luật Raoult II cho quá trình sôi.

7. Thẩm thấu là gì? Hãy viết biểu thức toán học của định luật Van't Hoff và áp suất thẩm thấu.

8. Phân biệt dung dịch thực và dung dịch lý tưởng. Hoạt độ là gì?

9. Hãy tìm nồng độ molan và nồng độ phân số mol của chất tan trong dung dịch sacaroza $C_{12}H_{22}O_{11}$ 5% khối lượng.

10. Khi hòa tan 10g $CaCl_2$ khan vào nước nhiệt tỏa ra 6,83 kJ, còn khi hòa tan 10 g tinh thể $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$ vào nước hấp thụ lượng nhiệt 0,87 kJ. Hãy tính biến thiên entanpi của sự tạo thành tinh thể muối ngậm nước từ muối khan và nước.

11. Ở $25^\circ C$ áp suất hơi bão hòa của nước là 3166 N/m^2 (23,75 mmHg). Hãy tìm áp suất hơi của dung dịch $CO(NH_2)_2$ 10% trong nước ở cùng nhiệt độ trên.

12. Hòa tan 54g glucoza $C_6H_{12}O_6$ vào 250g nước. Hoi dung dịch này đông đặc ở nhiệt độ nào. Biết nước có $K_d = 1,86$.

13. Dung dịch chứa 8g chất nào đó trong 40g ete etylic sôi ở $36,26^\circ C$. Trong khi đó ete etylic nguyên chất sôi ở $35,60^\circ C$. Hãy xác định khối lượng phân tử của chất tan. Biết $K_S = 2,02$.

14. Khi hòa tan 32g $CuSO_4$ khan trong nước tỏa ra lượng nhiệt 13,221 kJ. Còn khi hòa tan 50g tinh thể $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ trong nước như vậy thì hấp thụ lượng nhiệt 2,343 kJ. Xác định nhiệt hydrat hóa của $CuSO_4$.

15. Áp suất hơi của dung dịch chứa 13,68 g đường $C_{12}H_{22}O_{11}$ trong 90 g nước ở $65^{\circ}C$ sẽ là bao nhiêu nếu áp suất hơi nước bão hòa ở nhiệt độ này bằng 187,5 mmHg?

16. Áp suất hơi nước bão hòa ở $70^{\circ}C$ bằng 233,8 mmHg. Ở cùng nhiệt độ này áp suất hơi của dung dịch chứa 12g chất tan trong 270g nước là 230,68 mmHg. Xác định khối lượng phân tử của chất tan.

17. Khi hòa tan 3,24g lưu huỳnh vào 40g benzen nhiệt độ sôi của dung dịch tăng lên $0,81^{\circ}C$. Tính xem trong dung dịch này, một phân tử lưu huỳnh gồm mấy nguyên tử.

18. Trong 1 lit dung dịch phải có bao nhiêu gam glucoza $C_6H_{12}O_6$ để cho áp suất thẩm thấu của nó bằng áp suất thẩm thấu của dung dịch chứa 3g andehyd formic HCHO trong 1 lit nước ở cùng nhiệt độ.

Hướng dẫn trả lời câu hỏi và bài tập

1. Độ tan của một chất trong môi trường nào đó ở nhiệt độ đã cho là số gam tối đa chất hòa tan trong 100g dung môi. Cũng có thể biểu thị độ tan theo nồng độ dung dịch bão hòa. Độ tan của các khí, lỏng, rắn trong môi trường lỏng phụ thuộc trước hết vào bản chất chất tan, cũng như dung môi. Dung môi không phân cực dễ hòa tan chất không phân cực. Ví dụ, các muối dễ tan trong nước, ít tan hoặc không tan trong dung môi hữu cơ. Độ tan của các chất phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ. Độ tan của các khí giảm khi nhiệt độ tăng. Đa số chất rắn, lỏng có độ tan tăng theo nhiệt độ. Độ tan của các khí còn tăng mạnh theo áp suất.

2. Dung dịch là hệ phân tán đồng thể của chất tan trong

dung môi. Dung dịch bão hòa là dung dịch tương ứng với độ tan tối đa của chất tan trong dung môi ở nhiệt độ đã cho. Dung dịch quá bão hòa là dung dịch có lượng tan lớn hơn độ tan ở nhiệt độ đã cho. Dung dịch quá bão hòa nhận được khi làm nguội cẩn thận dung dịch bão hòa ở nhiệt độ cao hơn.

3. Quá trình hòa tan chất rắn là kết quả tổng hợp của quá trình vật lý và quá trình hóa học giữa các phân tử chất tan và dung môi. Trong quá trình vật lý, các phân tử dung môi tương tác với các phân tử chất tan ở bề mặt rắn làm yếu tương tác giữa các phân tử trong tinh thể chất rắn, màng lưới tinh thể bị phá vỡ, các phân tử chất tan bị khuếch tán ra toàn thể tích dung môi. Quá trình vật lý tiêu hao năng lượng của môi trường. Đồng thời với quá trình vật lý các phân tử dung môi kết hợp với các phân tử chất tan tạo thành các solvat (hoặc hydrat) đó là quá trình hóa học giải phóng năng lượng.

Nếu quá trình vật lý chiếm ưu thế thì sự hòa tan thu nhiệt, nếu quá trình hóa học chiếm ưu thế thì sự hòa tan tỏa nhiệt. Nhiệt tỏa ra hoặc nhận vào khi hòa tan một phân tử gam chất tan trong dung môi được gọi là nhiệt hòa tan. Nhiệt solvat là hiệu ứng nhiệt của quá trình solvat hóa một phân tử gam chất rắn.

4. Dung dịch các chất tan không bay hơi chỉ có dung môi bay hơi. Khi hơi dung môi đạt tới trạng thái cân bằng với các phân tử dung môi trong pha lỏng thì khi đó đạt tới trạng thái hơi bão hòa có giá trị áp suất nhất định phụ thuộc vào nhiệt độ. Theo Raoult áp suất hơi bão hòa của dung dịch chất tan không bay hơi luôn luôn nhỏ hơn áp suất bão hòa của dung môi nguyên chất ở cùng nhiệt độ.

Biểu thức toán học của định luật Raoult I :

$$\frac{\Delta P}{P_0} = N_2$$

trong đó $\Delta P = P_{d,m} - P_{d,d} = P^0 - P$;

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

5. Dung môi nguyên chất đông đặc ở nhiệt độ mà ở đó có áp suất hơi bão hòa trên pha lỏng bằng áp suất hơi bão hòa trên pha rắn. Dung dịch loãng khi làm lạnh thì các phân tử dung môi hóa rắn trước khiến cho nồng độ dung dịch đặc dần tới khi đạt tới dung dịch bão hòa thì cả dung môi và chất tan đều hóa rắn. Để $P_{d,d} = P_r$ thì nhiệt độ hóa rắn của dung dịch phải thấp hơn nhiệt độ hóa rắn của dung môi nguyên chất.

Định luật Raoult II :

$$\Delta T_d = K_d C$$

$$\Delta T_d = T_{d,d,m} - T_{d,d} = T_d^0 - T$$

K_d : hằng số nghiệm đông, là độ giảm đến đông đặc của dung dịch có $C = 1$ phân tử gam chất tan/1000g dung môi.

6. Chất lỏng nguyên chất sôi ở nhiệt độ có áp suất hơi bão hòa bằng áp suất khí quyển. Khi đun sôi dung dịch, dung môi bay hơi, áp suất hơi bão hòa của dung dịch luôn luôn nhỏ hơn áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất ở cùng nhiệt độ. Để có $P_{b,h} = P_{k,q}$ thì nhiệt độ sôi của dung dịch phải cao hơn. Trong quá trình sôi, dung môi bay hơi nên nồng độ dung dịch tăng dần khiến nhiệt độ sôi cũng tăng theo, tới khi đạt tới dung dịch bão hòa dung môi bay hơi thì chất tan kết tinh lại, nhiệt độ sôi mới ngừng tăng.

Định luật Raoult II :

$$\Delta T_s = K_s C$$

$$\Delta T_s = T_{s,d,d} - T_{s,d,m} = T - T^0$$

K_s : hằng số nghiệm sôi, là độ tăng điểm sôi của dung dịch có $C = 1$ phân tử gam chất tan/1000g dung môi.

7. Khi phân cách dung dịch và dung môi nguyên chất bằng một màng bán thấm, các phân tử dung môi vẫn đi qua được màng bán thấm, song ở dung môi nguyên chất có nồng độ dung môi cao hơn trong dung dịch nên hóa thế dung môi nguyên chất cao hơn hóa thế dung môi trong dung dịch, cho nên có sự chuyển dịch dung môi qua màng bán thấm sang dung dịch, đó chính là sự thẩm thấu. Động lực gây nên sự chuyển dịch này là áp suất thẩm thấu, về giá trị được đo bằng áp suất thủy tĩnh tác dụng lên màng bán thấm làm ngừng sự thẩm thấu. Theo Van't Hoff áp suất thẩm thấu $\pi = CRT$.

8. Dung dịch lý tưởng là những dung dịch loãng tuân theo các định luật Raoult, Van't Hoff, ở trường hợp này các phân tử chất tan khá xa nhau, hầu như không có tương tác với nhau. Cho nên các tính chất của dung dịch phụ thuộc bậc nhất vào thành phần dung dịch.

Trong dung dịch thực, các phân tử chất tan có tương tác nhất định với nhau khiến cho các tính chất của dung dịch đo được bằng thực nghiệm có sai lệch với tính toán theo các định luật của dung dịch lý tưởng. Để vẫn áp dụng được các biểu thức toán học của các định luật và dung dịch lý tưởng cho dung dịch thực thì phải thay nồng độ bằng hoạt độ $a = \gamma C$; γ là hệ số hoạt độ biểu thị mức độ sai lệch giữa dung dịch thực và dung dịch lý tưởng.

9. Nồng độ molan là số phân tử gam chất tan trong 1000 g dung môi,

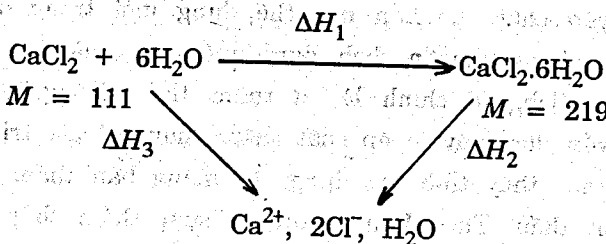
- Dung dịch $C_{12}H_{22}O_{11}$ 5% nghĩa là có 5g $C_{12}H_{22}O_{11}$ trong 95g nước. Vậy

$$C = \frac{5 \times 1000}{95.342} = 0,153 \text{ mol/1000g nước,}$$

- Nồng độ phân số mol của dung dịch $C_{12}H_{22}O_4$ 5% :

$$N_D = \frac{5/342}{5/342 + 95/18} = \frac{0,0146}{0,0146 + 5,2777} = 2,7 \cdot 10^{-3}$$

10.



$$\Delta H_3 = \frac{-6,82 \times 111}{10} = -75,70 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_2 = \frac{0,87 \times 219}{10} = +19,05 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H_1 &= \Delta H_3 - \Delta H_2 = -75,70 - 19,05 = -94,75 \text{ kJ/mol.} \\
 &= -94,75 \text{ kJ/mol.}
 \end{aligned}$$

$$11. M_{CO(NH_2)_2} = 12 + 16 + 2(14 + 2) = 60.$$

$$\Delta P = P_o N_2 = P_o \frac{n_2}{n_1 + n_2}; n_2 = \frac{10}{60}; n_1 = \frac{90}{18}$$

$$\Delta P = 3.166 \times \frac{0,16}{5 + 0,16} = \frac{3.166 \times 0,16}{5,16} = 98,17$$

$$P_{td} = P^o - \Delta P = 3166 - 98,17 = 3.067,83 \text{ N/m}^2.$$

$$12. \Delta T_d = K_d C$$

$$C = \frac{54 \times 1000}{250.180}$$

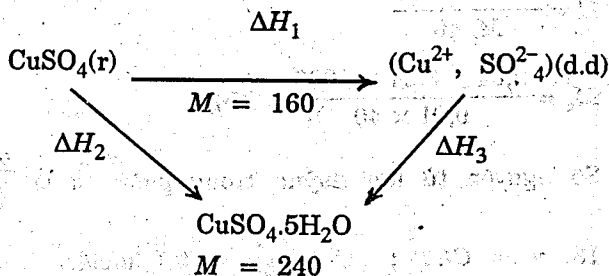
$$\Delta T_d = 1,86 \times \frac{54 \times 1000}{250.180} = 2,232$$

$$\Delta T_d = 273 - \Delta T_d = 273 - 2,232 = 270,763\text{K}$$

$$13. \Delta T_s = K_s C = 36,26 - 35,60 = 0,66$$

$$C = \frac{\Delta T_s}{K_s} = \frac{0,66}{2,02} = \frac{8 \times 1000}{40 \times M}$$

14.



$$\Delta H_1 = - \frac{13,221 \times 160}{32}$$

$$\Delta H_3 = + \frac{2,343 \times 240}{50}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H_2 &= \Delta H_1 - \Delta H_3 = - \frac{13,221 \times 160}{32} - \frac{2,343 \times 240}{50} = \\
 &= -77,35 \text{ kJ/mol.}
 \end{aligned}$$

$$15. \frac{\Delta P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$n_1 = \frac{90}{18} = 5; \quad n_2 = \frac{13,68}{342} = 0,04$$

$$\Delta P = P_0 \frac{n_2}{n_1 + n_2} = 187,5 \times \frac{0,07}{5,04} \approx 1,5$$

$$P = P^0 - \Delta P = 187,5 - 1,5 = 186 \text{ mm Hg.}$$

$$16. \Delta P = 233,80 - 230,68 = 3,12 \text{ mmHg.}$$

$$\frac{\Delta P}{P_0} = N_2 = \frac{3,12}{233,80} = 0,0133 \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{12}{15M}$$

$$n_1 = \frac{270}{18} = 15; \quad n_2 = \frac{12}{M}$$

$$M = \frac{12}{15 \times 0,0133} = 60.$$

$$17. \Delta T_s = 0,81 = K_s C_s$$

$$C = \frac{3,24 \times 1000}{M_s \cdot 40}$$

$$M_s = \frac{2,64 \times 3,24 \times 1000}{0,81 \times 40} = 264.$$

Số nguyên tử lưu huỳnh trong phân tử là $\frac{264}{32} \approx 8$.

$$18. \pi = CRT; \quad C = \frac{3}{30} = 0,1 \text{ mol/l.}$$

$$\pi_{\text{HCHO}} = C_{\text{HCHO}} \cdot RT = \pi_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = C_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} RT$$

$$C_{\text{glucoza}} = 0,1 \text{ mol/l}; \quad M_{\text{glucoza}} = 180.$$

Vậy 1 lít dung dịch hòa tan 18g glucoza sẽ có áp suất thẩm thấu bằng áp suất thẩm thấu của dung dịch 3g HCHO trong 1 lít dung dịch.

