

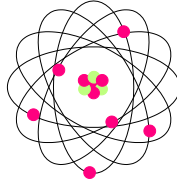
CHƯƠNG 1 : CẤU TẠO NGUYÊN TỬ- ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN

1. Cấu tạo nguyên tử

1.1. Mô hình hạt nhân của nguyên tử

1.1.1. Cấu tạo nguyên tử

Nguyên tử là một hệ trung hòa điện gồm hai thành phần: Hạt nhân và các electron quay xung quanh. Đường kính nguyên tử khoảng 10^{-8} cm; đường kính hạt nhân khoảng 10^{-13} cm.



Hình. Mô hình nguyên tử theo Rutherford

Hạt nhân nguyên tử được tạo thành từ hai loại hạt cơ bản: hạt proton (p) và neutron (n). Các hạt proton và neutron liên kết với nhau bằng lực tương tác hạt nhân. Hạt nhân là thành phần cấu tạo quyết định bản chất của nguyên tử.

1.1.2. Điện tích hạt nhân

Điện tích hạt nhân (Z) (còn gọi là số hiệu nguyên tử) bằng số proton có trong hạt nhân và bằng số electron của lớp vỏ nguyên tử.

$$Z = \text{số p} = \text{số e} \quad (1.1)$$

1.1.3. Số khối

Số khối (A) là tổng khối lượng proton và neutron, có giá trị xấp xỉ khối lượng nguyên tử vì khối lượng của electron quá nhỏ so với khối lượng của proton. Khối lượng của nguyên tử hầu như tập trung ở hạt nhân.

$$A = Z + N \quad (1.2)$$

1.1.4. Ký hiệu nguyên tố hóa học

Nguyên tố hóa học là tập hợp các nguyên tử có cùng điện tích hạt nhân.

Nguyên tố hóa học được biểu diễn bằng ký hiệu ${}_Z^AX$

Ví dụ 1.1. Tổng số hạt proton, neutron và electron trong một nguyên tử (X) là 54 trong đó tổng số hạt mang điện nhiều hơn số hạt không mang điện 1,7 lần. Xác định ký hiệu nguyên tử của (X).

Ví dụ 1.2. Một nguyên tử (X) có tổng số các hạt là 34, số khối của nguyên tử (X) nhỏ hơn 24. Cho biết điện tích hạt nhân của (X).

1.1.5. Đồng vị

Đồng vị của nguyên tố là những nguyên tử có điện tích hạt nhân Z giống nhau nhưng số khối A khác nhau (số neutron khác nhau). Khối lượng nguyên tử của một nguyên tố là khối lượng trung bình của nguyên tố đó tính theo các đồng vị trong thiên nhiên theo tỉ lệ xác định.

Đồng vị bền trong tự nhiên là đồng vị có tỉ lệ số neutron và điện tích hạt nhân trong khoảng từ 1 đến 1,524.

$$\bar{A} = \frac{\sum A_i x_i}{\sum x_i} \quad (1.3)$$

A_i : số khối của các đồng vị x_i : thành phần tương ứng

Ví dụ 1.3. Trong tự nhiên clo có hai đồng vị bền là ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ và ${}_{17}^{37}\text{Cl}$. Silic có hai đồng vị bền là ${}_{14}^{28}\text{Si}$ và ${}_{14}^{29}\text{Si}$. Hỏi có bao nhiêu loại phân tử SiCl_4 ?

Ví dụ 1.4. Argon có ba đồng vị bền ứng với thành phần phần trăm nguyên tử như sau: ${}_{18}^{36}\text{Ar}$ 0,337% ${}_{18}^{38}\text{Ar}$ 0,063% ${}_{18}^{40}\text{Ar}$ 99,6%. Tính khối lượng nguyên tử trung bình của argon.

Ví dụ 1.5. Trong tự nhiên đồng vị ${}_{17}^{37}\text{Cl}$ chiếm 24,23% số nguyên tử clo. Tính thành phần phần trăm về khối lượng ${}_{17}^{37}\text{Cl}$ có trong HClO_4 ?

1.2. Khối lượng của nguyên tử và phân tử

Khối lượng nguyên tử (phân tử) là khối lượng tính bằng đơn vị qui ước của một nguyên tử (phân tử) chất đó. Nguyên tử gam (phân tử gam) của một nguyên tố là lượng tính bằng gam của nguyên tố đó có số đo bằng khối lượng nguyên tử (phân tử) của nó. Khối lượng nguyên tử tương đối của nguyên tố là tỉ số khối lượng nguyên tử của nó với $1/12$ phần khối lượng của nguyên tử ^{12}C .

$$1 \text{ đvC} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1 \text{ u (1 amu)}$$

$$\text{Số đơn vị cấu trúc chứa trong 1 mol : } N = \text{hằng số Avogadro} = 6,022 \cdot 10^{23} / \text{mol}$$

Ví dụ 1.6. a) Tính số nguyên tử Mg có trong 4,8g Mg.

b) Tính số nguyên tử có trong 4,9g H_2SO_4 .

1.3. Cấu tạo vỏ nguyên tử theo Bohr. Phổ nguyên tử

1.3.1. Cấu tạo vỏ nguyên tử theo Bohr (1913)

Xuất phát từ mẫu nguyên tử của Rutherford và phối hợp với thuyết lượng tử ánh sáng của Plank (1900) nhà vật lý học Đan Mạch Niels Bohr đã đề xuất mô hình nguyên tử với nội dung căn bản dựa trên các tiên đề như sau:

- Trong nguyên tử, electron quay xung quanh hạt nhân không phải trên những quỹ đạo bất kỳ mà trên những quỹ đạo tròn đồng tâm và có bán kính xác định (còn gọi là quỹ đạo dừng hay quỹ đạo lượng tử).

- Khi chuyển động trên quỹ đạo này, electron không thu hay phát năng lượng. Như vậy mỗi quỹ đạo dừng tương ứng với một mức năng lượng xác định nghĩa là năng lượng của electron được lượng tử hóa.

- Khi hấp thụ năng lượng, electron chuyển từ quỹ đạo có năng lượng thấp lên quỹ đạo có năng lượng cao hơn. Ngược lại khi chuyển từ quỹ đạo năng lượng cao về năng lượng thấp hơn thì electron sẽ phát ra năng lượng.

Dựa theo các tiên đề trên Bohr đã thành công trong các chứng minh kết quả sau:

Tính bán kính quỹ đạo bền của chuyển động do electron tạo nên.

$$r = 0,529 \cdot 10^{-10} \left(\frac{n^2}{Z} \right) \quad (1.4) \quad r : \text{tính bằng m}$$

Tính được năng lượng của electron khi chuyển động trên quỹ đạo đó.

$$E = -2,18 \cdot 10^{-18} \left(\frac{Z^2}{n^2} \right) \quad (1.5) \quad E : \text{tính bằng J}$$

Giải thích được bản chất vật lý quang phổ vạch nguyên tử và tính toán được vị trí các vạch quang phổ hidro.

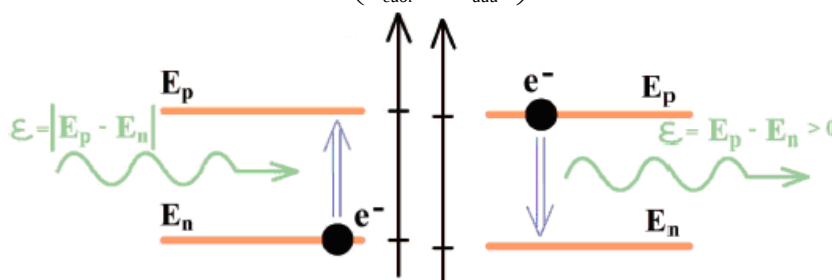
$$\Delta E = E_{\text{cuối}} - E_{\text{đầu}} \quad (1.6)$$

Kết hợp công thức 2.12 và 2.13 tính được năng lượng hấp thụ hoặc bức xạ của electron dựa theo giá trị năng lượng của quỹ đạo đầu và cuối khi electron di chuyển.

$$\Delta E = -2,18 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1^2}{n_{\text{cuối}}^2} - \frac{1^2}{n_{\text{đầu}}^2} \right) \quad (E \text{ tính bằng đơn vị J})$$

Đôi khi người ta có thể quy đổi đơn vị năng lượng của electron thành eV (electron Volt)

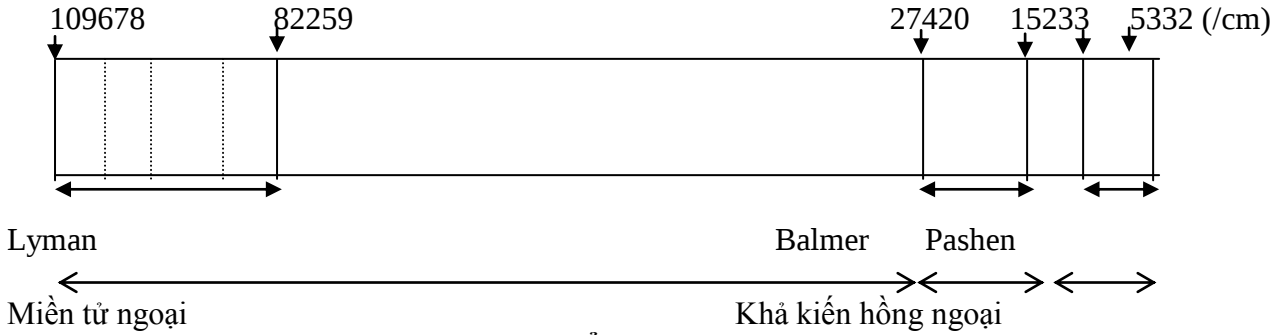
$$\Delta E = -13,6 \left(\frac{1^2}{n_{\text{cuối}}^2} - \frac{1^2}{n_{\text{đầu}}^2} \right) \quad (E \text{ tính bằng đơn vị eV})$$



Hình. Năng lượng hấp thụ và năng lượng phát xạ

1.3.2. Phổ nguyên tử

Khí hidro loãng khi bị phóng điện hay đun nóng phát ra ánh sáng, ánh sáng đi qua hệ thống lăng kính và thấu kính bị phân tích thành những tia thành phần và tạo ra những vạch khác nhau trên kính ảnh ứng với những bước sóng xác định.