Chương VII. DUNG DỊCH ĐIỆN LI

1. TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH ĐIỆN LI

Dung dịch axit, bazơ, muối có tính dẫn điện, và các giá trị đo thực nghiệm về $\Delta P'$, $\Delta T'$, và π' luôn luôn lớn hơn dung dịch phân tử tuân theo định luật Raoult - Van't Hoff. Từ đó đi tới sự thừa nhận sự điện li là $A_m B_n \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-}$

2. ĐỘ ĐIỆN LI, HẰNG SỐ ĐIỆN LI

Sự tương tác giữa các phân tử hòa tan $A_m B_n$ với nước đưa tới sự phân li thành ion. Các chất khác nhau có độ điện li α khác nhau. Độ điện li α là tỉ số giữa số phân tử bị phân li trên tổng số phân tử hòa tan. Khảo sát sự điện li phân tử:



$$C(1 - \alpha) \rightleftharpoons \alpha C \quad \alpha C$$

Hằng số điện li K_d

$$K_d = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Mức độ mạnh yếu của chất điện li được đánh giá qua α hoặc K_d . Khi chất điện li yếu thì $\alpha \ll 1$ ta có

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

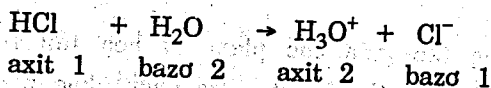
- Phản ứng giữa các chất tan trong dung dịch điện li thực

chất là phản ứng giữa các ion trong dung dịch đưa tới sự tạo thành chất bay hơi, chất ít tan hoặc điện li yếu hơn.

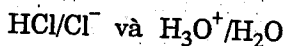
3. AXIT, BAZƠ

Theo Bronsted, axit là những chất có thể nhường proton H^+ , còn bazơ là những chất có thể nhận proton. Cặp axit - bazơ liên hợp là cặp chất mà dạng axit và dạng bazơ chỉ khác nhau một proton. Nước là dung môi, song có lúc đóng vai trò axit, có lúc đóng vai trò bazơ.

Khảo sát sự điện li là HCl trong dung môi nước :

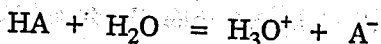


Có thể xem đó là tác dụng của hai cặp axit - bazơ liên hợp:



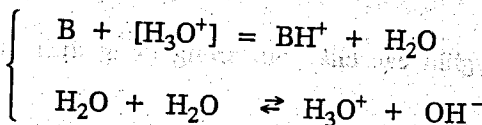
Để so sánh độ mạnh yếu của các cặp axit - bazơ liên hợp khác nhau người ta phải so sánh với cặp axit - bazơ chuẩn $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. Độ axit của dung dịch được biểu thị bằng chỉ số $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$.

- Với dung dịch axit mạnh:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a ; \text{pH} = -\lg C_a$$

- Với bazơ mạnh :

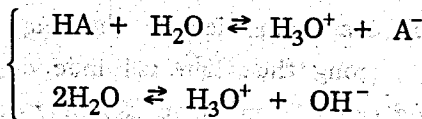


$$[\text{OH}^-] \approx [\text{BH}^+] = C_b;$$

$$K_N = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_N}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{C_b} \rightarrow \text{pH} = 14 + \lg C_b.$$

- Với dung dịch axit yếu :

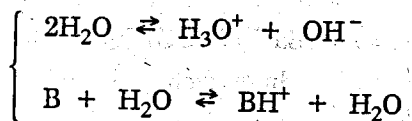


Vì $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$, HA là axit yếu mà $[\text{A}^-] \ll [\text{HA}]$, bằng phép tính gần đúng ta có :

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

$$\text{Vậy } \text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_a - \frac{1}{2}\lg C_a$$

- Với dung dịch bazơ yếu:



$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$; B là bazơ yếu mà $[\text{BH}^+] \ll [\text{B}]$ bằng phép tính gần đúng ta có :

$$K_a = \frac{C_b[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_N} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_N}{C_b}}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_a + \frac{1}{2}\lg C_b$$

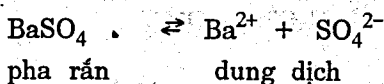
- Muối là sản phẩm của sự trung hòa một axit bằng một

bazơ, khi hòa tan vào nước chúng phân li thành ion hydrat hóa. Muối tạo bởi axit mạnh và bazơ mạnh khi hòa tan vào nước không làm thay đổi pH của môi trường, nghĩa là $\text{pH} = 7$. Các muối tan bởi axit mạnh và bazơ yếu hoặc axit yếu với bazơ mạnh hoặc axit yếu với bazơ yếu khi hòa tan, điện li các ion của muối sẽ tương tác với nước và làm thay đổi pH của môi trường. Đó là sự thủy phân.

Để nhận biết pH của dung dịch có thể xác định chính xác nhờ máy đo pH, trong thực tiễn với mức độ chính xác không cao có thể dùng các giấy mà màu sắc thay đổi theo pH của môi trường. Chất chỉ thị màu là chất có thể biến màu theo pH, chúng thường là các axit hoặc bazơ hữu cơ yếu mà màu của ion khác màu của phần tử không phân li.

4. CHẤT ĐIỆN LI ÍT TAN

Ở dung dịch bão hòa chất điện li mạnh ít tan có cân bằng giữa các ion trong dung dịch với chất rắn ít tan, chẳng hạn



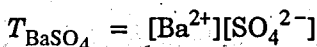
$$K = \frac{a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{BaSO}_4}}$$

Vì BaSO_4 ít tan cho nên a_{BaSO_4} không đổi cho nên

$$K \cdot a_{\text{BaSO}_4} = T_{\text{BaSO}_4} = a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \text{ gọi là tích số tan.}$$

Tích số tan là tích số hoạt độ ion chất điện li ít tan trong dung dịch bão hòa. Tích số tan là hằng số ở nhiệt độ đã cho.

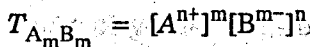
Vì là chất điện li ít tan cho nên dù dung dịch bão hòa song cũng khá loãng cho nên có thể thay hoạt độ bằng nồng độ



Với chất



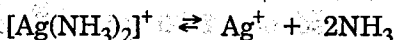
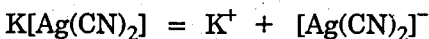
Thì



Khi tích số nồng độ các ion trong dung dịch nhỏ hơn tích số tan thì chất điện li tiếp tục hòa tan, còn khi tích số nồng độ các ion vượt tích số tan thì có sự kết tủa chất ít tan từ dung dịch.

5. SỰ PHÂN LI CỦA PHỨC CHẤT

Phức chất là hợp chất hóa học mà phân tử của chúng có mặt ion phức tạp có độ bền nhất định ngay ở trong dung dịch. Ion phức thường do cation là ion trung tâm liên kết với một số phối tử là anion hoặc phân tử trung hòa tạo thành cấu nội phân tử phức chất. Khi hòa tan, phân tử phức chất điện li thành ion phức (cấu nội) và các ion thường:



$$K_{\text{kb}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$



$$K_{\text{kb}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}$$

K_{kb} : hằng số không bền của ion phức, giá trị đó càng nhỏ thì ion phức càng bền.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Độ điện li là gì? Quan hệ giữa độ điện li và hằng số điện li của chất điện li AB. Viết hằng số điện li của chất A_mB_n .

2. Thế nào là chất điện li mạnh, chất điện li yếu, chất điện li đa nấc.

Chứng minh công thức $K = K_1K_2K_3$ của chất điện li đa nấc H_3A .

3. Nêu nội dung thuyết axit - bazơ của Brønsted. Cho các ví dụ. Trong dung dịch nước, các chất sau đây là axit hay bazơ: CO_3^{2-} ; HCO_3^- ; $H_2PO_4^-$; Cl^- ; S^{2-} ?

4. Trình bày sự điện li của H_2O , độ pH? Viết công thức tính pH của axit mạnh.

5. Đặc điểm của chất chỉ thị màu pH? Khoảng đổi màu của chất chỉ thị? Nêu ví dụ một vài chất chỉ thị pH thường dùng.

6. Thế nào là tích số tan. Điều kiện để kết tủa và hòa tan kết tủa chất điện li ít tan. Cho ví dụ.

7. Nhiệt độ, nồng độ ion đồng loại ảnh hưởng lên sự chuyển dịch cân bằng ion như thế nào? Hãy dùng nguyên lý chuyển dịch cân bằng giải thích sự tăng độ điện li của chất điện li yếu khi pha loãng dung dịch.

8. Tại sao độ điện li của chất điện li mạnh lại nhỏ hơn 1 và $\alpha \rightarrow 1$ khi $C \rightarrow 0$?

9. Biết tích số tan của một chất điện li ít tan có thể tính được độ tan của nó không? Hãy thiết lập mối liên hệ này?

10. Hai dung dịch NaCl và CaCl_2 có nồng độ mol/l và nhiệt độ như nhau, nếu chúng có độ điện li biểu diễn như nhau thì áp suất thẩm thấu của hai dung dịch có như nhau không? Tại sao?

11. Xác định độ điện li biểu kiến của K_2SO_4 trong dung dịch chứa 8,7 g K_2SO_4 trong 100 g nước? Cho biết dung dịch này đông đặc ở $-1,38^\circ\text{C}$.

12. Có hai dung dịch chứa một lượng nước bằng nhau. Dung dịch thứ nhất chứa 0,5 mol đường, dung dịch thứ hai chứa 0,2 mol CaCl_2 . Hai dung dịch này đông đặc ở cùng một nhiệt độ. Xác định độ điện li biểu kiến của CaCl_2 trong dung dịch thứ hai?

13. Dung dịch chứa 0,85 g ZnCl_2 trong 125 g nước đông đặc ở $-0,23^\circ\text{C}$. Hãy tính hệ số Van't Hoff và độ điện li biểu kiến của dung dịch. Biết $K_d = 1,86$.

14. Trong dung dịch nồng độ 0,1M, độ điện li của axit axetic bằng 1,32%. Ở nồng độ nào của dung dịch để độ điện li của nó bằng 90%.

15. Tính nồng độ ion H_3O^+ và độ pH của các dung dịch sau :

a) HNO_3 : 0,1M ; 10^{-4}M ;

b) KOH : 0,5M ; 10^{-5}M ;

- c) $\text{CH}_3\text{COONa} : 0,1\text{M}$;
 d) $\text{NH}_4\text{Cl} : 0,1\text{M}$.

Cho biết

$$K_{a,\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5} ; K_{a,\text{NH}_4^+} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

16. Ở 35°C axit cloaxetic CH_2ClCOOH trong nước có hằng số điện li $1,4 \cdot 10^{-3}$. Hãy tính :

- a) Độ điện li của CH_2ClCOOH trong dung dịch $0,5\text{M}$.
 b) pH của dung dịch.

17. Tính pH của dung dịch NH_3 trong nước có nồng độ $0,1\text{M}$. Biết $K_{a,\text{NH}_4^+} = 5,71 \cdot 10^{-10}$

18. Độ tan của PbI_2 ở 18°C bằng $15 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Hãy tính :

- a) Nồng độ của Pb^{2+} và I^- trong dung dịch bão hòa PbI_2 ;
 b) Tích số tan của PbI_2 ;
 c) Khi thêm KI vào thì độ tan của PbI_2 tăng hay giảm?
 Tại sao?

d) Muốn làm giảm độ tan của PbI_2 đi 15 lần thì phải thêm bao nhiêu mol KI vào 1 lit dung dịch bão hòa PbI_2 ?

19. Tích số tan của Ag_2SO_4 bằng $7 \cdot 10^{-5}$. Tính độ tan của Ag_2SO_4 biểu thị bằng mol/l và gam/lit.

20. Độ hòa tan của CaC_2O_4 trong dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,05\text{M}$ sẽ nhỏ hơn trong nước nguyên chất bao nhiêu lần nếu độ điện li biểu kiến của $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ bằng 70% và tích số tan của CaC_2O_4 bằng $3,8 \cdot 10^{-9}$?

Hướng dẫn trả lời câu hỏi và bài tập

1. Độ điện li của chất điện li là tỉ số phân tử điện li trên tổng số phân tử hòa tan.

- Chất điện li là $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ có

$$K_{dl} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

gọi độ điện li α , nồng độ dung dịch AB là C thì khi có cân bằng điện li $[A^+] = [B^-] = \alpha C$; $[AB] = (1 - \alpha)C$. Vậy :

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{1}{K}} \quad K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

- Chất điện li $A_m B_n \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-}$ thì

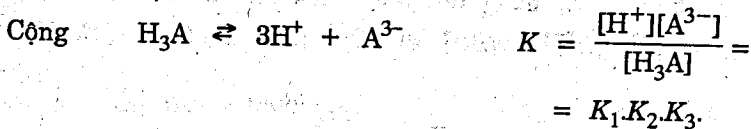
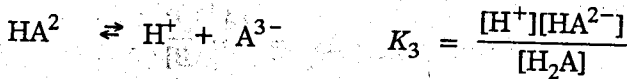
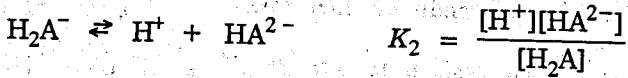
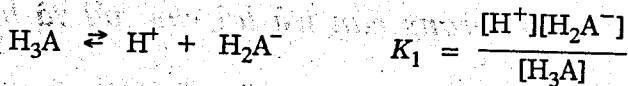
$$K_{dl} = \frac{[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n}{[A_m B_n]}$$

2. Chất điện li mạnh là chất phân li hoàn toàn trong dung dịch, độ điện li $\alpha = 1$, trong đó nồng độ ion trong dung dịch khá lớn, tương tác giữa các ion đủ mạnh đưa tới sự liên hợp ion, cho nên từ thực nghiệm đo áp suất thẩm thấu,... ta xác định được độ điện li là biểu kiến nhỏ hơn 1.

Chất điện li yếu $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$

có
$$K_{dl} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \leq 10^{-4}$$

- Chất điện li đa nấc :



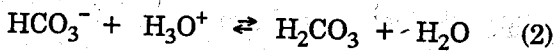
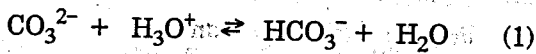
3. Theo Brønsted, axit là những phân tử, ion có thể nhường proton, còn bazơ là những phân tử, ion có thể nhận proton.

Ví dụ, HCl là axit vì $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

NH_4^+ là axit vì $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$

HCl là axit liên hợp với bazơ Cl^- .

H_3O^+ là axit liên hợp với bazơ H_2O .



Theo (1) HCO_3^- là axit liên hợp với bazơ CO_3^{2-} .

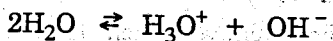
Theo (2) HCO_3^- là bazơ liên hợp với axit H_2CO_3 .

Theo Brønsted H_2PO_4^- là bazơ liên hợp với axit H_3PO_4 .

H_2PO_4^- là axit liên hợp với bazơ HPO_4^{2-} .

Cl^- là bazơ liên hợp với HCl ; S^{2-} là bazơ liên hợp với axit HS^- .

4. Nước nguyên chất vẫn dẫn điện, tuy rất nhỏ, cho nên nước điện li :



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,24 \cdot 10^{-18} \text{ (ở } 25^\circ\text{C)}.$$

$$\text{Vậy } [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_N = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = 3,24 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1000}{18}\right)^2$$

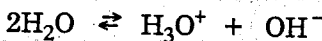
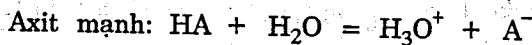
$$K_N = 10^{-14}$$

Nước nguyên chất có môi trường trung tính

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_N} = 10^{-7}$$

Khi có mặt axit thì $[\text{H}_3\text{O}^+]$ tăng lên và $[\text{OH}^-]$ giảm xuống, nghĩa là $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$.

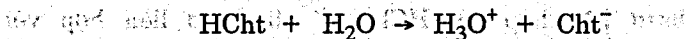
Khi có mặt bazơ thì $[\text{H}_3\text{O}^+]$ giảm xuống và $[\text{OH}^-]$ tăng lên, nghĩa là $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$.



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

Vì HA là axit mạnh cho nên $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}} = C_a$ bởi vậy $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg C_a$

5. Chất chỉ thị màu axit - bazơ thường là axit hoặc bazơ hữu cơ rất yếu có màu phân tử khác màu dạng ion. Chẳng hạn



màu phân tử

màu ion

Tùy theo pH của môi trường mà cân bằng điện li của chất chỉ thị chuyển dịch về phía phải, nồng độ ion vượt trội hơn nồng độ phân tử hoặc chuyển dịch theo chiều ngược lại kèm theo sự biến đổi màu của chất chỉ thị. Chất chỉ thị có hằng số điện li :

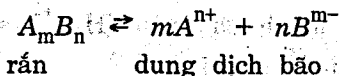
$$K_{d,l} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ChT}^-]}{[\text{HChT}]} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_{d,l} \frac{[\text{HChT}]}{[\text{ChT}^-]}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pK} \pm 1$$

Vì mắt người ta chỉ phân biệt được màu khi nồng độ dạng phân tử gấp 10 lần dạng ion hoặc ngược lại khoảng $\text{pH} = \text{pK} \pm 1$ là khoảng đổi màu của chất chỉ thị.

Chất chỉ thị	pK	Khoảng pH chuyển màu	Màu thay đổi
Phenon phtalein	9,4	8,3 - 10,0	không màu → hồng
Metyl da cam	3,7	3,1 - 4,4	đỏ → vàng
Quỳ tím		7,0 - 8,0	đỏ → xanh

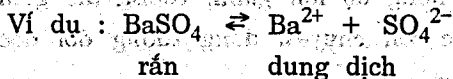
6. Chất điện li mạnh ít tan trong dung dịch bão hòa luôn luôn có cân bằng



$[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n = K [A_m B_n] = T_{A_m B_n}$ là tích số tan ở nhiệt độ đã cho.

li - Muốn có sự kết tủa A_mB_n thì $[A^{m+}]^m \cdot [B^{n-}]^n > T_{A_mB_n}$

- Muốn hòa tan kết tủa A_mB_n thì phải khống chế sao cho trong dung dịch $[A^{m+}]^m \cdot [B^{n-}]^n < T_{A_mB_n}$



Trong dung dịch có $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] > T_{\text{BaSO}_4} = 9,5 \cdot 10^{-10}$ thì có sự kết tủa BaSO_4 , còn nếu $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] < 9,5 \cdot 10^{-10}$ thì BaSO_4 bị hòa tan.

7. Hằng số cân bằng phụ thuộc nhiệt độ, cho nên sự điện li có cân bằng điện li cũng phụ thuộc nhiệt độ. Với chất điện li $AB \rightarrow A^+ + B^-$, khi thêm ion đồng dạng A^+ hoặc B^- vào dung dịch thì theo nguyên lý Le Chatelier cân bằng sẽ chuyển dịch về phía trái khiến AB ít điện li hơn.

Dung dịch AB có nồng độ C , có độ điện li α và hằng số điện li K thì

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Khi AB là chất điện yếu $\alpha \ll 1$ cho nên

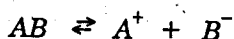
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Khi pha loãng $C \rightarrow 0$ thì α tăng. Về phương diện toán học $\alpha \rightarrow \infty$, song về phương diện hóa học chỉ hoặc chấp nhận $\alpha \rightarrow 1$ tức là khi mọi phân tử hòa tan đều điện li.

8. Chất điện li mạnh là chất điện li hoàn toàn khi tan trong dung dịch, nghĩa là $\alpha = 1$. Song khi áp suất thẩm thấu, áp suất hơi bão hòa, nhiệt độ đông, nhiệt độ sôi của dung dịch

các chất điện li mạnh đưa tới sự chấp nhận độ điện li biểu kiến $\alpha < 1$. Đó là vì trong dung dịch chất điện li mạnh, nồng độ ion cao, tương tác giữa các ion khá mạnh đưa tới sự liên hợp ion, khiến các ion trong dung dịch không chuyển động độc lập. Khi pha loãng, nồng độ ion giảm, tương tác giữa các ion rất yếu cho nên các ion chuyển động tương đối độc lập bởi vậy khi $C \rightarrow 0$ thì $\alpha \rightarrow 1$.

9. Có thể tính được độ hòa tan khi biết tích số tan của chất điện li ít tan. Chẳng hạn



rắn dung dịch bão hòa

Biểu thị độ tan của AB trong dung dịch là S mol/l thì $[A^+] = [B^-] = S$ mol/l.

$$\text{Vậy } T_{AB} = [A^+][B^-] = S^2 \text{ cho nên } S = \sqrt{T_{AB}}.$$

10. Ở nhiệt độ như nhau, hai dung dịch NaCl và CaCl₂ có cùng nồng độ phân tử có độ điện li biểu kiến như nhau song áp suất thẩm thấu không như nhau. Bởi vì chất điện li thứ $\pi = iCRT$ mà $i = 1 + \alpha(\nu - 1)$ với NaCl thì $\nu = 2$ còn đối với CaCl₂ thì $\nu = 3$. Vậy $\pi_{CaCl_2} > \pi_{NaCl}$.

11. K₂SO₄ chất điện li cho là $\Delta T_d = iK_d C$

$$K_d = 1,86 ; C = \frac{87 \times 1000}{100 \times 174} = 0,5 \text{ mol/1000g H}_2\text{O}$$

$$\text{Vậy } i = \frac{\Delta T_d}{K_d C} = \frac{1,83}{1,86 \times 0,5} = 1,96$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1} = \frac{1,96 - 1}{3 - 1} = 0,48.$$

$$12. \quad \Delta T_d = K_d C_{\text{đường}} = i K_d C_{\text{CaCl}_2}$$

$$i = \frac{C_{\text{đường}}}{C_{\text{CaCl}_2}} = \frac{0,5}{0,2} = 2,5$$

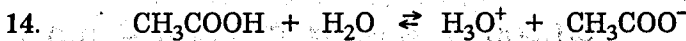
$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1} = \frac{2,5 - 1}{3 - 1} = 0,75.$$

$$13. \quad \Delta T_d = i K_d C \Rightarrow i = \frac{\Delta T_d}{K_d C}; \quad C = \frac{0,85 \times 1000}{125 \times 136}$$

$$\Delta T_d = 0,23$$

$$i = \frac{0,23 \times 125 \times 136}{1,86 \times 0,85 \times 1000} = 2,47$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1} = \frac{2,47 - 1}{3 - 1} = 0,375$$

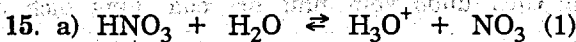


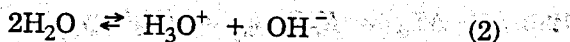
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

$$\text{Vi } \alpha = 1,32 \cdot 10^{-2} < 1 \text{ nên } K_a \approx \alpha^2 C = \\ = (1,32 \cdot 10^{-2})^2 (0,1) = 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

Khi $\alpha = 0,9$ thì

$$C = \frac{K_a(1 - \alpha)}{\alpha^2} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \times 0,1}{(0,9)^2} = 2,15 \cdot 10^{-6}$$





Vi HNO_3 là axit mạnh nên (1) quyết định

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{dd}} \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HNO}_3} = C_a$$

$$\text{pH} = -\lg C_a$$

$$C_a = 10^{-1}\text{M} \quad \text{thì} \quad \text{pH} = 1$$

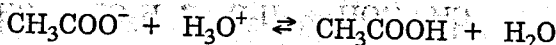
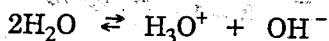
$$C_a = 10^{-4}\text{M} \quad \text{thì} \quad \text{pH} = 4$$

b) KOH là bazơ mạnh $\text{pH} = 14 + \lg C_b$

$$C_b = 0,5\text{M} \quad \text{pH} = 14$$

$$C_b = 0,5^{-5}\text{M} \quad \text{pH} = 9$$

c) $\text{NaCH}_3\text{COO} = \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$

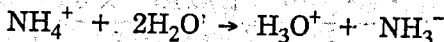


Dung dịch này là dung dịch bazơ yếu, nên

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_2 + \frac{1}{2}\lg C_b$$

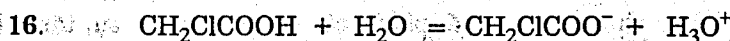
$$\text{pH} = 7 + \frac{4,75}{2} - \frac{1}{2} = 9,85$$

d) $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4^+ - \text{Cl}^-$



pH của dung dịch được xem như pH của dung dịch axit yếu

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_a - \frac{1}{2}\lg C_a = \frac{9,25}{2} + \frac{1}{2} = 5,12.$$



$$K_a = \frac{[\text{CH}_2\text{ClCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_2\text{ClCOOH}]} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = 1,4 \cdot 10^{-3}$$

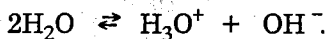
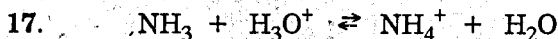
$$C = 0,5\text{M} \quad 0,5\alpha^2 + 1,4 \cdot 10^{-3}\alpha + 1,4 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$\alpha^2 + 2,8 \cdot 10^{-3}\alpha - 2,8 \cdot 10^{-3} = 0$$