Hình. Quang phổ vạch của nguyên tử hidro

Quang phổ vạch của hidro có ba vùng phân biệt :

- Dãy Lyman: vùng từ 82259 /cm đến 109678 /cm
 - Dãy Balmer: vùng từ 15233 /cm đến 27420 /cm
 - Dãy Paschen : vùng từ 5332 /cm đến 12186 /cm
- Ngoài ra còn có các dãy: dãy Brackett và dãy Pfund

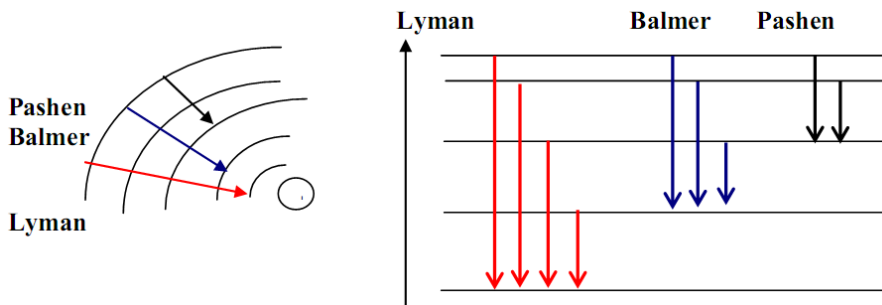
1.3.3. Phương trình Rydberg (1927)

Theo phương trình Rydberg giá trị số sóng cho thấy quang phổ hidro có các vạch ứng với các dãy nhất định.

$$\sigma = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.7)$$

n_1 và n_2 là những số nguyên với $n_2 > n_1$

R là hằng số Rydberg $R = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{ch^3} = 109678 \text{ /cm}$



Hình. Giải thích quang phổ vạch nguyên tử hidro theo Bohr

Ví dụ 1.7. Tìm độ dài sóng của:

- Vạch đầu tiên thuộc dãy Lyman quang phổ phát xạ hidro
- Vạch giới hạn thuộc dãy Lyman quang phổ phát xạ hidro

1.4. Hàm sóng

Áp dụng hệ thức bất định cho nguyên tử ta thấy electron không quay trên các quỹ đạo quanh nhân chính xác như Bohr đề nghị (không thể áp dụng cơ học cổ điển Newton cho vi hạt) mà phải xây dựng môn học mới là môn cơ học lượng tử.

Phương trình sóng Schrödinger được xem là những định luật cơ học lượng tử về sự chuyển động của các hạt vi mô tương tự như các định luật của Newton trong cơ học cổ điển.

- Với mỗi hạt vật chất khối lượng m có một hàm sóng $\Psi(x, y, z)$

Xác suất tìm thấy hạt trong toàn bộ không gian là 1 nên:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dv = 1 \quad (1.8)$$

Đây là điều kiện chuẩn hóa của hàm sóng

b) Phương trình sóng Schrödinger ở trạng thái dừng (không phụ thuộc thời gian)
 Với mỗi hạt có khối lượng m chuyển động trong trường thế năng V

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2m_e}{h^2}[E - V(x, y, z)]\psi(x, y, z) = 0 \quad (1.9)$$

Việc giải phương trình sóng Schrodinger nghiên cứu cấu tạo các chất rất khó khăn, phức tạp nên Schrodinger đã đưa ra phương trình gọi là *phương trình Schrodinger* ở trạng thái dừng (hàm ψ không phụ thuộc vào thời gian t) đối với electron khối lượng m, chuyển động trong trường thế năng v như sau:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \Psi = E \Psi \quad (1.10)$$

$\hbar$: Hằng số Planck rút gọn. Δ : Toán tử Laplace

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.11)$$

E: năng lượng toàn phần electron

Phương trình Schrödinger có thể viết gọn lại như sau: $H\psi = E\psi$ (1.12)

H: Toán tử Hamilton.

Giải phương trình sóng Schrödinger tìm được hàm Ψ và năng lượng E tương ứng của electron, cho biết hàm sóng $\psi(x, y, z)$ của electron phụ thuộc vào 3 số lượng tử:

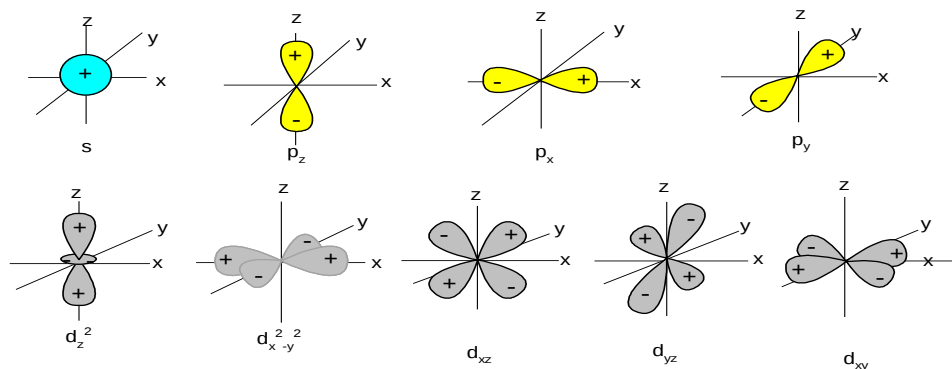
Bảng. Các ô lượng tử

n	l	Orbital	m_l	m_s	Số orbital	Số e tối đa
1	0	1s	0	$+\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$		2
2	0	2s	0	$+\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$		2
	1	2p	-1 0 +1	$+\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$		6
3	0	3s	0	$+\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$		2
	1	3p	-1 0 +1	$+\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$		6
	2	3d	-2 -1 0 +1 +2	$+\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$		10
4	0	4s	0	$+\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$		2
	1	4p	-1 0 +1	$+\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$		6
	2	4d	-2 -1 0 +1 +2	$+\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$		10
	3	4f	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	$+\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$		14

- Số lượng tử chính **n** : có giá trị nguyên dương từ 1 trở lên. Số lượng tử chính đặc trưng cho lớp electron.
- Số lượng tử phụ **l** : có giá trị nguyên dương từ 0 đến n – 1. Số lượng tử phụ đặc trưng cho phân lớp, xác định giá trị momen động lượng orbital của electron (hình dạng của orbital).
- Số lượng tử từ **m_l** có **2l + 1** giá trị từ – 1 đến +1 kể cả số 0. Số lượng tử từ cho biết orbital của electron.
- Số lượng tử spin **m_s** : nghiên cứu thực nghiệm cho thấy electron có momen động lượng nội tại, tự quay quanh trục của nó, m_s có hai giá trị $+\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$.

1.5. Hình dạng và sự định hướng không gian của các orbital nguyên tử s, p, d

Các orbital s có dạng khối cầu; các orbital p có dạng hai khối cầu tiếp xúc với nhau; các orbital d nói chung có dạng bốn khối cầu biến dạng tiếp xúc với nhau; các orbital f có dạng gồm một số khối cầu có kích thước khác nhau tiếp xúc với nhau.



Hình. Hình dạng các orbital

Dấu đặt trong orbital là dấu của hàm sóng trong vùng không gian ấy. Dấu này quan trọng trong việc giải thích liên kết hóa học tạo thành theo sự xen phủ các orbital. Liên kết hóa học chỉ thực hiện được khi những phần của các orbital cùng dấu xen phủ lên nhau.

2. Cấu trúc electron nguyên tử và hệ thống tuần hoàn các nguyên tố

2.1. Cấu trúc electron nguyên tử

Trong trường hợp nguyên tử có nhiều electron, phương trình sóng Schrödinger không thể giải đúng tuy nhiên vẫn có phương pháp thích hợp nhất để từ đó tính gần đúng những đại lượng trong nguyên tử.

Sự phân bố các electron nguyên tử ở trạng thái cơ bản tuân theo nguyên lý loại trừ Pauli, quy tắc Klechkowski và quy tắc Hund.

2.1.1. Nguyên lý Pauli (Nguyên lý loại trừ) (1925)

Trong một nguyên tử không thể có hai hay nhiều electron có 4 số lượng tử giống nhau.

Hệ quả là mỗi AO chỉ chứa nhiều nhất 2 electron có spin trái dấu.

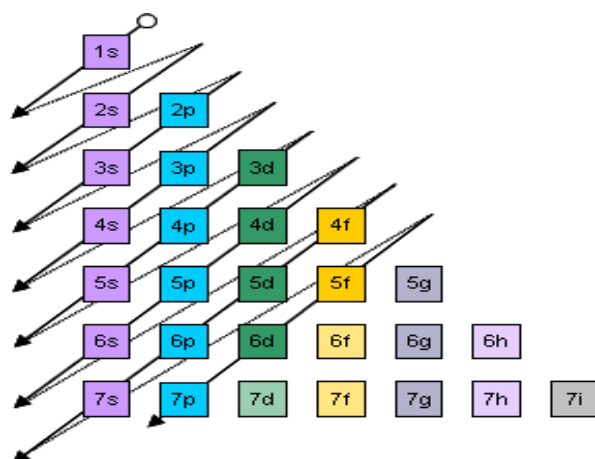
Orbital trống là orbital không có electron.

Electron độc thân là electron duy nhất chứa trong orbital.

Cặp electron kết đôi là cặp electron có spin trái dấu của cùng một orbital.

2.1.2. Nguyên lý vững bền

Trạng thái bền vững nhất của electron trong nguyên tử là trạng thái tương ứng với mức năng lượng nhỏ nhất đó là trạng thái cơ bản. Dựa vào nguyên lý Pauli có thể tính được số electron tối đa trên một AO, trong một phân lớp và một lớp electron. Trong nguyên tử, các electron chiếm trạng thái có mức năng lượng thấp rồi đến mức năng lượng cao hơn.



Hình. Trình tự phân bố mức năng lượng từ thấp tới cao

2.1.3. Quy tắc Klechkowski

Khi điện tích hạt nhân tăng các electron sẽ chiếm các mức năng lượng có tổng số $(n + l)$ tăng dần. Đối với các phân lớp có tổng $(n + l)$ bằng nhau thì electron được điền vào phân lớp có trị số n nhỏ trước rồi đến phân lớp có trị số n lớn hơn.

*** Quy tắc bão hòa và bán bão hòa phân lớp d**

Cấu hình bền của phân lớp d là 10 electron hoặc bán bão hòa là 5 electron. Do đó khi vỏ ngoài cùng của nguyên tử ở phân lớp d có 9 electron hoặc 4 electron thì 1 electron của phân lớp kế bên điền vào để đạt cấu hình bền.

2.1.4. Quy tắc Hund

Trong một phân lớp các electron được sắp xếp sao cho tổng số spin là cực đại (tổng số electron độc thân là cực đại). Khi nguyên tử bị kích thích electron có thể chuyển sang phân lớp có mức năng lượng cao hơn.

Ví dụ 1.8. Cho nguyên tử titan ($Z = 22$)

- Viết cấu hình electron của nguyên tử Ti dạng chữ và dạng ô lượng tử.
- Electron cuối cùng điền vào mức năng lượng cao nhất có giá trị 4 số lượng tử như thế nào?
- Electron ngoài cùng điền vào mức năng lượng cao nhất có giá trị 4 số lượng tử như thế nào?

2.2. Phép gần đúng Slater

Đối với nguyên tử có nhiều electron, electron tương tác với trường electron của các electron khác trong nguyên tử, khi đó năng lượng của electron không chỉ phụ thuộc vào số lượng tử chính mà còn phụ thuộc vào số lượng tử phụ. Sự khác biệt đó được giải thích bằng hiệu ứng chắn và hiệu ứng xâm nhập.

2.2.1 Điện tích hiệu dụng

Các electron ở giữa tạo nên hiệu ứng chắn giữa electron phía ngoài với điện tích hạt nhân, nên chỉ có một phần điện tích hạt nhân có tác dụng thực sự lên electron – điện tích hiệu dụng (Z^*).

$$Z^* = Z - S \quad (S \text{ là hằng số chắn}) \quad (1.13)$$

Mặt khác, theo cơ học lượng tử electron có thể có mặt ở bất kỳ vị trí nào trong không gian quanh hạt nhân nguyên tử, electron có thể xâm nhập vào các lớp electron bên trong, hiệu ứng xâm nhập làm tăng độ bền của liên kết giữa electron bên ngoài với hạt nhân. Trong cùng lớp mức độ xâm nhập của electron s mạnh hơn p và d yếu hơn cả do đó electron s có tác dụng chắn mạnh hơn electron p và p có hiệu ứng chắn mạnh hơn electron d.

$$Z_{1s}^* = Z - 0,3 \quad (1.14)$$

$$Z_{s,p}^* = Z - [(0,35.x) + (0,85.y) + a] \quad (1.15)$$

x : electron cùng lớp đang xét

y : electron của lớp kế cận phía trong lớp đang xét

a : tổng electron còn lại phía trong

$$Z_d^* = Z - [(0,35.x) + m] \quad (1.16)$$

x : electron cùng phân lớp d đang xét

m : tất cả các electron phía trong

Ví dụ 1.9. Theo phép gần đúng Slater tính điện tích hiệu dụng của các electron trong nguyên tử C.

2.2.2. Số lượng tử hiệu dụng n^*

Bảng. Số lượng tử hiệu dụng n^*

n	1	2	3	4	5	6	7
n^*	1	2	3	3,7	4	4,2	

Ví dụ 1.10. Theo phép gần đúng Slater tính năng lượng của các electron trong nguyên tử C.

2.2.3. Năng lượng của electron, nguyên tử, ion

* Năng lượng của electron

Trên cơ sở tương tự như thuyết Bohr, theo Slater có thể tính năng lượng electron dựa theo điện tích hiệu dụng và số lượng tử hiệu dụng của electron.

$$E = -2,18.10^{-18} \left(\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \right) \quad (1.17a)$$

Đơn vị của năng lượng electron tính bằng (J) theo công thức 1.17a hoặc tính bằng đơn vị eV theo công thức 1.17b.

$$E = -13,6 \left(\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \right) \quad (1.17b)$$

* Năng lượng của nguyên tử hoặc ion được tính bằng tổng năng lượng của các electron có trong nguyên tử hoặc ion.

$$E = \sum E_i \quad (1.18)$$

E_i năng lượng của từng e

Ví dụ 1.11. Theo phép gần đúng Slater tính năng lượng của nguyên tử cacbon.

Năng lượng ion hóa (I)

Tính chất hóa học đặc trưng của kim loại là khả năng nhường electron để tạo thành ion dương. Tính chất này được xét bởi giá trị của năng lượng ion hóa. Năng lượng ion hóa càng nhỏ thì tính kim loại càng mạnh. Năng lượng ion hóa thứ nhất (I_1) là năng lượng cần thiết để tách rời 1 electron từ nguyên tử đó (ở thể hơi); tương tự năng lượng ion hóa thứ hai (I_2) là năng lượng cần thiết để tách rời 2 electron từ nguyên tử (ở thể hơi).

$$I_n = E_{M^{n+}} - E_M \quad (1.19)$$

Ví dụ 1.12. Theo phép gần đúng Slater hãy tính năng lượng ion hóa bậc một của Li.

Ái lực electron (A)

Ái lực electron là năng lượng trao đổi khi một electron được ghép vào một nguyên tử (ở thể hơi). Tính chất của phi kim được xem xét bởi giá trị của ái lực với electron.

$$A = E_{X^-} - E_X \quad (1.20)$$

Nếu nguyên tử có ái lực mạnh thì giá trị của ái lực electron âm. Nếu xem ái lực electron là năng lượng cần thiết để tách rời 1 electron của ion X^- thì giá trị của A mang dấu ngược lại.

Ví dụ 1.13. Theo phép gần đúng Slater hãy tính ái lực electron của F.

2.3. Định luật tuần hoàn - bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học

2.3.1. Định luật tuần hoàn (Đ.I. Mendeleev-1869)

Tính chất các đơn chất, thành phần và tính chất của các hợp chất của các nguyên tố biến thiên tuần hoàn theo chiều tăng dần điện tích hạt nhân nguyên tử.

2.3.2. Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố

Bảng hệ thống tuần hoàn ban đầu do Dimitri Ivanovich Mendeleev phát minh (1869) với khoảng 63 nguyên tố. Bảng hệ thống tuần hoàn hiện nay có khoảng 115 nguyên tố với 7 chu kỳ và 8 nhóm. Hiện nay có rất nhiều dạng bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố, phổ biến nhất là dạng bảng dài và dạng bảng ngắn.

Trong dạng bảng dài các nguyên tố trong mỗi chu kỳ được xếp thành một hàng, toàn bảng có 16 nhóm đánh số từ IA, IIA, ... VIIIA và IB, IIB, ... VIIIB, họ Lantan và Actini gồm các nguyên tố f được xếp vào nhóm IIB. Nhóm A gồm các nguyên tố s p; nhóm B gồm các nguyên tố d, f.

Trong dạng bảng ngắn chu kỳ nhỏ được phân bố 1 hàng, chu kỳ lớn 2 hàng, có 8 nhóm mỗi nhóm chia thành 2 phân nhóm. Nhóm A gồm các nguyên tố s, p, nhóm B gồm các nguyên tố d, f.

	IA																										VIIIA
1	1.008 1H	IIA																									4.003 2He
2	6.941 3Li	9.012 4Be																									
3	22.990 11Na	24.305 12Mg	IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIII				IB		IIB		26.98 13Al	12.011 14Si	14.007 15P	15.999 16S	18.998 17Cl	20.179 18Ar	
4	39.098 19K	40.08 20Ca	44.96 21Sc	47.88 22Ti	50.94 23V	52.00 24Cr	54.94 25Mn	55.85 26Fe	58.93 27Co	58.69 28Ni	63.546 29Cu	65.38 30Zn	69.72 31Ga	72.59 32Ge	74.92 33As	78.96 34Se	79.904 35Br	83.80 36Kr									
5	85.47 37Rb	87.62 38Sr	88.91 39Y	91.22 40Zr	92.91 41Nb	95.94 42Mo	(98) 43Tc	101.1 44Ru	102.91 45Rh	106.4 46Pd	107.87 47Ag	112.41 48Cd	114.82 49In	118.69 50Sn	121.75 51Sb	127.60 52Te	126.90 53I	131.29 54Xe									
6	132.91 55Cs	137.33 56Ba	138.91 57La	178.49 72Hf	180.95 73Ta	183.85 74W	186.2 75Re	190.2 76Os	192.2 77Ir	195.08 78Pt	196.97 79Au	200.59 80Hg	204.38 81Tl	207.2 82Pb	208.98 83Bi	(244) 84Po	(210) 85At	(222) 86Rn									
7	(223) 87Fr	226.03 88Rd	227.03 89Ac																								

Lanthan	140.12 58Ce	140.908 59Pr	144.24 60Nd	(145) 61Pm	150.36 62Sm	151.96 63Eu	157.25 64Gd	158.93 65Tb	162.50 66Dy	164.93 67Ho	167.26 68Er	168.93 69Tm	173.04 70Yb	174.97 71Lu
Actini	232.04 90Th	231.036 91Pa	238.03 92U	237.05 93Np	(244) 94Pu	(243) 95Am	(247) 96Cm	(247) 97Bk	(251) 98Cf	(254) 99Es	(257) 100Fm	(258) 101Md	(259) 102No	(260) 103Lr

Hình. Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học

2.3.3. Ý nghĩa về số thứ tự

Sự sắp xếp các nguyên tử trong hệ thống tuần hoàn ứng với cấu tạo electron nguyên tử của chúng. Điện tích hạt nhân nguyên tử là số thứ tự nguyên tố trong bảng tuần hoàn. Các nguyên tử có số lớp electron giống nhau thuộc cùng một chu kỳ. Sự hình thành các lớp vỏ electron xảy ra theo chu kỳ, nghĩa là sau một số nguyên tố lại bắt đầu hình thành một lớp electron mới.