Giải phương trình ta có $\alpha = 5,18 \cdot 10^{-2}$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(\alpha \cdot C) = -\lg(5,18 \cdot 10^{-2} \times 0,5)$$

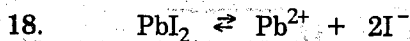
$$\text{pH} = 2 - 0,41 = 1,59.$$



NH_3 là bazơ liên hợp với axit NH_4^+ , pH của dung dịch bazơ yếu :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_a + \frac{1}{2}\lg C_b =$$

$$= 7 + \frac{9,25}{2} - \frac{1}{2} = 11,12.$$



a) $[\text{Pb}^{2+}] = S = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ ion gam/lit.}$

$$[\text{I}^-] = 2S = 3 \cdot 10^{-3}$$

b) $T = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3 =$

$$= 4.(1,5.10^{-3})^3 = 1,35.10^{-8}$$

c) Khi thêm KI vào, $[I^-]$ tăng khiến độ tan S giảm vì cân bằng chuyển dịch về phía trái để chống lại sự tăng $[I^-]$.

d) Để độ tan S_{PbI_2} giảm 15 lần thì

$$[Pb^{2+}] = S' = \frac{S}{15} = \frac{1,5.10^{-3}}{15} = 1,20^{-4} \text{ mol/l.}$$

$$[I^-] = 2S' + x$$

$$T_{PbI_2} = S'(2S' + x)^2 = 4.(1,5.10^{-3})^3 = 1,35.10^{-8}$$

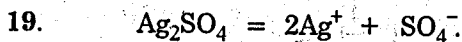
$$4S'^3 + 4S'^2x + S'x^2 = 1,35.10^{-8}$$

Vì $S' = 10^{-4}$ vô cùng nhỏ cho nên bỏ qua S'^3 và S'^2

$$S'x^2 = 1,35.10^{-8} \rightarrow x^2 = \frac{1,35.10^{-8}}{10^{-4}} = 1,16.10^{-2}$$

$$x = \sqrt{1,16 \times 10^{-2}} = 1,07 \times 10^{-1}$$

Vậy phải thêm $1,07 \times 10^{-1}$ mol KI lít dung dịch PbI_2 .



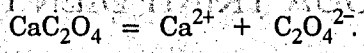
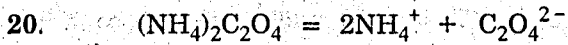
Gọi S là độ tan mol/l của bạc sunfat thì

$$T_{Ag_2SO_4} = (2S)^2(S) = 4S^3 = 7.10^{-5}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{7}{4} \cdot 10^{-5}} = \sqrt[3]{17,5 \cdot 10^{-6}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$M = 2 \times 108 + 96 = 312$$

$$S = 2,6 \cdot 10^{-2} \times 312 = 8,11 \text{ g/l.}$$



Gọi S là độ tan CaC_2O_4 trong nước nguyên chất

$T_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S^2 = 3,8 \cdot 10^{-9}$

$S = \sqrt{3,8 \cdot 10^{-9}} = 6,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

Khi có mặt $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ thì độ tan CaC_2O_4 là S'

$T_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = S'(S' + x)$

$x = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,7 \times 0,05 = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

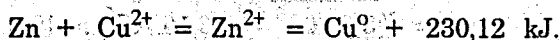
Vì $S' \ll x$ cho nên $S'x \approx 3,8 \cdot 10^{-9}$

$S' = \frac{3,8 \cdot 10^{-9}}{3,5 \cdot 10^{-2}} = 1,09 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

Chương VIII. CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN HÓA

1. PIN

- Khi nhúng thanh kẽm vào dung dịch muối CuSO_4 thì



- Nếu bố trí bộ pin: $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$, dùng dây dẫn có mắc bóng đèn pin, nối thanh kẽm với thanh đồng thì bóng đèn sáng, thanh kẽm bị mòn còn thanh đồng tăng khối lượng. Như vậy khi thực hiện sự oxy hóa kẽm và sự khử đồng ở hai nơi riêng biệt ta đã biến năng lượng của phản ứng oxy hóa - khử thành năng lượng điện. Thanh kim loại nhúng trong dung dịch chứa ion kim loại đó được gọi là điện cực. Ở ranh giới phân chia kim loại dung dịch hình thành lớp điện tích kép có "thế nhảy" xác định gọi là thế điện cực. Thế điện cực phụ thuộc bản chất kim loại, nồng độ dung dịch và nhiệt độ. Với kim loại $\text{Me} - ne \rightarrow \text{Me}^{n+}$ thì

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{2+}}$$

Phương trình này là phương trình Nernst.

Ở 25°C thay giá trị R , F và chuyển về logarit thập phân ta có thế điện cực

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

Khi dung dịch loãng có thể thay $a_{\text{Me}^{n+}} = [\text{Me}^{n+}]$

Pin có sức điện động $E_{sdd} = E_{(+)} - E_{(-)} = E_{catôt} - E_{anôt}$

Trong đó anôt của pin là cực âm, có sự oxy hóa kim loại, còn trên catôt của pin là cực dương có sự khử ion kim loại.

E° là thế điện cực tiêu chuẩn, tức là thế của điện cực mà nồng độ ion kim loại bằng đơn vị. Giá trị tuyệt đối của E° không xác định được, song điều này không có gì trở ngại, bởi vì thực tiễn có thể chọn một điện cực chuẩn nào đó làm mốc, rồi lập pin giữa điện cực muốn xác định thế điện cực với điện cực chuẩn đã chọn, rồi đo sức điện động của pin đó. Người ta chọn điện cực chuẩn hydro $(Pt)H_2|2H^+(a_{H^+} = 1, P_{H_2} = 1at)$ và qui ước $E_{H_2}^{\circ} = 0$.

Lập pin $Me|Me^{n+}|H^+(a = 1)|H_2(Pt)$; nếu pin hoạt động với sự oxy hóa kim loại Me thì điện cực kim loại là anôt, điện cực hydro là catôt. Khi đó:

$$E_{sdd}^{\circ} = E_H^{\circ} - E_{Me}^{\circ} \rightarrow E_{Me}^{\circ} = -E_{sdd}^{\circ}$$

Nếu pin hoạt động với sự khử ion kim loại thì điện cực kim loại là catôt, điện cực hydro là anôt. Khi đó:

$$E_{sdd}^{\circ} = E_H^{\circ} - E_{Me}^{\circ} \rightarrow E_{Me}^{\circ} = -E_{sdd}^{\circ}$$

Cho pin làm việc thuận nghịch, có thể áp dụng cân bằng cho phản ứng oxy hóa - khử của pin

$$\Delta G = RT[\ln \pi - \ln K_p] \leq 0$$

$\Delta G = -nFE_{sdd}$ là công chuyển nF điện tích trong trường có hiệu số thế bằng sức điện động.

Biến thiên entropi của phản ứng oxy hóa - khử khi pin hoạt động được tính

3. SỰ ĐIỆN PHÂN

Khi dòng điện đi qua NaCl nóng chảy, sẽ xảy ra:

ở catốt (-): $\text{Na}^+ + e = \text{Na}$;

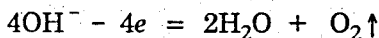
ở anốt (+): $\text{Cl}^- - e = \text{Cl}$; $2\text{Cl} = \text{Cl}_2$.

Như vậy dòng điện đã phân hủy NaCl thành Na và Cl_2 .

Thay NaCl nóng chảy bằng dung dịch H_2SO_4 , ta sẽ có:

ở catốt(-): $\text{H}^+ + e = \text{H}$, $2\text{H} = \text{H}_2\uparrow$;

ở anốt(+): SO_4^{2-} , OH^-



Các sản phẩm H_2 , O_2 bám trên cực, đưa tới sự hình thành pin(Pt) H_2 | OH^- | O_2 (Pt) trong đó $E^\circ_{\text{H}} < E^\circ_{\text{O}}$. Cho nên sức điện động của pin này ngược chiều với sức điện động của nguồn. Quá trình điện phân chỉ diễn ra bình thường khi $E_n \geq E_{\text{pin}}$ phân cực.

Hiệu thế nhỏ nhất đặt lên hai cực của bình điện phân để quá trình điện phân diễn ra với vận tốc thấp được gọi là thế phân hủy. Và theo lý thuyết thế phân hủy bằng sức điện động tiêu chuẩn của pin tương ứng. Thước thế hiệu thế bình điện phân vượt thế phân hủy, phân vượt được gọi là quá thế là phần năng lượng được tiêu hao cho các quá trình phụ.

Khi điện phân, sự phóng điện của các cation trên catốt theo thứ tự cation của cặp có thế khử cao trước, thế khử thấp sau. Còn sự phóng điện của các anion trên anốt theo thứ tự điện thế thấp trước, cao sau, tuy nhiên trước hết là các anion đơn nguyên tử rồi đến OH^- .

4. SỰ ĂN MÒN KIM LOẠI

Sự ăn mòn kim loại xảy ra do tác dụng phá hủy trực tiếp của các tác nhân ăn mòn là sự ăn mòn hóa học. Sự ăn mòn kim loại do sự hình thành vô số pin tế vi trên bề mặt kim loại, mà anốt bị oxy hóa, kim loại bị phá hủy.

Để bảo vệ kim loại người ta điều chế các hợp kim chịu ăn mòn, ngăn cách bề mặt kim loại với các tác nhân của môi trường bằng lớp phủ sơn, men, mạ, dầu mỡ. Bảo vệ catốt là phương pháp bảo vệ điện hóa buộc kim loại cần bảo vệ đóng vai trò catốt của hệ pin, do đó, kim loại cần bảo vệ không bị oxy hóa.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Pin là gì? Cho ví dụ và viết phương trình phản ứng của pin.
2. Sức điện động là gì? Viết phương trình liên hệ sức điện động của pin và biến thiên entanpi do ΔG và biến thiên entropi của phản ứng.
3. Hãy mô tả cấu trúc lớp điện kép ở ranh giới kim loại dung dịch và viết phương trình Nernst tính thế khử của điện cực kim loại.
4. Thế nào là điện cực tiêu chuẩn? Ý nghĩa của dãy thế điện cực tiêu chuẩn?
5. Phân biệt điện cực loại một, điện cực loại hai. Thế nào là điện cực oxy hóa - khử?
6. Có thể dùng thế điện cực oxy hóa - khử của các cặp

oxy hóa - khử liên hợp để xác định chiều phản ứng oxy hóa - khử trong dung dịch như thế nào? Cho ví dụ.

7. Thế phân hủy là gì? Cho biết thứ tự phóng điện của các cation trên catốt khi điện phân dung dịch các muối trong nước.

8. Hãy viết phương trình phản ứng trên các cực khi điện phân dung dịch K_2SO_4 . Thế nào là sự phân cực điện cực?

9. Phân biệt sự ăn mòn hóa học và ăn mòn điện hóa học các kim loại.

10. Cho biết các phương pháp bảo vệ kim loại khỏi sự ăn mòn.

11. Có pin $Zn|Zn(NO_3)_2, 0,01M || Pb(NO_3)_2, 0,001M | Pb$

Tính sức điện động của pin ở $25^\circ C$, viết phương trình điện cực của pin. Biết $E^\circ_{Zn} = -0,76 V$; $E^\circ_{Pb} = -0,13 V$.

12. Tính thế điện cực bạc ở $25^\circ C$: $Ag|AgBr, KBr, 0,1M$

Biết $E^\circ_{Ag} = 0,80 V$ và $T_{AgBr} = 6 \cdot 10^{-12}$.

13. Tính thế điện cực của hydro ở $25^\circ C$:

$(Pt)H_2|H^+$, $a_{H^+} = 0,001$. Tính pH của dung dịch khi thế điện cực hydro là $-0,082 V$. Biết $P_{H_2} = 1atm$.

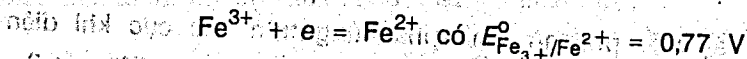
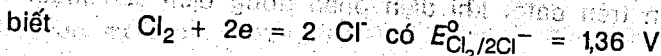
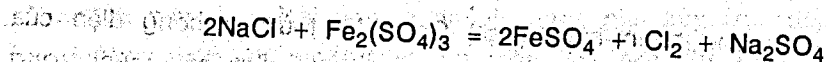
14. Hãy xác định sức điện động của pin điện ở $25^\circ C$:

$Ag | AgNO_3, 0,001M || AgNO_3, 0,1M | Ag$

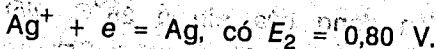
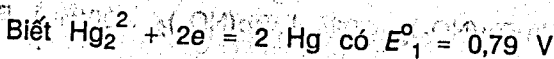
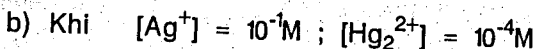
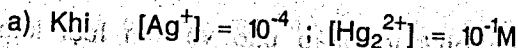
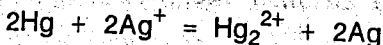
Cho biết chiều chuyển dịch điện tử trong mạch điện tiêu thụ khi pin hoạt động.