Chu kỳ là dãy các nguyên tố có tính chất biến thiên liên tục bắt đầu bằng một kim loại kiềm, kết thúc bằng khí hiếm. Số thứ tự chu kỳ là số lớp electron của nguyên tử nguyên tố thuộc chu kỳ đó.

Bảng hệ thống tuần hoàn có 7 chu kỳ

Chu kỳ 1: Nguyên tố có Z từ 1 đến 2, các electron xây dựng phân lớp 1s.

Chu kỳ 2: Nguyên tố có Z từ 3 đến 10, các electron xây dựng thêm các phân lớp 2s, 2p.

Chu kỳ 3: Nguyên tố có Z từ 11 đến 18, các electron xây dựng thêm các phân lớp 3s, 3p.

Chu kỳ 4: Nguyên tố có Z từ 19 đến 36, xây dựng thêm các phân lớp 4s, 3d, 4p.

Chu kỳ 5: Nguyên tố có Z từ 37 đến 54, xây dựng thêm các phân lớp 5s, 4d, 5p.

Chu kỳ 6: Nguyên tố có Z từ 55 đến 86, xây dựng thêm các phân lớp 6s, 4f, 5d, 6p.

Chu kỳ 7: Các nguyên tố Z từ 87 và cao hơn, xây dựng phân lớp 7s, 5f, 6d,

Nhóm là các cột nguyên tố có tính chất tương tự nhau. Số thứ tự nhóm là số electron thuộc lớp ngoài cùng của các nguyên tử nguyên tố thuộc nhóm đó.

Nguyên tố s, nguyên tố p là những nguyên tố mà các phân lớp lượng tử ns hoặc np đang xây dựng hoặc vừa hoàn chỉnh. Nguyên tố d, f là những nguyên tố mà các phân lớp lượng tử (n-1)d hoặc (n-2)f đang xây dựng hoặc vừa hoàn chỉnh. Những nguyên tố thuộc phân nhóm A là nguyên tố s và nguyên tố p.

Các nguyên tử có số electron ngoài cùng giống nhau thuộc cùng một nhóm. Số thứ tự nhóm của nguyên tử có cấu hình $ns^x np^y$ là (x + y).

Những nguyên tố thuộc phân nhóm B là nguyên tố d. Số thứ tự nhóm của nguyên tử có cấu hình $(n-1)d^a ns^b$ được tính theo các trường hợp sau:

- Nếu $a + b < 8$ chúng thuộc nhóm (a+b) B
- Nếu $a + b > 10$ chúng thuộc nhóm (a+b-10) B
- Nếu $a + b = 8, 9$ hoặc 10 chúng thuộc nhóm VIII B

Các nguyên tố f được xếp vào nhóm IIIB (thuộc họ Lantan và họ Actini)

2.4. Bán kính nguyên tử

Tính chất của nguyên tử phụ thuộc vào cấu trúc của lớp electron bên ngoài của nguyên tử: Bán kính nguyên tử và ion, năng lượng ion hóa, ái lực với electron, độ âm điện, số oxi hóa dương lớn nhất và số oxi hóa âm nhỏ nhất, thể tích nguyên tử, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, từ tính, hệ số giãn nở, năng lượng phân li, nhiệt tạo thành...

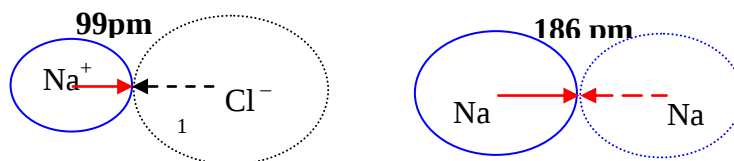
Vì các đám mây electron nguyên tử không có giới hạn rõ rệt nên không thể xác định được bán kính nguyên tử và ion chính xác. Do đó, xác định các đại lượng này dựa trên khoảng cách giữa các hạt nhân nguyên tử tạo nên đơn chất hay hợp chất tương ứng và được quy ước như sau :

Bán kính nguyên tử kim loại bằng nửa khoảng cách giữa hai hạt nhân của hai nguyên tử kim loại gần nhau nhất trong tinh thể kim loại.

Bán kính nguyên tử cộng hóa trị bằng nửa khoảng cách giữa hai hạt nhân của hai nguyên tử giống nhau liên kết đơn hóa trị với nhau ở 25°C.

Quy ước trong tinh thể ion: khoảng cách giữa hai tâm ion dương và ion âm gần nhau nhất (bán kính ion) bằng tổng số bán kính ion dương và ion âm đó.

Trong thực tế để tính bán kính nguyên tử kim loại trong tinh thể người ta thường dựa theo khối lượng riêng của kim loại thông qua giá trị trung gian là thể tích nguyên tử (xem như nguyên tử là hình cầu).



Hình. So sánh bán kính nguyên tử kim loại và bán kính tinh thể ion

$$V_{nt} = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (1.21)$$

Trong một chu kỳ, khi đi từ trái qua phải, điện tích hạt nhân tăng dần, hạt nhân hút các electron mạnh hơn do đó bán kính nguyên tử giảm dần. Trong mỗi nhóm, khi đi từ trên xuống dưới, điện tích hạt nhân tăng dần, số lớp electron tăng làm cho lực hút giữa các electron lớp ngoài cùng với hạt nhân giảm, do vậy, bán kính nguyên tử tăng dần.

Ví dụ 1.14. Khối lượng riêng của đồng là $8,93 \text{ g/cm}^3$, độ đặc khít của nguyên tử đồng trong mạng tinh thể là 74%; hãy tính bán kính nguyên tử đồng.

Ví dụ 1.15. Một nguyên tử có khối lượng riêng thực là $19,36 \text{ g/cm}^3$. Nguyên tử chỉ chiếm 74% thể tích của tinh thể, phần còn lại rỗng. Tính khối lượng riêng trung bình của nguyên tử trên.

2.5. Độ âm điện (χ)

Độ âm điện của nguyên tố đặc trưng cho khả năng của một nguyên tử hút cặp electron liên kết trong phân tử về phía mình. Độ âm điện càng lớn, khả năng hút electron càng lớn.

Độ âm điện theo Paulling

Paulling qui ước độ âm điện của F là 4 từ đó tính ra độ âm điện của các nguyên tố còn lại (không có đơn vị). Trong một chu kỳ và trong một nhóm, độ âm điện tăng dần.

Bảng. Độ âm điện tương đối của một số nguyên tử (theo Paulling)

H	2,1	Sc	1,3	Y	1,3	La	1,1	Ir	2,2
Li	1,0	Ti	1,5	Zr	1,4	Ce	1,1	Pt	2,2
Be	1,5	V	1,6	Nb	1,6	Pr	1,1	Au	2,4
B	2,0	Cr	1,6	Mo	1,8	Nd	1,2	Hg	1,9
C	2,5	Mn	1,5	Tc	1,9	Sm	1,2	Tl	1,8
N	3,0	Fe	1,8	Ru	2,2	Gd	1,1	Pb	1,8
O	3,5	Co	1,8	Rh	2,2	Tb	1,2	Bi	1,9
F	4,0	Ni	1,8	Pd	2,2	Ho	1,2	Po	2,0
Na	0,9	Cu	1,9	Ag	1,9	Er	1,2	At	2,2
Mg	1,2	Zn	1,6	Cd	1,7	Tm	1,2	Fr	0,7
Al	1,5	Ga	1,6	In	1,7	Yb	1,1	Ra	0,9
Si	1,8	Ge	1,8	Sn	1,8	Lu	1,2	Ac	1,1
P	2,1	As	2,0	Sb	1,9	Hf	1,3	Th	1,3
S	2,5	Se	2,4	Te	2,1	Ta	1,5	Pa	1,5
Cl	3,0	Br	2,8	I	2,5	W	1,7	U	1,7
K	0,8	Rb	0,8	Cs	0,7	Re	1,9	Np	1,3
Ca	1,0	Sr	1,0	Ba	0,9	Os	2,2	Pu	1,3
								Am	1,3

Một số ứng dụng của độ âm điện

Phân biệt hai dạng liên kết cơ bản trong hóa học là *liên kết ion* và *liên kết cộng hóa trị* bằng độ âm điện. Liên kết B – A là liên kết ion khi $\Delta\chi = \chi_A - \chi_B > 1,7$, hợp chất BA là hợp chất ion.

Căn cứ vào độ âm điện để viết các công thức hoá học. Công thức của hợp chất tạo thành từ hai nguyên tố thì theo quy ước nguyên tố nào có độ âm điện nhỏ hơn sẽ đứng trước, nguyên tố nào có độ âm điện lớn hơn đứng sau (trừ một số ngoại lệ liên quan đến các hợp chất giữa P, N, C với H, như NH_3 , PH_3 , CH_4 ...)

Độ âm điện là căn cứ để tính dấu số oxy hóa của các nguyên tử trong một hợp chất. Hợp chất B – A có $\chi_B < \chi_A$ thì số oxy hóa của B mang dấu dương (+), số oxy hóa của A mang dấu âm (-)

Ghi chú: Riêng trường hợp hợp chất giữa hydro (+) với các nguyên tố khác thì liên kết đều mang tính cộng hóa trị điển hình

Ví dụ 1.16. Xét bản chất liên kết của các trường hợp sau:

- Các hợp chất hydro halogenua HX.
- Các chất sau: NaCl, CaO, LiI, NO, O_2 .

2.6. Hóa trị và số oxi hóa

2.6.1. Hóa trị

Hóa trị của một nguyên tố là đại lượng đặc trưng cho khả năng của một nguyên tử của nguyên tố đó kết hợp (hay thay thế) với một số xác định nguyên tử nguyên tố khác.

2.6.2. Số oxi hóa

Số oxy hoá theo qui ước là điện tích dương hay âm của nguyên tố trong hợp chất với giả định hợp chất được tạo thành từ các ion.

2.6.3. Quy tắc tính số oxy hóa

Số oxy hóa của đơn chất bằng 0.

Số oxy hóa của kim loại thuộc phân nhóm A bằng số thứ tự nhóm.

Số oxy hóa của F luôn luôn bằng -1; số oxy hóa của H thường bằng +1 (trừ trường hợp trong hợp chất hydrua kim loại); số oxy hóa của O thường bằng -2 (trừ trường hợp trong peoxit và OF₂).

Tổng số số oxy hóa của các nguyên tử trong phân tử bằng 0.

Tổng số số oxy hóa của các nguyên tử trong ion đa nguyên tố bằng điện tích ion.

Ví dụ 1.17. Tính số oxy hóa của các nguyên tố trong các chất sau: NaCl; H₂SO₄; CH₄, CH₃OH; CH₂O; HCOOH; CO₂; K₂Cr₂O₇.

3. Đương lượng. Định luật đương lượng

3.1. Đương lượng

Đương lượng của một nguyên tố là lượng của chất đó kết hợp với 1 mol nguyên tử hidro hoặc với ½ mol nguyên tử oxi. Đ_H = 1 Đ_O = 8

3.2. Công thức tính đương lượng

◆ Đương lượng của một nguyên tố

Đương lượng của một nguyên tố trong hợp chất là tỉ lệ giữa số khối và số oxy hóa của nguyên tố đó.

$$\boxed{Đ = \frac{A}{n}} \quad (1.21) \quad \begin{array}{l} n = \text{số electron tham gia liên kết trong hợp chất đơn giản (số oxy hóa)} \\ A = \text{số khối} \end{array}$$

Ví dụ 1.18. Tính đương lượng của Mn trong các hợp chất sau: KMnO₄; MnO₂; MnCl₂; K₂MnO₄

◆ Đương lượng của một hợp chất

Đương lượng của một hợp chất được tính dựa trên một phản ứng hóa học cụ thể: phản ứng trao đổi hoặc phản ứng oxy hóa – khử, giá trị của n tùy thuộc vào loại phản ứng mà chất tham gia.

$$\boxed{Đ = \frac{M}{n}} \quad (1.22)$$

M : khối lượng phân tử

* Phản ứng trao đổi

- Đương lượng của muối : giá trị n là tổng điện tích ion dương hoặc tổng điện tích ion âm
- Đương lượng của axit : giá trị n là số ion H⁺ tham gia phản ứng.
- Đương lượng của bazơ : giá trị n là số ion OH⁻ tham gia phản ứng.
- Đương lượng của oxit : giá trị n là tổng điện tích ion dương (hoặc ion âm).

Ví dụ 1.19. Tính đương lượng của các chất tham gia phản ứng trong các trường hợp sau:

- H₂SO₄ + NaOH → NaHSO₄ + H₂O
- H₂SO₄ + 2NaOH → Na₂SO₄ + 2H₂O
- Fe₂(SO₄)₃ + 6NaOH → 2Fe(OH)₃ + 3Na₂SO₄

* Phản ứng oxy hóa-khử đơn giản (không có chất tham gia phản ứng với vai trò là chất tạo môi trường)

Đương lượng của các chất trong phản ứng oxy hóa khử được tính theo công thức 1.22 có giá trị n là số tổng số electron mà chất cho hoặc nhận.

Ví dụ 1.20. Tính đương lượng của các chất tham gia phản ứng trong các trường hợp sau:

- Fe + 2AgNO₃ → 2Ag + Fe(NO₃)₂
- 8Al + 3Fe₃O₄ → 4Al₂O₃ + 9Fe

3.3. Đương lượng gam (khối lượng tương đương)

Đương lượng gam là khối lượng của 1 đương lượng nguyên tố tính bằng gam. Ví dụ đương lượng của NaOH là 40; đương lượng gam của NaOH là 40g.

Đương lượng hoặc khối lượng tương đương của một chất không nhất thiết phải tính theo hidro mà có thể tính theo thành phần hợp chất của nguyên tố đó với nguyên tố khác đã biết đương lượng.

3.4. Định luật đương lượng (Richter- 1792)

Các chất tham gia phản ứng hóa học theo khối lượng tỉ lệ với đương lượng của chúng do đó có thể tính đương lượng của chất dựa theo tỉ lệ khối lượng chất tham gia phản ứng và đương lượng gam của chúng.

$$\frac{m_A}{D_A} = \frac{m_B}{D_B} \quad (1.23)$$

Ví dụ 1.21. Tính khối lượng axit oxalic (HOOC-COOH) có đương lượng là 45 cần dùng vừa đủ để làm mất màu 6,32g thuốc tím (KMnO₄) thuốc tím có đương lượng là 31,6.

Ví dụ 1.22. Trong một loại quặng của sắt với lưu huỳnh; sắt chiếm 46,67% về khối lượng. Tính đương lượng của sắt trong loại quặng trên, biết đương lượng của lưu huỳnh là 16.



BÀI TẬP

1.1. Nguyên tử (R) có tổng số hạt là 115. Số hạt mang điện nhiều hơn hạt không mang điện là 25 hạt. Tính số khối của (R).

1.2. Một nguyên tử (X) có tổng các loại hạt là 52 trong đó số hạt mang điện nhiều hơn số hạt không mang điện là 16 hạt. Viết ký hiệu nguyên tử của (X).

1.3. Một nguyên tử (Y) có tổng số hạt là 193 trong đó số hạt mang điện tích dương là 56 hạt. Tính số khối của (Y).

1.4. Tính nguyên tử lượng trung bình của silic biết trong tự nhiên silic có các đồng vị bền với tỉ lệ như sau: $^{28}_{14}\text{Si}$ 92,23% $^{29}_{14}\text{Si}$ 4,67% $^{30}_{14}\text{Si}$ 3,1%.

1.5. Tính nguyên tử lượng trung bình của magie biết trong tự nhiên magie có các đồng vị bền với tỉ lệ như sau: $^{24}_{12}\text{Mg}$ 78,99% $^{25}_{12}\text{Mg}$ 10% $^{26}_{12}\text{Mg}$ 11,01%.

1.6. Trong tự nhiên Li có hai đồng vị bền là ^6_3Li ^7_3Li ; nguyên tử lượng trung bình của Li là 6,941đvC. Tính thành phần phần trăm từng đồng vị của Li.

1.7. Khối lượng nguyên tử của hidro điều chế từ nước là 1,008. Trong tự nhiên hidro có hai đồng vị bền là ^1_1H và ^2_1H . Cho biết có bao nhiêu nguyên tử ^2_1H trong 1 gam nước?

1.8. Khối lượng nguyên tử của B là 10,08. B có hai đồng vị $^{10}_5\text{B}$ và $^{11}_5\text{B}$. Tính xem có bao nhiêu phần trăm $^{11}_5\text{B}$ trong 1 phân tử axit H₃BO₃?

1.9. Oxi là hỗn hợp ba đồng vị với số khối 16, 17, 18; hidro là hỗn hợp ba đồng vị với số khối 1; 2; 3. Hỏi nước có thể chứa bao nhiêu loại phân tử ?

1.10. Trong tự nhiên oxi có ba đồng vị với số khối 16, 17, 18. Cacbon có hai đồng vị với số khối là 12 và 13. Hỏi có thể có bao nhiêu loại phân tử khí cacbonic hợp thành từ các đồng vị trên? Viết công thức phân tử và tính phân tử khối của chúng.

1.11. Độ dài sóng của một chùm ánh sáng là 52μm. Hãy tính tần số, số sóng và năng lượng một photon ánh sáng.

1.12. Độ dài sóng ngắn nhất là 400nm và độ dài sóng dài nhất của ánh sáng khả kiến là 700nm. Tính số sóng, tần số và năng lượng photon ứng với từng sóng trên.

1.13. Tính năng lượng của electron của nguyên tử H ở lớp K, L.

1.14. Tính vị trí các vạch ứng với $n_1 = 1$ và $n_2 = 2, 3, 4$ và cho biết thuộc dãy nào trong quang phổ vạch của hidro.

1.15. Tìm độ dài sóng của vạch đầu tiên và vạch giới hạn thuộc dãy Lyman.

1.16. Một electron của nguyên tử hidro chuyển dịch từ quỹ đạo thứ 6 về quỹ đạo thứ 2, xác định tần số và vị trí bức xạ trong quang phổ.

1.17. Trong phổ phát xạ của hidro bước sóng tia H_β là 4861 Å .

a) Xác định tần số sóng và số sóng

b) Tính năng lượng bức xạ ϵ , khối lượng photon

1.18. Viết cấu hình electron theo bảng chữ và theo ô lượng tử (ở trạng thái cơ bản) của các nguyên tử có giá trị điện tích hạt nhân $Z = 27$; $Z = 45$; $Z = 19$; $Z = 24$; $Z = 38$, $Z = 29$.