BKVN BHP VP BHP BKVN BHP BKVN BHP Vũ Phong Vũ Bảo Hải
gửi đáp gửi đáp Bura Bura

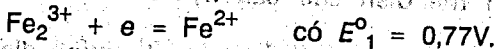
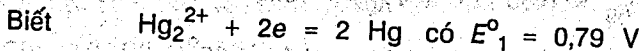
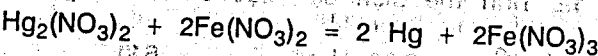
15. Có thể xảy ra theo chiều thuận của phản ứng sau không:



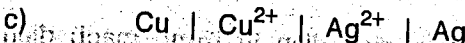
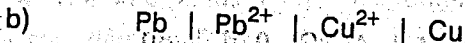
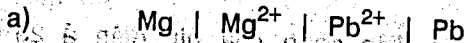
16. Hãy xác định chiều thực của phản ứng ở 25°C :



17. Hãy tìm hằng số cân bằng của phản ứng ở 25°C



18. Có các pin:



Hãy xác định chiều chuyển dịch điện tử ở mạch ngoài và kim loại nào bị hòa tan trong mỗi trường hợp trên. Biết

$$E^{\circ}_{Mg} = -2,36 \text{ V}; E^{\circ}_{Pb} = -0,13 \text{ V}; E^{\circ}_{Cu} = +0,34 \text{ V};$$

$$E^{\circ}_{Ag} = 0,80 \text{ V}.$$

19. Cho pin $Ag | AgNO_3 (0,1M) || Cu(NO_3)_2 (0,1M) | Cu$

a) Tính sức điện động của pin ở 25°C biết

$$E^{\circ}_{Ag} = 0,80 \text{ V}; E^{\circ}_{Cu} = 0,34 \text{ V}.$$

b) Viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin làm việc.

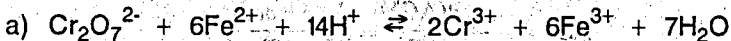
20. a) Tính thế oxy hóa - khử của các cặp oxy hóa khử sau :



$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 \text{ V và } [H^+] = 1 \text{ ion gam/l}$$

b) Khi trộn hai cặp trên với nhau phản ứng xảy ra theo chiều nào?

21. Tính hằng số cân bằng của phản ứng :



$$\text{Biết } E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 1,33 \text{ V}; E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 \text{ V};$$

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,15 \text{ V}.$$

22. Viết sơ đồ điện phân của dung dịch sau :

a) Hỗn hợp $CaCl_2$ và $ZnCl_2$ với điện cực trợ Pt ;

b) Dung dịch $CuSO_4$ với anốt bằng kim loại đồng.

Hướng dẫn trả lời câu hỏi và bài tập

1. Pin là thiết bị chuyển hóa năng lượng phản ứng oxy hóa - khử thành điện năng. Pin bao gồm hai điện cực có điện thế khác nhau. Mỗi điện cực gồm thanh kim loại nhúng trong dung dịch muối chứa ion kim loại đó.

Ví dụ, pin Daniell: $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$

ở anốt : $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$; $E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ V}$

ở catốt : $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^{\circ}$; $E_{\text{Cu}}^{\circ} = +0,34 \text{ V}$

Phản ứng khi pin hoạt động : $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{\circ}$

2. Sức điện động của pin là hiệu số thế giữa hai cực khi pin hoạt động, nó đặc trưng cho khả năng sinh công của pin.

Sức điện động của pin có liên quan với biến thiên entanpi tự do của phản ứng oxy hóa - khử trong pin:

$$\Delta G = -nFE_{\text{sdd}}$$

$$\Delta S = -\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = nF \frac{\partial E_{\text{sdd}}}{\partial T}$$

Như vậy đo sức điện động của pin có thể xác định được các biến thiên ΔG , ΔS cũng như ΔH của phản ứng oxy hóa - khử trong pin:

3. Khi nhúng kim loại vào dung dịch, do tương tác cực các phân tử dung môi, một số nguyên tử kim loại ở bề mặt chuyển vào dung dịch dưới dạng cation, còn điện tử bị giữ lại trên thanh kim loại đưa tới sự hình thành lớp điện tích kép mà bản trong là lớp dung dịch sát bề mặt, có chứa các cation

kim loại. Lớp điện tích kép có "thể nhảy", gọi là thế điện cực kim loại, nó phụ thuộc bản chất kim loại.

4. Để có điện cực kim loại tiêu chuẩn ta nhúng thanh kim loại vào dung dịch muối chứa cation kim loại đó có nồng độ bằng đơn vị. Khi đó ta có thế điện cực tiêu chuẩn E° . Giá trị E° tuyệt đối của mỗi kim loại không xác định được. Người ta qui ước chọn $E^{\circ}_{H} = 0$ và E° của các kim loại khác được so sánh với thế điện cực hydro tiêu chuẩn và lập thành dãy điện thế tiêu chuẩn. Qua dãy thế tiêu chuẩn thì $E^{\circ}_{kl} < 0$ thì kim loại hoạt động hơn hydro, đẩy được hydro ra khỏi các dung dịch axit. Còn kim loại có $E^{\circ} > 0$ thì hoạt động kém hydro không đẩy được hydro ra khỏi axit. Dãy điện thế tiêu chuẩn cho ta biết thứ tự hoạt động của các kim loại, kim loại đứng trước đẩy kim loại đứng sau ra khỏi dung dịch muối.

5. - Điện cực loại một : $Me | Me^{n+}$



$$E_{Me^{n+}/Me} = E^{\circ}_{Me^{n+}/Me} + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]$$

- Điện cực loại hai : ví dụ , $Ag/AgCl, KCl$



$$E = E^{\circ} - 0,059 \lg [Cl^{-}]$$

Như vậy ở điện cực loại một E phụ thuộc vào cation kim loại, ở điện cực loại hai E phụ thuộc vào anion.

- Điện cực oxy hóa - khử: ví dụ, $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$

Cặp thiết lập điện cực $(Pt)/Fe^{3+}, Fe^{2+}$ có thể oxy hóa -

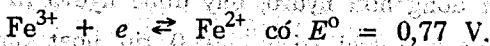
khử

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

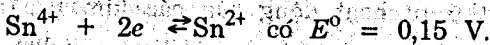
Thanh Pt là điện cực trơ, nơi trao đổi điện tử của dạng oxy hóa và dạng khử.

6. Có thể dùng giá trị thế điện cực tiêu chuẩn của các cặp oxy hóa - khử để xác định chiều phản ứng oxy hóa - khử trong dung dịch. Ví dụ:

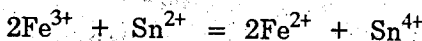
cặp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ có phản ứng



cặp $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ có phản ứng



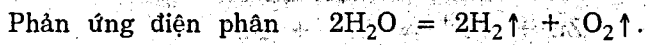
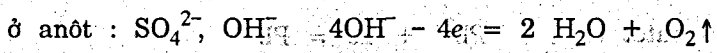
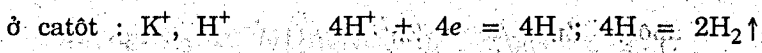
Chiều phản ứng oxy hóa khử là chiều tác dụng của dạng oxy hóa của cặp có thế cao với dạng khử của cặp có thế thấp. Vậy phản ứng qua hai cặp trên sẽ xảy ra theo chiều :



7. Thế phân hủy là hiệu số nhỏ nhất đặt vào hai cực của bình điện phân để quá trình điện phân diễn ra với vận tốc nhận biết được. Về nguyên tắc thế phân hủy bằng sức điện động của pin phân cực. Khi điện phân, cation dung dịch đi tới catốt, chỉ kim loại nào có thế khử cao hơn điện thế điện cực hydro thì cation kim loại đó mới được phóng điện. Cation kim loại có thế cao phóng trước rồi mới tới cation kim loại có thế thấp hơn. Vì $E_{\text{H}} = -0,059 \text{ pH}$, $\text{pH} = 7$ thì $E_{\text{H}} = -0,413 \text{ V}$. Thực tế sự giải phóng hydro trên điện cực còn có quá thế lớn nên E_{H} sẽ càng thấp hơn cho nên Cr^{3+} , Fe^{2+} cũng có thể kết tủa điện tử dung dịch nước.

8. Điện phân dung dịch K_2SO_4 :

BK



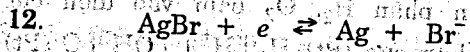
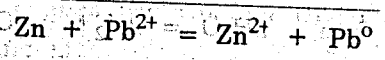
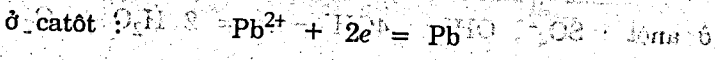
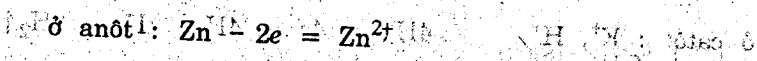
Các sản phẩm điện phân H_2, O_2 bám vào điện cực đưa tới sự hình thành pin phân cực (Pt) $H_2 | H^+ || OH^- | O_2(Pt)$. Sức điện động của pin này ngược chiều với sức điện động của nguồn, đó chính là sự phân cực điện cực trong quá trình điện phân. Muốn sự điện phân tiếp diễn thì sức điện động của nguồn phải lớn hơn sức điện động của pin phân cực.

9. Ăn mòn hóa học là sự phá hủy kim loại do tương tác hóa học của các tác nhân ăn mòn với kim loại. Ví dụ, phá hủy kim loại do phản ứng với oxy ở nhiệt độ cao, với khí clo, hơi SO_3, SO_2 ... Ăn mòn điện hóa học là do kim loại tiếp xúc vào dung dịch điện ly đưa tới sự hình thành vô số pin tế vi, kim loại ở miền anôt bị oxy hóa.

10. Để bảo vệ kim loại khỏi sự ăn mòn người ta điều chế hợp kim bền ăn mòn. mặt khác áp dụng các biện pháp che phủ bảo vệ bề mặt kim loại : lớp sơn, lớp men, mạ , dầu mỡ. Bảo vệ điện hóa là nhằm thiết lập thêm các điện cực phụ trợ để biến kim loại cần bảo vệ đóng vai trò thành catôt không bị ăn mòn.

$$\begin{aligned}
 11. E_{sdd} &= E_{(+)} - E_{(-)} = E_{Pb} - E_{Zn} = \\
 &= E_{sdd}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Pb^{2+}]}{[Zn^{2+}]} \\
 &= -0,13 + 0,76 - \frac{0,059}{2} = 0,50 \text{ V}
 \end{aligned}$$

Bùi Văn Kiệt
 Vĩnh phong Vĩnh Bảo
 Hải phòng



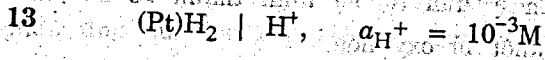
$T_{AgBr} = 6.10^{-12}$

$E_{AgBr} = E^{\circ}_{Ag} + 0,059 \lg [Ag^+]$

$= E^{\circ}_{Ag} + 0,059 \lg \frac{T_{AgBr}}{[Br^-]}$

$= E^{\circ}_{Ag} + 0,059 \lg T_{AgBr} - 0,059 \lg [Br^-]$

$= 0,80 - 0,66 + 0,059 = 0,199 \text{ V}$



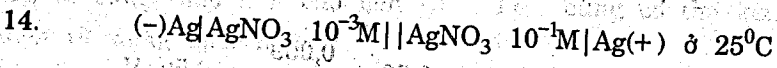
$P_H = 1 \text{ atm}$

$E_H = E^{\circ}_H + 0,059 \lg [H^+]$

$= 0 + 0,059 \lg 10^{-3} = -0,177 \text{ V}$

$E_H = -0,059 \text{pH} \rightarrow \text{pH} = \frac{E_H}{-0,059}$

$\text{pH} = \frac{0,082}{0,059} = 1,38$



14. (-)Ag|AgNO₃ 10⁻³M||AgNO₃ 10⁻¹M|Ag(+) ở 25^oC

$$E_{sdd} = E_+ - E_- = 0,059 \lg \frac{10^{-1}}{10^{-3}} = 0,118V.$$

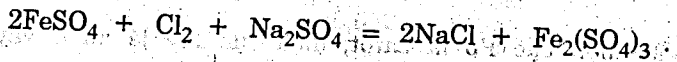
Khi pin hoạt động, điện tử từ anốt (điện cực có nồng độ dung dịch thấp) chạy qua mạch điện tiêu thụ sang catốt (điện cực có nồng độ dung dịch cao).

15. So sánh thế của hai cặp oxy hóa - khử ta thấy

$$E_{Cl_2/2Cl}^o = 1,36 V > E_{Fe_3+/Fe^{2+}}^o = 0,77.$$

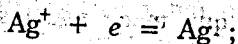
Bởi vậy chiều của phản ứng oxy hóa - khử là chiều tác dụng của Cl₂ (dạng oxy hóa của cặp có điện thế cao) với Fe²⁺ (dạng khử của cặp có điện thế thấp hơn).

Vậy chiều phản ứng phải là :



16. a) $Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$; $E_{Hg} = 0,79 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} =$

$$= 0,7795$$



$$E_{Ag} = 0,80 + 0,059 \lg 10^{-4} =$$

$$= 0,80 - 0,236 = 0,564.$$

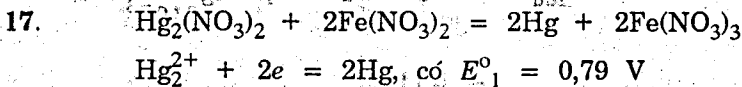
Vậy phản ứng diễn ra theo chiều sau :



b) Khi $[Ag^+] = 10^{-1}$ thì $E_2 = 0,80 - 0,059 = 0,741.$

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = 10^{-4} \text{ thì } E_1 = 0,79 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-4} = 0,772$$

$E_1 > E_2$ cho nên phản ứng vẫn không thay đổi chiều.