- 1.19. Cho biết số thứ tự của nguyên tử có phân lớp ngoài cùng là $4s^2 3d^1$.
- 1.20. Xác định 4 số lượng tử của electron cuối cùng của mức năng lượng cao nhất của các nguyên tử có điện tích hạt nhân $Z = 42$; $Z = 17$; $Z = 35$; $Z = 28$.
- 1.21. Xác định tên nguyên tố có electron cuối cùng điền vào mức năng lượng cao nhất có 4 số lượng tử là:
- a) $n = 2 \quad l = 0 \quad m_l = 0 \quad m_s = +\frac{1}{2}$ b) $n = 2 \quad l = 1 \quad m_l = +1 \quad m_s = -\frac{1}{2}$
 c) $n = 4 \quad l = 0 \quad m_l = 0 \quad m_s = +\frac{1}{2}$ d) $n = 4 \quad l = 1 \quad m_l = -1 \quad m_s = -\frac{1}{2}$
 e) $n = 3 \quad l = 2 \quad m_l = -2 \quad m_s = +\frac{1}{2}$ f) $n = 3 \quad l = 1 \quad m_l = -1 \quad m_s = -\frac{1}{2}$
- 1.22. Tính điện tích hiệu dụng của các electron cho các trường hợp sau : Nitơ, sắt, silic, germani, oxi, clo.
- 1.23. Từ cấu hình electron của He
- a) Hãy tính năng lượng của He.
 b) Tính giá trị năng lượng của He theo phương pháp Slater.
 c) Xác định năng lượng ion hóa thứ nhất của He.
- 1.24. Xét nguyên tử Li
- a) Hãy tính năng lượng của Li theo phương pháp Slater.
 b) Xác định năng lượng ion hóa thứ nhất của Li.
- 1.25. Nguyên tử Mg có khối lượng mol là 24,34g/mol; khối lượng riêng là 1,738g/cm³ ở 20°C. Tính:
- a) Khối lượng trung bình của một nguyên tử Mg.
 b) Thể tích 1 mol nguyên tử Mg.
 c) Thể tích trung bình của 1 nguyên tử Mg.
 d) Bán kính gần đúng của nguyên tử Mg.
- 1.26. Dựa vào cấu hình electron của nguyên tử, cho biết vị trí của các nguyên tố sau trong bảng hệ thống tuần hoàn với điện tích hạt nhân sau: $Z = 26$; $Z = 34$; $Z = 39$; $Z = 43$; $Z = 24$; $Z = 29$.
- 1.27. Viết cấu hình electron của các ion: Cu^+ ; Cu^{2+} ; Fe^{2+} ; Fe^{3+} .
- 1.28. Viết cấu hình electron của Ar. Cho biết những cation và anion nào có cấu hình electron giống nguyên tử Ar?
- 1.29. Ion X^{3+} có phân lớp cuối cùng là $3d^1$, xác định vị trí của nguyên tử X.
- 1.30. Xác định số thứ tự chu kỳ, nhóm của nguyên tố mà nguyên tử của nó có 13 electron phân lớp d.
- 1.31. Xác định vị trí của nguyên tử trong bảng hệ thống tuần hoàn cho biết ion của nó có điện tích 1^- và có phân lớp cuối là $3p^6$.
- 1.32. Xác định vị trí của nguyên tử trong bảng hệ thống tuần hoàn cho biết ion của nó có điện tích 1^- và có phân lớp cuối là $4p^6$.
- 1.33. Một hợp chất ion cấu tạo từ ion M^+ và X^{2-} . Trong phân tử M_2X có tổng số hạt là 140 hạt trong đó số hạt mang điện nhiều hơn số hạt không mang điện là 44 hạt. Số khối của ion M^+ lớn hơn số khối của ion X^{2-} là 23 đơn vị. Tổng số hạt trong ion M^+ nhiều hơn trong ion X^{2-} là 31 hạt.
- a) Viết cấu hình electron của ion M^+ và X^{2-} .
 b) Xác định vị trí của (M) và (X) trong bảng hệ thống tuần hoàn.
- 1.34. Tính số nguyên tử sắt có trong 245g sắt.
- 1.35. Tính số nguyên tử có trong 31,8g Na_2CO_3 .
- 1.36. Tính số oxi hóa của các nguyên tố trong các hợp chất: H_2S ; Na_2SO_4 ; CS_2 ; H_2SO_4 ; As_2S_3 ; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$; K_2CrO_4 ; Cr_2O_3 ; $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- 1.37. Tính đương lượng của N trong các hợp chất sau: NaNO_2 ; N_2O ; NO ; NO_2 .
- 1.38. Tính đương lượng của các chất tham gia phản ứng trong các phản ứng sau:
- a) $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl}$
 b) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CaHPO}_4 + \text{CaSO}_4$
 c) $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$
 d) $2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$
- 1.39. CaCl_2 chứa 36% Ca và 64% Cl. Đương lượng của Cl là 35,5. Tính đương lượng của Ca.
- 1.40. Cho 1,355g muối sắt clorua tác dụng vừa đủ với 1g NaOH. Tính đương lượng của muối và công thức phân tử của muối sắt.
- 1.41. 0,2g oxi hoặc 3,17g một nguyên tố halogen tác dụng vừa đủ với cùng một lượng kim loại. Tính đương lượng và cho biết tên của halogen nói trên.

CHƯƠNG 2 : LIÊN KẾT HÓA HỌC

Khi các nguyên tử tương tác với nhau có thể xuất hiện liên kết hóa học. Liên kết hóa học xuất hiện nhờ sự tương tác của các điện trường do các electron và các hạt nhân nguyên tử tham gia sự tạo thành phân tử hay tinh thể gây ra.

1. Thuyết cấu tạo hóa học - A.M. Butlerov (1861)

Gồm các luận điểm sau:

- 1- Trong phân tử các nguyên tử kết hợp với nhau theo một trình tự xác định. Sự biến đổi trình tự này dẫn đến sự tạo thành chất mới với những tính chất mới
- 2- Sự kết hợp của các nguyên tử xảy ra tương ứng với hóa trị của chúng
- 3- Tính chất của các chất không những phụ thuộc vào thành phần mà còn phụ thuộc vào cấu tạo hóa học của chúng nghĩa là phụ thuộc vào thứ tự kết hợp các nguyên tử trong phân tử và đặc tính ảnh hưởng tương hỗ của chúng.

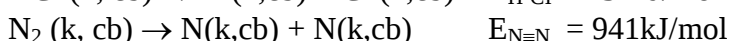
2. Những khái niệm cơ bản về liên kết hóa học

2.1. Năng lượng liên kết

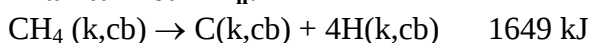
Năng lượng liên kết là năng lượng cần thiết để phá vỡ liên kết giữa hai nguyên tử trong phân tử ở trạng thái khí, cơ bản thành các nguyên tử ở trạng thái khí, cơ bản.

Năng lượng liên kết thường được tính bằng kJ/mol (hoặc kcal/mol)

Phân tử kiểu A_2 hoặc AB :



Phân tử kiểu AB_n :



Phân tử kiểu A_xB_y



Quá trình này đã phá vỡ 1 mol liên kết C–C và 6 mol liên kết C–H, năng lượng của phản ứng là $E_{C-C} + 6 E_{C-H}$.

2.2. Độ dài liên kết

Độ dài liên kết là khoảng cách giữa hai tâm nguyên tử liên kết trực tiếp với nhau trong phân tử.

2.3. Góc liên kết

Góc liên kết là góc được tạo thành bởi một nguyên tử liên kết trực tiếp với hai nguyên tử khác trong phân tử.

3. Liên kết cộng hóa trị

3.1. Liên kết hóa trị theo Lewis

3.1.1. Nguyên tắc tạo liên kết

Một liên kết cộng hóa trị được thực hiện giữa hai nguyên tử A và B khi có sự góp chung electron để tạo thành một hay nhiều đôi electron chung cho cả hai nguyên tử.

3.1.2. Cơ sở lý thuyết

Sự góp chung electron dựa trên cơ sở tạo cấu trúc bền của khí hiếm (8 electron ngoài cùng) (trừ He có 2 electron).

Liên kết cộng hóa trị được biểu diễn bằng công thức Lewis, trong công thức Lewis mỗi cặp electron góp chung được biểu thị bằng một liên kết (một gạch nối).

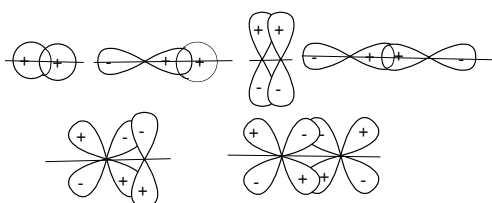
Ví dụ 2.1. Cho các phân tử sau: H_2 ; H_2O ; NH_3 ; C_2H_6 ; C_2H_4 ; C_2H_2 ; CO_2 ; HCN ; H_2CO_3 .

- a) Theo quan điểm qui tắc bát tử hãy giải thích sự tạo thành liên kết trong các hợp chất. Thể hiện liên kết trong các chất trên bằng công thức Lewis.
- b) Cho biết số liên kết đơn và đôi có trong mỗi phân tử trên.

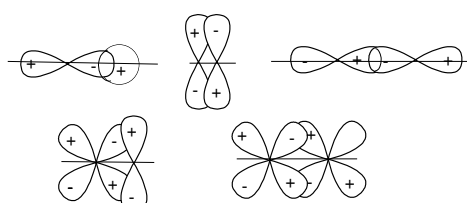
3.1.3. Tính có hướng của liên kết cộng hóa trị

Liên kết cộng hóa trị chỉ xảy ra khi miền xen phủ nằm theo hướng xác định so với nguyên tử tương tác, tạo ra xen phủ dương.