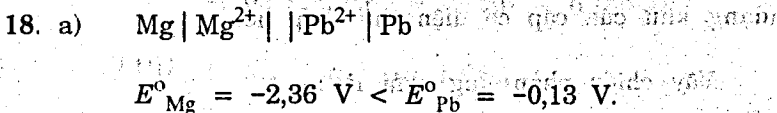
ở nước ta có $\text{Fe}^{2+} + e = \text{Fe}^{2+}$, có $E_2^0 = 0,77 \text{ V}$.

$$-E_{\text{sdd}} = E_1^0 - E_2^0 = 0,79 - 0,77 = 0,02 \text{ V}$$

ở 25°C : $\Delta G^0_{\text{pu}} = -nFE_{\text{sdd}} = -RT \ln K$

$$\ln K = \frac{nFE_{\text{dd}}}{RT} = \frac{2 \times 96500 \times 0,02}{8,315 \times 298} = 1,56$$

$$K = 4,76$$

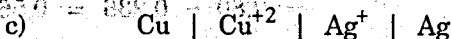


Vậy điện cực Pb là catốt, điện cực Mg là anốt, vậy chiều chuyển dịch điện tử từ anốt Mg qua mạch ngoài sang catốt Pb.



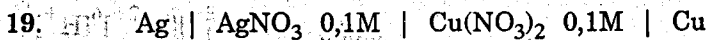
$$E^0_{\text{Pb}} = -0,13 \text{ V} < E^0_{\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$$

Vậy điện tử chuyển dịch từ anốt Pb qua mạch ngoài sang catốt đồng.



$$E^0_{\text{Cu}} = 0,34 \text{ V} < E^0_{\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$$

Vậy điện tử chuyển dịch từ anốt đồng qua mạch ngoài sang catốt bạc.



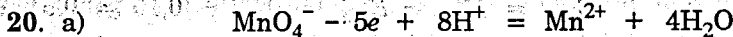
a) $E_{\text{sdd}} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Cu}} =$

$$= E^{\circ}_{\text{Ag}} - E^{\circ}_{\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$= 0,80 - 0,34 - 0,9295 =$$

$$= 0,4305 \text{ V}$$

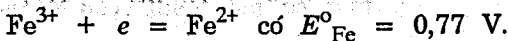
b) Vì $E_{\text{ag}} > E_{\text{Cu}}$ nên chiều của phản ứng



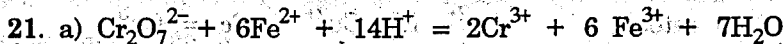
$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$= 1,52 + \frac{0,059}{2} \lg 2^8 =$$

$$= 1,52 + 0,051 = 1,571 \text{ V}$$



b) Khi trộn hai cặp oxy hóa khử thì chiều tác dụng của MnO_4^- với Fe^{2+} là chiều phản ứng thực:



$$\Delta G = -nFE_{\text{sdd}} = -RT \ln K$$

$$E_{\text{sdd}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

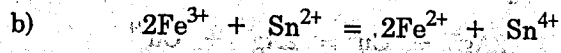
$$= E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{Fe}^{2+}]^6[\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2[\text{Fe}^{3+}]^6}$$

Nếu coi nồng độ của các ion bằng 1 thì

$$E_{\text{sdd}} = 1,33 - 0,77 = 0,56 \text{ V.}$$

$$\ln K = \frac{nE_{\text{dd}}}{RT} = \frac{6 \times 96500 \times 0,56}{8,315 \times 298} = 130,85$$

$$K = 7,4 \cdot 10^{59}$$



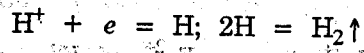
$$E_{\text{sdd}} = E_{\text{Fe}}^{\circ} - E_{\text{Sn}}^{\circ} = 0,77 - 0,15 = 0,61 \text{ V.}$$

$$\ln K = \frac{2 \times 96500 \times 0,62}{8,315 \times 298} = 48,29$$

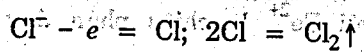
$$K = 9,39 \cdot 10^{20}$$

22. a) Dung dịch hỗn hợp CaCl_2 và ZnCl_2 với điện cực Pt

ở catốt : $\text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{H}^+$:



ở anốt : Cl^-, OH^-



b) Dung dịch CuSO_4 với các điện cực Cu và Pt

ở catốt : $\text{Cu}^{2+}, \text{H}^+$; $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$

ở anốt : $\text{Cu}, \text{SO}_4^{2-}, \text{OH}^-$; $\text{Cu} - 2e = \text{Cu}^{2+}$

Anốt đồng bị hòa tan.

Chương IX. HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT VÀ HẤP PHỤ

I. NĂNG LƯỢNG BỀ MẶT

Ở các pha ngưng tụ, các phân tử ở bề mặt bị các phân tử lớp trong hút vào mạnh hơn, khiến tính chất của lớp bề mặt (khả năng phản ứng, vị trí cân bằng của phản ứng, áp suất bão hòa, độ hòa tan, nhiệt độ nóng chảy...) khác biệt với tính chất của pha thể tích. Lực tác dụng trên một đơn vị chiều dài của giới hạn bề mặt, ký hiệu là σ được tính bằng N/m. Năng lượng bề mặt là năng lượng tích chứa trên một đơn vị bề mặt phân chia pha, được đo bằng công thuận nghịch đẳng nhiệt cần dùng để tạo ra một đơn vị diện tích bề mặt. Năng lượng bề mặt được tính bằng N/m^2 , về giá trị bằng sức căng bề mặt, cho nên cũng được biểu thị σ :

$$\Delta G_{\text{bm}} = \sigma S$$

Các hiện tượng bề mặt xảy ra khi $\Delta G_{\text{bm}} < 0$, có nghĩa là các hiện tượng bề mặt xảy ra theo chiều giảm của sức căng bề mặt σ hoặc diện tích bề mặt S .

Như vậy $\Delta G_{\text{hệ}} = \Delta G_{\text{pha thể tích}} + \Delta G_{\text{bề mặt phân chia pha}}$

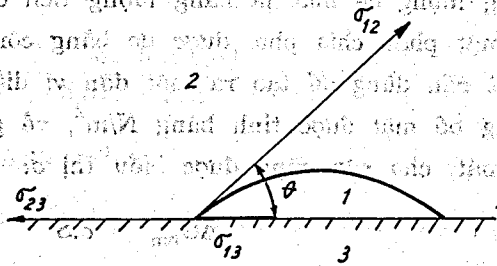
Cho nên khi nghiên cứu các hệ chất ở trạng thái phân tán cao, các hệ là những hệ có bề mặt riêng rất lớn thì biến thiên entanpi tự do bề mặt có ý nghĩa quyết định đến chiều hướng chung của hệ.

2. SỰ HẤP PHỤ

- Khi bề mặt phân chia pha không thay đổi, quá trình sẽ diễn ra với sự giảm sức căng bề mặt lên pha ngưng tụ, các phân tử chất tan lên bề mặt phân chia pha đưa tới việc giảm sức căng bề mặt là quá trình tự diễn biến. Quá trình đó là sự hấp phụ. Có hấp phụ lý học và hấp phụ hóa học. Những chất tan làm giảm mạnh sức căng bề mặt của dung môi là những chất hoạt động bề mặt, đó là những chất bị hấp phụ trên lớp bề mặt phân chia pha.

3. SỰ THẨM ƯỚT

- Khi tương tác giữa bề mặt rắn với các phân tử chất lỏng mạnh hơn tương tác giữa các phân tử lỏng với nhau thì chất lỏng thấm ướt bề mặt rắn.



Hình 9.1 :

1 - pha lỏng ; 2 - pha khí ; 3 - pha rắn

$$\sigma_{23} = \sigma_{13} + \sigma_{12} \cdot \cos \theta$$

θ : góc thấm ướt.

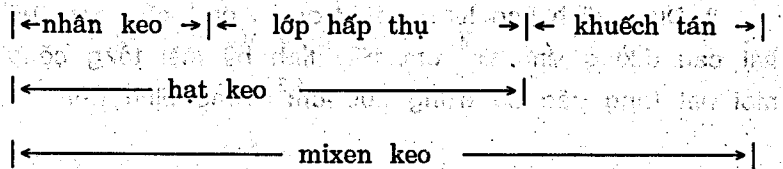
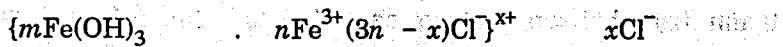
Khi $\theta < 90^\circ$ bề mặt ưa lỏng; $\theta > 90^\circ$ bề mặt kỵ lỏng.

4. DUNG DỊCH KEO

- Dung dịch keo là hệ phân tán mà các hạt phân tán có kích thước $a \approx 10^{-7} - 10^{-9}$ m. Dung dịch keo khác dung dịch

phân tử ở chỗ có hiện tượng Tyndall, không bền, bị đông tụ, có hoạt tính bề mặt, có khi cũng được đông đặc. Các tính chất như độ giảm áp suất hơi bão hòa, độ tăng điểm sôi, độ hạ điểm đông, áp suất thẩm thấu của dung dịch keo luôn luôn nhỏ hơn dung dịch phân tử có cùng nồng độ khối lượng.

- Từ các hiệu ứng đông tụ đưa tới sự khẳng định hạt keo mang điện tích. Mọi hạt keo gồm một số lớn phân tử có cấu trúc tinh thể, hấp phụ những ion từ dung dịch tạo thành lớp hấp phụ. Ví dụ, khi hòa tan FeCl_3 trong nước có sự thủy phân tạo ra $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Fe^{3+} là ion quyết định thế hiệu, Cl^{-} là ion đối.

Dung dịch keo có năng lượng bề mặt rất lớn cho nên không bền. Sự đông tụ keo là quá trình tự diễn biến các hạt keo nhỏ dính kết thành hạt lớn đưa tới sự sa lắng. Dung dịch keo bị đông tụ sự thay đổi nhiệt độ, thay đổi dung môi đặc biệt là khi có mặt chất điện li.

Quá trình khuếch tán lại sản phẩm đông tụ được gọi là sự pepti hóa.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Thế nào là năng lượng bề mặt? Sức căng bề mặt là gì?

2. Thế nào là sự hấp phụ? Phân biệt sự hấp phụ lý học và hấp phụ hóa học.

3. Thế nào là sự thấm ướt trên bề mặt rắn?

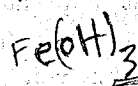
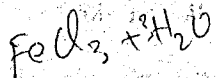
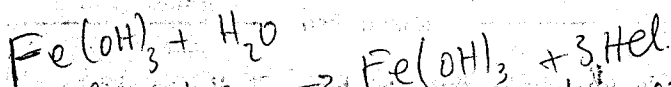
4. Thế nào là độ phân tán? Thế nào là huyền phù, nhũ tương, dung dịch keo?

5. Các tính chất cơ bản của dung dịch keo là gì?

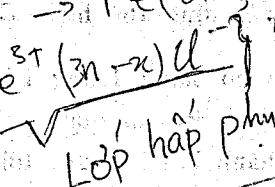
6. Hạt keo có cấu tạo như thế nào? Nêu ví dụ.

7. Tìm bề mặt tổng cộng của 1 gam vàng bị chia nhỏ thành hạt khối lập phương cạnh $l = 10^{-7}$ cm. Biết $d = 19,3$.

8. Dung dịch keo long não trong 1 cm^3 có chứa 200 000 hạt cầu đường kính 10^{-4} cm. Hãy tính bề mặt tổng cộng của mỗi hạt long não có trong 200 cm^3 dung dịch trên.



X Keo



Lớp hấp phụ

milieu keo

Chương X. ĐỘNG HÓA HỌC

1. VẬN TỐC PHẢN ỨNG

- Vận tốc phản ứng hóa học $v = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$;

$$v = \pm \frac{dc}{dt}$$

Phản ứng $aA + bB \rightarrow$ sản phẩm

Theo định luật tác dụng khối lượng

$$v = kC_A^a C_B^b$$

k : hằng số vận tốc.

Bậc phản ứng đặc trưng cho độ phụ thuộc của vận tốc phản ứng vào nồng độ chất phản ứng, nó bằng tổng số mũ của nồng độ phương trình động học.

2. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG

- Nhiệt độ ảnh hưởng mạnh mẽ đến vận tốc phản ứng:

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{k_{T+10}}{K_T} = \gamma = 2 - 4,$$

γ : hệ số nhiệt độ của vận tốc.

- Phương trình nghiệm:

$$\ln k = A - \frac{B}{T} \text{ hay } k = k_0 e^{-E_a/RT}$$

trong đó $A = \ln k_0$, $B = \frac{E_a}{R}$; E_a là năng lượng hoạt hóa.

- Xúc tác là những chất đưa vào hệ phản ứng làm thay đổi vận tốc phản ứng, song cuối quá trình lại được khôi phục hoàn toàn. Chất xúc tác có tác dụng giảm mạnh năng lượng hoạt hóa E_a của các chất phản ứng, khiến phản ứng dễ thực hiện hơn.

- Các quá trình phản ứng nhiều giai đoạn thì giai đoạn nào có vận tốc thấp nhất sẽ khống chế vận tốc chung của quá trình.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1. Thế nào là vận tốc phản ứng hóa học? Các yếu tố ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng là gì?
2. Phát biểu định luật tác dụng khối lượng và vận tốc phản ứng. Nêu ví dụ.
3. Thế nào là bậc phản ứng? Cách xác định bậc phản ứng.
4. Nhiệt độ ảnh hưởng như thế nào đến vận tốc phản ứng?
5. Thế nào là năng lượng hoạt hóa? Phương trình Arrhenius về liên hệ giữa hằng số vận tốc, năng lượng hoạt hóa và nhiệt độ.
6. Xúc tác là gì? Giải thích như thế nào về tác dụng của

xúc tác?

7. Viết phương trình hằng số vận tốc phản ứng theo thuyết va chạm hoạt động. Nói ý nghĩa của nó.

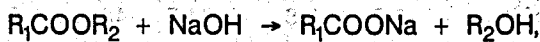
8. Nồng độ ảnh hưởng như thế nào đến vận tốc phản ứng?

9. Tìm hằng số vận tốc của phản ứng $A + B \rightarrow AB$ nếu khi $C_A = 0,05 \text{ mol/l}$; $C_B = 0,01 \text{ mol/l}$ thì vận tốc phản ứng bằng $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l.phút}$.

10. Trong hệ phản ứng $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ thì nồng độ CO tăng từ 0,03 đến 0,12 mol/l còn nồng độ clo tăng từ 0,02 đến 0,06 mol/l. Hỏi khi đó vận tốc phản ứng tăng lên bao nhiêu lần.

11. Phản ứng $A + 2B \rightarrow \text{sản phẩm}$. Lúc đầu $C_A^0 = 0,03 \text{ mol/l}$; $C_B^0 = 0,05 \text{ mol/l}$. Hằng số vận tốc $k = 0,4$. Tìm vận tốc phản ứng ở thời điểm ban đầu và ở thời điểm còn $C_A = 0,01 \text{ mol/l}$.

12. Khi nghiên cứu phản ứng xà phòng hóa:



người ta thấy rằng :

- Khi nồng độ NaOH tăng lên hai lần thì vận tốc ban đầu của phản ứng tăng lên hai lần. Nếu tăng nồng độ este ta cũng được kết quả như vậy.

Xác định bậc phản ứng và viết phương trình động học của phản ứng trên.

13. Ở 150°C phản ứng kết thúc sau 16 phút. Tính xem ở 200°C và 80°C phản ứng sau bao nhiêu lâu thì kết thúc. Biết hệ số $\gamma = 2,5$.

15.5

14. Ở 25°C hai phản ứng có vận tốc như nhau. Phản ứng thứ nhất có hệ số nhiệt độ $\gamma = 2$, phản ứng thứ hai có $\gamma = 2,5$. Hỏi ở 95°C thì tỉ số vận tốc của hai phản ứng đó là bao nhiêu?

15. Hằng số vận tốc phản ứng nào đó ở 20°C bằng $3 \cdot 10^{-2}$. Còn ở 25°C bằng $4 \cdot 10^{-1}$. Hãy tính năng lượng hoạt hóa E_a và vận tốc phản ứng ở 30°C (coi nồng độ các chất bằng đơn vị).

16. Một phản ứng nào đó ở 10°C kết thúc sau 95 giây, còn ở 20°C kết thúc sau 60 giây. Hãy tính năng lượng hoạt hóa E_a ?

17. Năng lượng hoạt hóa phản ứng nào đó khi không có xúc tác bằng $75,24 \text{ kJ/mol}$ còn khi xúc tác bằng $50,14 \text{ kJ/mol}$. Hỏi khi có mặt xúc tác thì vận tốc phản ứng tăng lên bao nhiêu lần nếu cũng tiến hành ở 25°C .



T(C)	0	6	12	18	24	30
$k \cdot 10^5 \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	5,6	11,8	24,5	48,8	100	208

a) Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng trên (bằng phương pháp đồ thị).

b) Xác định biểu thức của hằng số vận tốc?

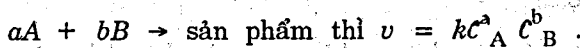
Hướng dẫn trả lời câu hỏi và bài tập

1. Vận tốc phản ứng được đo bằng biến thiên nồng độ của một trong các chất tham gia hoặc tạo thành trong đơn vị thời gian:

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}; \quad v = \pm \frac{dC}{dt}$$

- Vận tốc phản ứng phụ thuộc vào bản chất các chất phản ứng, nồng độ mỗi chất, nhiệt độ, xúc tác và các điều kiện cụ thể khác.

2. Nồng độ ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng được thể hiện ở định luật tác dụng khối lượng. Vận tốc phản ứng tỉ lệ với tích số nồng độ các chất phản ứng, mỗi nồng độ được lũy thừa số mũ với số mũ tương ứng với hệ số tỉ lượng của phương trình hóa học. Ví dụ :



3. Bậc phản ứng là con số cho biết mức độ ảnh hưởng của nồng độ đến vận tốc phản ứng, nó bằng tổng số mũ của nồng độ các chất phản ứng trong phương trình động học. Để xác định bậc của phản ứng gồm nhiều chất tham gia thì ta phải tiến hành thực nghiệm đo vận tốc phản ứng theo sự biến thiên nồng độ của một chất nào đó trong khi nồng độ các chất còn lại vô cùng lớn coi như không đổi, bằng cách như vậy ta xác định được bậc riêng của từng chất. Bậc chung của phản ứng là tổng cộng bậc riêng của các chất tham gia phản ứng.

4. Nhiệt độ có ảnh hưởng vô cùng mạnh mẽ đến vận tốc phản ứng hóa học. Thực nghiệm xác định rằng mỗi khi tăng nhiệt độ của hệ phản ứng thêm 10 độ thì vận tốc tăng lên từ 2 đến 4 lần. Nghĩa là

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{k_{T+10}}{K_T} = \gamma = 2 - 4 .$$

5. Năng lượng hoạt hóa là năng lượng cần thiết để chuyển phân tử không hoạt động thành phân tử hoạt động, nó được ký hiệu là E_a tính bằng kJ/mol.

Phương trình Arrhénius viết như sau :

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}$$

k : hằng số vận tốc phản ứng ở nhiệt độ T ;

k_0 : hằng số vận tốc phản ứng ở nhiệt độ T_0 ;

e : cơ số lôgarit tự nhiên;

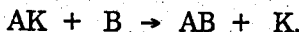
R : hằng số khí lý tưởng;

T : nhiệt độ.

6. Chất xúc tác là những chất đưa vào hệ phản ứng làm thay đổi mạnh vận tốc phản ứng nhưng nó không có mặt trong thành phần của sản phẩm cuối cùng của phản ứng. Ví dụ, MnO_2 là xúc tác dương cho sự nhiệt phân $KClO_3$; đường hoặc rượu là xúc tác của phản ứng oxy hóa Na_2SO_3 thành Na_2SO_4 . thông thường xúc tác dương được gọi đơn giản là xúc tác. Tác dụng của xúc tác được giải thích như sau



với xúc tác K thì



Năng lượng hoạt hóa phản ứng giữa A với K và AK với B thấp hơn nhiều so với năng lượng hoạt hóa phản ứng giữa A với B cho nên khi có sự xúc tác K thì phản ứng thực hiện nhanh chóng hơn.

7. Theo thuyết va chạm thì sản phẩm được tạo thành khi có va chạm giữa các phân tử chất phản ứng. Song không phải mọi va chạm đều đi tới sản phẩm mà chỉ những va chạm giữa

các phân tử có động năng đủ lớn (va chạm hoạt động) mới đưa tới sự phá vỡ liên kết cũ tạo thành phân tử mới.

Theo phân bố Boltzmann ta có

$$N^* = N_0 \cdot e^{-E_a/RT}$$

N^* : số phân tử hoạt động ;

$N_0 = 6,02 \cdot 10^{23}$ phân tử ;

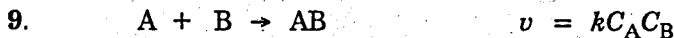
E_a : năng lượng hoạt hóa của một mol chất phản ứng.

Vận tốc phản ứng (hằng số vận tốc, phản ứng) tỉ lệ với N^* cho nên ta có $k_t = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$

So với phương trình thực nghiệm Arrhenius thì

$$A = \ln k_0 \text{ còn } B = \frac{E_a}{R}$$

8. Trả lời như câu 2.



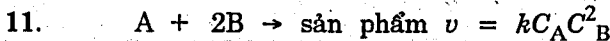
$$k = \frac{v}{C_A \cdot C_B} = \frac{5 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 10^{-2}} = 0,1 \text{ l.mol}^{-1} \text{ ph}^{-1}$$



$$v_1 = k(0,03)(0,02) = 6 \cdot 10^4 k$$

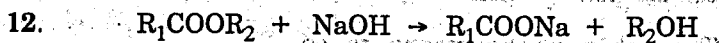
$$v_2 = k(0,12)(0,06) = 7,2 \cdot 10^3 k$$

$$\frac{v_2}{v_1} = 12$$



$$v_0 = 0,4 \times 0,03 \times (0,05)^2 = 3 \cdot 10^{-5}$$

$$v_c = 0,4 \times 0,01 \times (0,01)^2 = 4 \cdot 10^{-7}$$



- Khi C_{NaOH} tăng lên hai lần thì v tăng hai lần vậy vận tốc phụ thuộc bậc nhất vào nồng độ NaOH.

- Khi C_{este} tăng hai lần thì v tăng hai lần vậy vận tốc phụ thuộc bậc nhất vào nồng độ este. Vậy bậc chung của phản ứng là 2 và phương trình động học phản ứng $v = kC_{este}C_{NaOH}$.

13. $k \sim \frac{1}{t}$ cho nên $\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{t_{T_1}}{t_{T_2}}$

$$\frac{k_{200}}{k_{150}} = (2,5)^5 = \frac{t_{150}}{t_{200}}$$

$$t_{200} = 16 \text{ ph.} (2,5)^{-5}$$

$$t_{200} = 16 \times 60 \times (2,5)^{-5} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ s.}$$

$$\frac{k_{150}}{k_{80}} = (2,5)^7 = \frac{t_{80}}{t_{150}} \rightarrow t_{80} = 16 \text{ ph} \times (2,5)^7 =$$

$$= 162,7 \text{ giờ}$$

Vậy ở 200°C phản ứng kết thúc sau : $2,4 \times 10^{-2}$ giây
80°C phản ứng kết thúc sau : 162,7 giờ.

14. Ở 25°C $v_{11} = v_{21}$

$$\text{Ở } 95^\circ\text{C} \quad v_{12} = v_{11} \cdot 2^7$$

$$v_{22} = v_{21} \cdot 2,5^7$$

$$\text{Vậy } \frac{v_{22}}{v_{12}} = \left(\frac{2,5}{2}\right)^7$$

15. Từ phương trình $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$

$$T_1 = 273 + 20 = 293 \text{ K}$$

$$T_2 = 273 + 30 = 303 \text{ K}$$

$$T_3 = 273 + 50 = 323 \text{ K}$$

$$\ln \frac{k_{T_3}}{k_{T_2}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) = \frac{E_a(T_3 - T_1)}{RT_1 T_3}$$

$$\text{Vậy } E_a = \frac{RT_1 T_3}{T_3 - T_1} \ln \frac{k_{T_3}}{k_{T_1}} = \frac{8,315293 \times 323}{50} \times \ln \frac{4 \cdot 10^{-1}}{3 \cdot 10^{-2}} =$$

$$= 196,4 \text{ kJ/mol.}$$

$$v_{303} = k_{303} = k_{293} e^{\frac{E_a(303-293)}{8,315 \times 293 \times 303}} = 0,0798 = 7,98 \times 10^{-2}$$

16. Năng lượng hoạt hóa $E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$

$$k \sim \frac{1}{t} \text{ cho nên } \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{t_{T_1}}{t_{T_2}}$$

$$\text{Vậy } E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{t_{T_1}}{t_{T_2}}$$

$$T_1 = 273 + 10 = 283 \text{ K ;}$$

$$T_2 = 273 + 20 = 293 \text{ K}$$

$$t_{T_1} = 95\text{s}$$

$$t_{T_2} = 60\text{s}$$

$$\text{Vậy } E_a = \frac{8,315 \times 283 \times 293}{10} \ln \frac{95}{2} = 31,636,39 \text{ J/mol}$$

$$17. \quad k_{T, \text{không có xúc tác}} \sim e^{-E_a/RT}$$

$$k_{T, \text{có xúc tác}} \sim e^{-E'_a/RT}$$

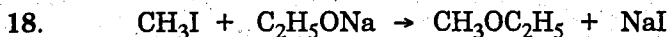
$$\frac{k_{T, \text{có xúc tác}}}{k_{T, \text{không có xúc tác}}} = e^{\frac{E_a - E'_a}{RT}}$$

$$T = 273 + 25 = 298\text{K};$$

$$E_a = 74,24 \text{ kJ/mol} = 74249 \text{ J/mol}$$

$$E'_a = 50,14 \text{ kJ/mol} = 50140 \text{ J/mol}$$

$$\frac{k_{T, \text{có xúc tác}}}{k_{T, \text{không có xúc tác}}} = e^{\frac{74249 - 50140}{8,315 \times 298}} = 9,9 \cdot 10^{11}$$