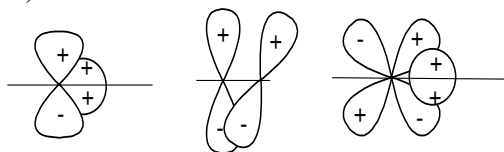
Xen phủ dương ($S > 0$)



Xen phủ âm ($S < 0$)



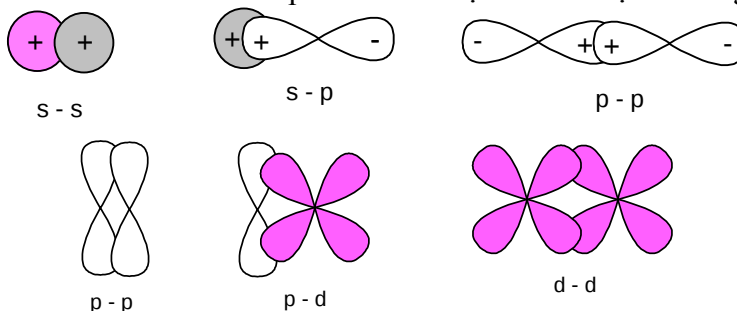
Xen phủ không ($S=0$)



Hình. Các cách xen phủ của orbital nguyên tử

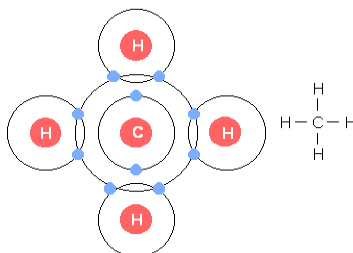
Liên kết σ tạo thành khi các orbital xen phủ dọc theo trục nối hai hạt nhân nguyên tử

Liên kết π tạo thành khi các orbital xen phủ hai bên trục nối hai hạt nhân nguyên tử



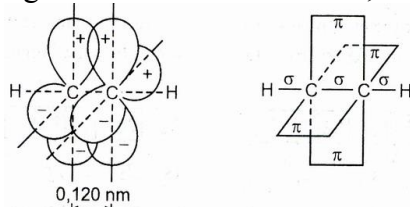
Hình. Liên kết σ và liên kết π

Liên kết trong phân tử CH_4 gồm có 4 liên kết σ H – C.



Hình. Liên kết cộng hóa trị trong hợp chất CH_4

Liên kết trong phân tử C_2H_2 gồm có 2 liên kết σ H – C ; 1 liên kết σ C – C và 2 liên kết π



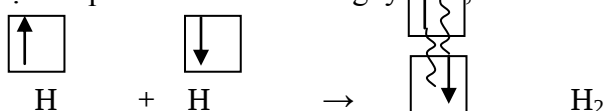
Hình. Xen phủ σ và xen phủ π trong hợp chất axetilen

3.2. Phương pháp liên kết hóa trị (thuyết VB)

3.2.1. Cơ sở

1. Liên kết cộng hóa trị được tạo thành từ 2 electron thuộc hai nguyên tử có spin ngược chiều nhau.
2. Liên kết được phân bố theo phương tại đó sự xen phủ lẫn nhau giữa các orbital tham gia liên kết lớn nhất.
3. Liên kết cộng hóa trị càng bền khi độ xen phủ của các đám mây tương tác càng lớn

* **Cơ chế ghép đôi electron:** sự xen phủ 2 orbital của 2 nguyên tử, mỗi orbital có 1 electron độc thân.



Hình. Sự hình thành liên kết trong phân tử Hidro

3.2.2. Giải thích hóa trị của nguyên tố bằng thuyết VB

Điều kiện trước tiên để tạo liên kết hoá học giữa hai nguyên tử là chúng phải có electron độc thân, do đó hóa trị của một nguyên tố bằng số electron hóa trị (electron độc thân) của nguyên tử của nguyên tố đó.

Ví dụ 2.2. Giải thích các trạng thái hóa trị của N, P, S.

Ví dụ 2.3. Giải thích tại sao O không có các hoá trị IV hoặc VI như S, Se và Te ở cùng nhóm, F không có các hoá trị III, V, VII như Cl, Br và I.

Số liên kết cộng hoá trị của một nguyên tố có tính bão hoà, khác với trường hợp liên kết ion. Độ bội liên kết giữa hai nguyên tử trong phân tử theo phương pháp liên kết hoá trị là số cặp electron chung để tạo liên kết giữa hai nguyên tử đó trong phân tử.

Ví dụ 2.4. Cho biết độ bội liên kết trong các phân tử N_2 ; CH_4 ; C_2H_4 ; HCN .

Ưu điểm của thuyết VB là giải thích một cách đơn giản cấu trúc lập thể của chất ở trạng thái căn bản.

*** Cơ chế cho nhận (liên kết phối trí):** sự xen phủ 2 orbital của 2 nguyên tử trong đó một orbital chứa 1 đôi electron; orbital còn lại trống.

Trường hợp khi nguyên tử đã đạt cơ cấu bền của khí hiếm là 8 electron thì khi tham gia liên kết với những nguyên tử còn lại sẽ thực hiện liên kết phối trí (liên kết cho nhận) còn nguyên tử (hay ion) kia còn orbital hoá trị trống. Liên kết cho - nhận được tạo thành đôi khi do sự sắp xếp lại các electron hoá trị của phân tử nhận để tạo ra orbital hoá trị trống.

Ví dụ 2.5. Giải thích liên kết trong phân tử HNO_3 ; CO ; H_3PO_4 ; SO_3 ; SO_2 ; H_2SO_4 ; H_2SO_3 . Minh họa bằng công thức Lewis.

3.3. Sự lai hóa các orbital electron nguyên tử

3.3.1. Thuyết lai hóa (Pauling và Slater)

Xét sự tạo liên kết trong phân tử CH_4 .

Nguyên tử C ở trạng thái hoá trị IV có 4 electron độc thân: $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$.

4 electron tạo thành 4 liên kết C-H, trong đó có 3 liên kết p-s, tạo thành ba góc liên kết $HCH = 90^\circ$, 1 liên kết s-s. Liên kết s-s này phải cách đều ba liên kết kia thì góc liên kết HCH thứ tư phải bằng $125^\circ 14'$, độ bền của liên kết C-H (s-s) khác với độ bền của ba liên kết C-H (p-s).

Thực nghiệm xác nhận rằng 4 góc liên kết HCH trong phân tử CH_4 đều bằng $109^\circ 28'$ (tứ diện đều) và độ bền của 4 liên kết C-H đều như nhau.

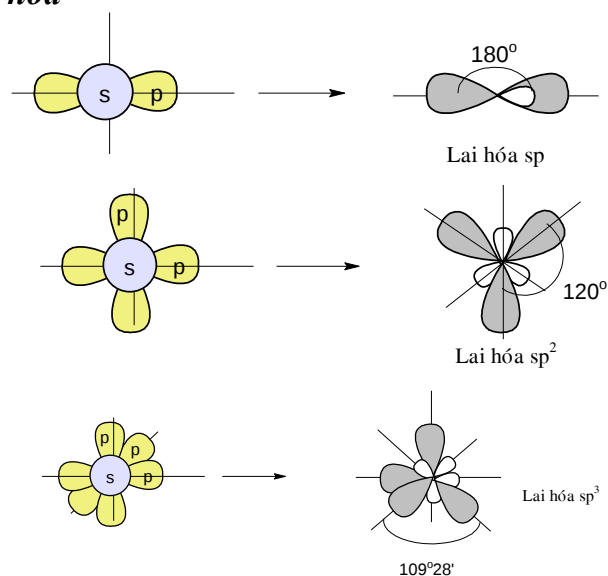
Trong những điều kiện thích hợp các orbital trên các phân lớp lượng tử khác nhau của nguyên tử trung tâm có thể lai hóa với nhau tạo thành các orbital mới, những orbital lai hóa che phủ với các orbital của nguyên tử khác tạo liên kết.

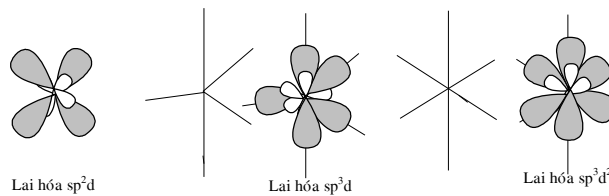
Nguyên tử khi tương tác với nhau có thể không sử dụng những orbital s, p, d, f thuần túy mà chúng được tổ hợp thành những orbital mới có năng lượng hình dạng và kích thước giống nhau gọi là orbital lai hóa, phân bố đối xứng trong không gian.

Mỗi liên kết cộng hóa trị trong phân tử bền vững khi phân bố theo phương sao cho sự che phủ của các orbital nguyên tử lớn nhất do đó các liên kết cộng hóa trị được tạo thành theo những hướng nhất định trong không gian. Để giải thích sự không phù hợp giữa suy luận và thực nghiệm như trên Pauling và Slater đề ra thuyết lai hóa.

Về phương diện toán học orbital lai hóa được xác định bằng tổng các hàm sóng với hệ số thích hợp của những orbital nguyên tử tham gia lai hóa.

3.3.2. Các kiểu lai hóa





Hình. Các kiểu lai hóa thường gặp

Lai hóa sp : 1 orbital s trộn lẫn với 1 orbital p tạo thành 2 orbital hướng về hai phía thẳng hàng 180° .

Lai hóa sp^2 : 1 orbital s trộn lẫn với 2 orbital p tạo thành 3 orbital nằm trong một mặt phẳng tạo với nhau những góc 120°

Lai hóa sp^3 : 1 orbital s trộn lẫn với 3 orbital p tạo thành 4 orbital nằm trong hình tứ diện đều tạo với nhau những góc $109^\circ 28'$

Lai hóa sp^2d : 1 orbital d của lớp sát ngoài trộn lẫn với 1 orbital s và 2 orbital p tạo thành 4 orbital có trục đối xứng nằm trong cùng một mặt phẳng định hướng từ tâm ra bốn đỉnh hình vuông.

Lai hóa sp^3d : 2 orbital d của lớp sát ngoài trộn lẫn với 1 orbital s và 3 orbital p tạo thành 5 orbital có trục đối xứng định hướng từ tâm đến 5 đỉnh của hình lục diện đều.

Lai hóa sp^3d^2 : 2 orbital d của lớp sát ngoài trộn lẫn với 1 orbital s và 3 orbital p tạo thành 6 orbital có trục đối xứng định hướng từ tâm đến 6 đỉnh của hình bát diện đều.