T(°C)	0	6	12	18	24	30
$k \cdot 10^5 \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	5,6	11,8	24,5	40,8	100	208
T(K)	273	279	285	291	297	303
$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	3,66	3,58	3,5	3,43	3,36	3,30
lnK	-9,78	-9,01	-8,30	-7,80	-6,90	-6,17

$$\begin{aligned} \text{a) } E_a &= -Rt\alpha = -8,315 \cdot 10^3 \times (-9,55) \\ &= 79,408 \cdot 10^3 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

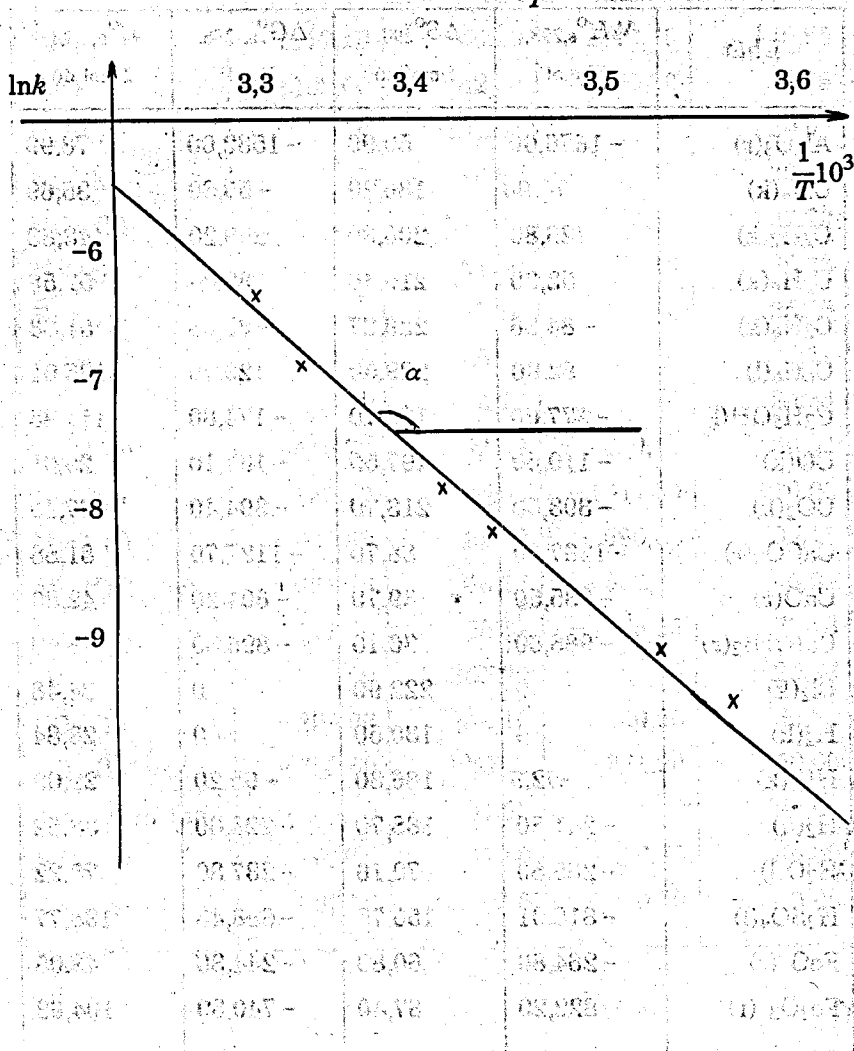
b) Biểu thức của hằng số vận tốc.

Từ đó thì

$$\ln k_0 = -5,40 ;$$

$$A = \operatorname{tg} \alpha = -9,55$$

$$\ln k = -5,40 + \frac{9,55}{T}$$



Phụ lục

Bảng 1

Chất	$\Delta H^{\circ}_{s,298}$, kJ/mol	ΔS°_{298} , J/mol độ	$\Delta G^{\circ}_{s, 298}$, J/mol	$C^{\circ}_{p, 298}$, J/mol độ
Al ₂ O ₃ (r)	-1676,00	50,99	-1582,00	78,99
CH ₄ (k)	-74,90	186,20	-50,80	35,69
C ₂ H ₂ (k)	226,80	200,80	209,20	43,83
C ₂ H ₄ (k)	52,30	219,40	32,90	52,58
C ₂ H ₆ (k)	-84,36	229,27	-32,93	51,83
C ₆ H ₆ (l)	82,90	229,50	129,70	135,01
C ₂ H ₅ OH(l)	-277,60	160,70	-174,80	111,35
CO(k)	-110,50	197,50	-137,10	29,08
CO ₂ (k)	-393,50	213,70	-394,40	37,13
CaCO ₃ (r)	-1207,00	88,70	-1127,70	81,88
CaO(r)	-635,50	39,70	-604,20	42,80
Ca(OH) ₂ (r)	-986,60	76,10	-896,80	78,59
Cl ₂ (k)	0	222,90	0	34,48
H ₂ (k)	0	130,50	0	28,84
HCl(k)	-92,3	186,80	-95,20	29,09
H ₂ (h)	-241,80	188,70	-228,60	33,52
H ₂ O(l)	-285,80	70,10	-237,30	75,22
H ₂ SO ₄ (l)	-813,01	156,75	-688,45	138,77
FeO (r)	-264,80	60,80	-244,30	43,05
Fe ₂ O ₃ (r)	-822,20	87,40	-740,30	104,62

Bảng 1 tiếp theo

Chất	$\Delta H^{\circ}_{s,298}$, kJ/mol	ΔS°_{298} , J/mol độ	$\Delta G^{\circ}_{s, 298}$, J/mol	$C^{\circ}_{p, 298}$, J/mol độ
Fe ₃ O ₄ (r)	- 1117,10	146,20	- 1014,20	145,88
CuO	- 162,00	42,60	- 129,90	43,05
N ₂ (k)	0	191,50	0	29,00
NO (k)	90,30	210,60	86,60	29,80
NO ₂ (k)	33,50	240,20	51,50	37,20
Na (r)	0	51,00	0	26,33
Fe (r)	0	27,15	0	25,23
C (graphit)	0	5,68	0	7,52
Al (r)	0	6,76	0	24,34
NaCl (r)	- 410,72	72,09	- 389,69	50,54
Na ₂ CO ₃	- 1129,70	138,65	- 1047,10	110,90
MgO (r)	- 601,80	26,90	- 596,60	37,11
Mg (OH) ₂ (r)	- 923,78	63,18	- 833,07	76,95
Mg CO ₃ (r)	- 1111,88	65,12	- 1028,36	75,53
O ₂	0	205,00	0	29,46
SO ₂ (k)	- 296,90	248,10	- 300,20	39,83
SO ₃ (k)	- 395,80	256,70	- 371,20	50,60
S(r) (hình thoi)	0	31,85	0	23,00
SiO ₂ (r)	- 910,9	41,80	- 856,70	44,39
ZnO (r)	- 350,6	43,6	- 320,70	43,05

Bảng 2. Hằng số axit và pKa của một số axit

Chất	K_a	pKa	Chất	K_a	pKa
HNO ₂	4.10^{-4}	3,40	H ₂ SO ₃ (K_{a1})	$1,6.10^{-2}$	1,8
H ₃ BO ₃ (K_{a1})	$5,8.10^{10}$	9,24	(K_{a2})	$6,3.10^{-5}$	7,21
H ₂ SiO ₃ (K_{a1})	$2,2.10^{-10}$	9,66	H ₂ SO ₄ (K_{a1})	10^3	-3
H ₂ CO ₃ (K_{a1})	$4,5.10^{-7}$	6,35	(K_{a2})	$1,2.10^{-2}$	1,92
(K_{a2})	$4,7.10^{-11}$	10,33	HNO ₃	$10^{1,4}$	-1,4
HCOOH	$1,8.10^{-4}$	3,74	HCl	10^7	-7
CH ₃ COOH	$1,8.10^{-5}$	4,75	HBr	10^9	-9
H ₂ S (K_{a1})	6.10^{-8}	7,22	HI	10^{10}	-10
(K_{a1})	10^{-14}	14,00	HF	$6,6.10^{-4}$	3,18
H ₃ PO ₄ (K_{a1})	$7,5.10^{-3}$	2,12	HClO ₄	10^{10}	-10
(K_{a2})	$6,3.10^{-8}$	7,20			
(K_{a3})	$1,3.10^{-12}$	11,89			

Bảng 3. Tích số tan của một số chất ít tan ở 25^oC

Chất	T	Chất	T
AgCl	$1,8 \times 10^{-10}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1×10^{-29}
AgBr	6×10^{-13}	Cu(OH) ₂	$2,2 \times 10^{-20}$
AgI	$1,1 \times 10^{-15}$	CuS	6×10^{-36}
Ag ₂ S	$6,0 \times 10^{-50}$	Fe(OH) ₂	$1,0 \times 10^{-15}$
Ag ₂ SO ₄	2×10^{-5}	Fe(OH) ₃	$3,8 \times 10^{-38}$
BaCO ₃	5×10^{-9}	FeS	$5,0 \times 10^{-18}$
BaSO ₄	$1,1 \times 10^{-10}$	PbS	$1,0 \times 10^{-27}$
CaCO ₃	$4,9 \times 10^{-9}$	PbSO ₄	$1,6 \times 10^{-8}$
CaSO ₄	$1,3 \times 10^{-4}$	ZnS	$1,6 \times 10^{-24}$
CaF ₂	$4,0 \times 10^{-10}$	Zn(OH) ₂	$1,0 \times 10^{-17}$
CaC ₂ O ₄	$2,0 \times 10^{-9}$	Mg(OH) ₂	$6,0 \times 10^{-10}$
		Mg CO ₃	$2,1 \times 10^{-5}$

Bảng 4. Thế khử tiêu chuẩn ở 25°C (298 K)

Nguyên tố	Quá trình điện cực	$E^{\circ}_{298, V}$
Ag	$Ag^{+} + e = Ag$	0,80
Al	$AlO_2 + H_2O + 3e = Al + 4OH^{-}$	-2,35
	$Al^{3+} + 3e = Al$	-1,66
Au	$Au^{3+} + 3e = Au$	1,50
Ba	$Ba^{2+} + 2e = Ba$	-2,90
Bi	$Bi^{3+} + 3e = Bi$	0,21
Br	$Br_2(lg^2) + 2e = 2Br^{-}$	1,07
Ca	$Ca^{2+} + 2e = Ca$	-2,87
Cd	$Cd^{2+} + 2e = Cd$	-0,40
Cl	$Cl_2 + 2e = 2Cl^{-}$	1,36
Co	$Co^{2+} + 2e = Co$	-0,28
Cr	$Cr^{3+} + 3e = Cr$	-0,74
	$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^{+} = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
Cu	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0,34
F	$F_2 + 2e = 2F^{-}$	2,87
Fe	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,44
	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0,77
H	$2H^{+} + 2e = H_2$	0,00
Hg	$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$	0,79
	$Hg^{2+} + 2e = Hg$	0,85
	$2Hg^{2+} + 2e = Hg_2^{2+}$	0,92
I	$I_2 + 2e = 2I^{-}$	0,54
K	$K^{+} + e = K$	-2,92

Bảng 4: tiếp theo

Nguyên tố	Quá trình điện cực	E°_{298}, V
Li	$Li^{+} + e = Li$	-3,04
Mg	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2,36
Mn	$Mn^{2+} + 2e = Mn$	-1,02
	$MnO_4^{-} + e = MnO_4^{2-}$	0,56
	$MnO_4^{-} + 3e + 2H_2O = MnO_2 + 4OH^{-}$	0,60
	$MnO_4^{-} + 5e + 8H^{+} = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
N	$NO_3^{-} + 4H^{+} + 3e = NO + 2H_2O$	0,96
	$NO_3^{-} + 2H^{+} + e = NO_2 + H_2O$	0,78
Na	$Na^{+} + e = Na$	-2,74
Ni	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0,25
O	$O_2 + 4e + 2H_2O = 4OH^{-}$	0,40
	$O_2 + 4e + 4H^{+} = 2H_2O$	1,23
	$H_2O_2 + 2H^{+} + 2e = 2H_2O$	1,78
Pb	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0,13
Pt	$Pt^{2+} + 2e = Pt$	1,19
S	$S + 2e + 2H^{+} = H_2S$	0,17
	$h_2SO_4 + 2e + 2H^{+} = SO_2 + 2H_2O$	0,15
Sn	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0,14
Zn	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,76

(Hội đồng) Khoa học và Kỹ thuật
MỤC LỤC

	<i>Trang</i>
Lời nói đầu	3
PHẦN I. CẤU TẠO CHẤT	
<i>Chương mở đầu.</i> Các khái niệm và định luật cơ bản	5
<i>Chương I.</i> Cấu tạo nguyên tử. Hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học	14
<i>Chương II.</i> Liên kết hóa học và cấu tạo phân tử	32
<i>Chương III.</i> Các trạng thái tập hợp của các chất	54
PHẦN II. CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC	
<i>Chương IV.</i> Cơ sở nhiệt động hóa học	65
<i>Chương V.</i> Cân bằng hóa học và cân bằng pha hệ một cấu tử	83
<i>Chương VI.</i> Dung dịch phân tử	100
<i>Chương VII.</i> Dung dịch điện ly	111
<i>Chương VIII.</i> Các quá trình điện hóa	130
<i>Chương IX.</i> Hiện tượng bề mặt và hấp phụ	147
<i>Chương X.</i> Động hóa học	151