3.3.3. Điều kiện lai hóa bền

Năng lượng của các orbital lai hóa phải xấp xỉ nhau

Mật độ electron của các AO tham gia lai hóa phải đủ lớn

Độ xen phủ của các AO lai hóa với các AO của các nguyên tử khác tham gia tạo liên kết phải đủ lớn để liên kết bền.

Ví dụ 2.6. Dựa trên quan điểm thuyết lai hóa hãy cho biết trạng thái lai hóa của nguyên tử trung tâm và cấu trúc phân tử của các phân tử sau: CH_4 ; NH_3 ; CO_2 ; BF_3 ; BeH_2 ; SO_2 .

3.3.4. Liên kết π không định chỗ

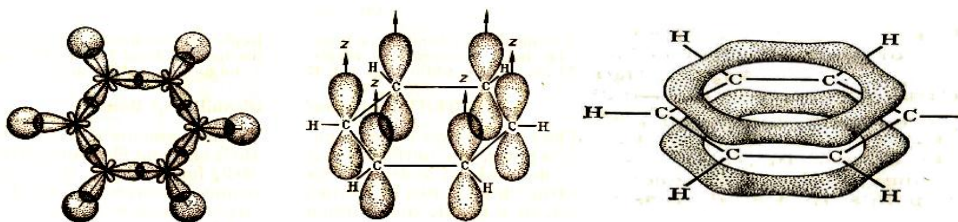
Liên kết π không định chỗ là loại liên kết không cố định giữa hai nguyên tử.

Ví dụ 2.7. Giải thích liên kết trong phân tử benzen

a. Liên kết σ

b. Các orbital $2p_z$ của benzen

c. Phân bố mật độ electron của liên kết π không định chỗ của benzen



Hình. Liên kết π không định chỗ trong benzen

3.4. Liên kết cộng hóa trị có cực và không cực

3.4.1. Liên kết cộng hóa trị không cực

Trong phân tử gồm các nguyên tử của cùng một nguyên tố thì đám mây electron được tạo thành bằng cặp electron chung phân bố trong không gian một cách đối xứng so với các hạt nhân của hai nguyên tử.

3.4.2. Liên kết cộng hóa trị có cực

Phân tử gồm các nguyên tử của cùng một nguyên tố khác nhau đám mây electron chung bị chuyển về phía nguyên tử có độ âm điện cao hơn.

3.4.3. Momen lưỡng cực của phân tử

$$\mu = q \cdot l \quad (2.1)$$

Momen lưỡng cực được đo bằng Debye (D) $1 D = 3,33 \cdot 10^{-30} C \cdot m = 1 \text{ esu} \times \text{cm}$

* Nếu $q = 4,8 \cdot 10^{-10}$ đơn vị tĩnh điện (esu) và l tính bằng cm thì đơn vị của μ là D

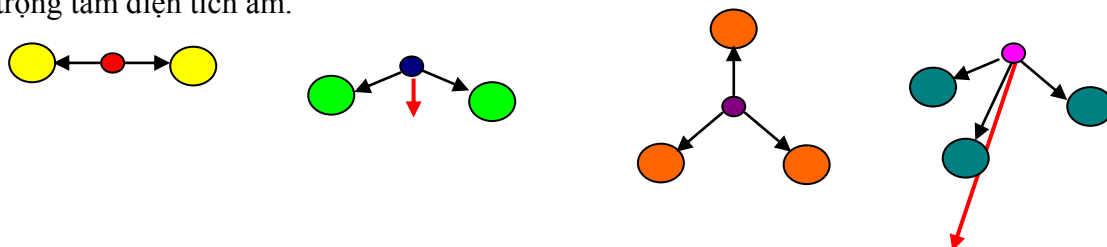
* Nếu $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$ và l tính bằng m thì đơn vị của μ tính bằng C.m

Phân tử càng có cực thì điện tích hiệu dụng của các nguyên tử càng lớn

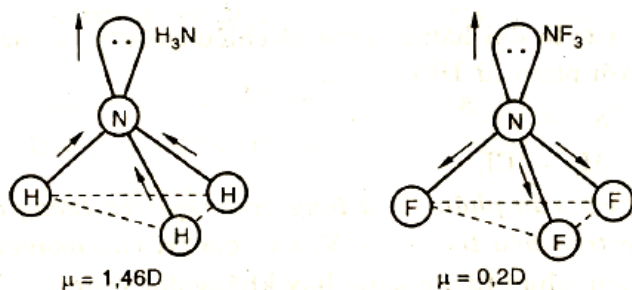
Ví dụ 2.8. Cho biết momen lưỡng cực trong phân tử HF là 1,83D; độ dài liên kết là 0,092nm. Hãy tính độ ion của liên kết trong phân tử HF.

Phân tử có cấu tạo giống nhau thì momen lưỡng cực tỉ lệ thuận với hiệu số độ âm điện của hai nguyên tử. Những phân tử không phân cực là những phân tử có *cấu trúc hình học hoàn toàn đối xứng*, như các đơn chất A_2 , các phân tử bốn mặt đều AB_4 , các phân tử tam giác phẳng AB_3 , các phân tử thẳng AB_2 ...

Phân tử có hai nguyên tử momen lưỡng cực liên kết trùng với momen lưỡng cực phân tử. Phân tử có nhiều nguyên tử cũng có thể không cực nếu có sự phân bố đối xứng các điện tích. Khi đó momen lưỡng cực tổng cộng của phân tử bằng tổng vector các momen lưỡng cực của các liên kết riêng biệt. Các phân tử phân cực có *cấu trúc hình học không đối xứng*, như các phân tử HF, H_2O , SO_2 , $CHCl_3$,... Momen lưỡng cực là đại lượng vector chiều được quy ước từ trọng tâm điện tích dương qua trọng tâm điện tích âm.



Hình. Momen lưỡng cực của các liên kết trong phân tử kiểu AB_2 ; AB_3 ; NH_3 ; NF_3



Hình. Momen lưỡng cực trong các phân tử NH_3 và NF_3

Ví dụ 2.9. Cho các phân tử : *cis*-dicloetilen; *trans*-dicloetilen; 1,3,5-triclobenzen ; IBr; CH_2Cl_2 . Chất nào có momen lưỡng cực bằng 0?

3.5. Phương pháp lực đẩy của các cặp electron hóa trị (VSEPR:Valence shell electron pair Repulsion Theory)

Thuyết lai hóa giải thích được những phân tử có dạng hình học khác nhau đặc trưng bằng những góc hóa trị. Tuy nhiên thực tế cho thấy có sự sai lệch ít nhiều, điều này được giải thích bằng thuyết VSEPR.

3.6. Phương pháp orbital phân tử (MO-LCAO)

Trạng thái của mỗi electron được mô tả bằng hàm sóng gọi là orbital phân tử. Trạng thái của toàn bộ phân tử được xác định bởi hàm sóng toàn phân của các phân tử.

Trong phép gần đúng nhất (gần đúng Born – Oppen- Heimer) người ta coi các hạt nhân là đứng yên và giải phương trình Schrodinger

$$\boxed{H\psi = E\psi} \quad (2.2)$$

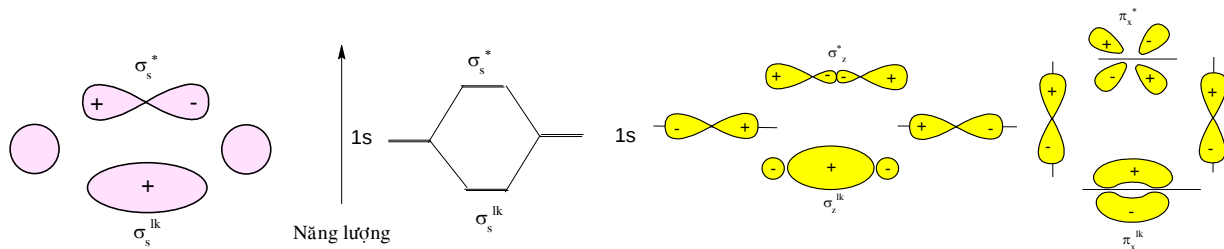
H là toán tử Hamilton.

E là trị riêng của năng lượng.

ψ là hàm số riêng mô tả trạng thái 1 electron.

3.6.1. Nguyên tắc chung

Các MO được xây dựng bằng cách tổ hợp tuyến tính các AO hóa trị. Các MO càng bền khi 2 AO xen phủ càng nhiều thì tương tác càng mạnh.



Hình. Các dạng tổ hợp tuyến tính tạo MO

3.6.2. Điều kiện để các AO tham gia tổ hợp hiệu quả để tạo thành MO

Các AO không cùng trục liên kết không tạo liên kết

Các AO có mức năng lượng gần bằng nhau.

Các AO phải xen phủ nhau rõ rệt.

Các AO phải cùng dạng đối xứng đối với trục liên kết

2 AO 1s có thể tổ hợp tuyến tính tạo thành 2 MO

$$\sigma_s^{\text{lk}} = s + s$$

$$\sigma_s^* = s - s$$

2 AO p_z có thể tổ hợp dọc theo trục liên kết z nối liền tâm hai nguyên tử tạo 2 MO

$$\sigma_z^{\text{lk}} = p_z + p_z$$

$$\sigma_z^* = p_z - p_z$$

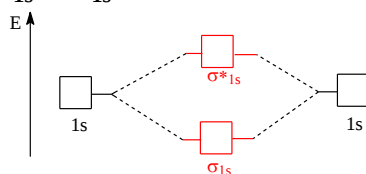
2 AO p_x có thể tổ hợp bên trục liên kết cho 2 MO π_x^{lk} và π_x^*

2 AO p_y có thể tổ hợp bên trục liên kết cho 2 MO π_y^{lk} và π_y^*

3.6.3. Giải đồ MO

*** Các nguyên tử của nguyên tố thuộc chu kỳ 1 (H, He)**

Cấu hình electron phân tử : $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^*$



Hình. Giải đồ các mức năng lượng của các nguyên tố chu kỳ 1

*** Các nguyên tử của nguyên tố thuộc chu kỳ 2**

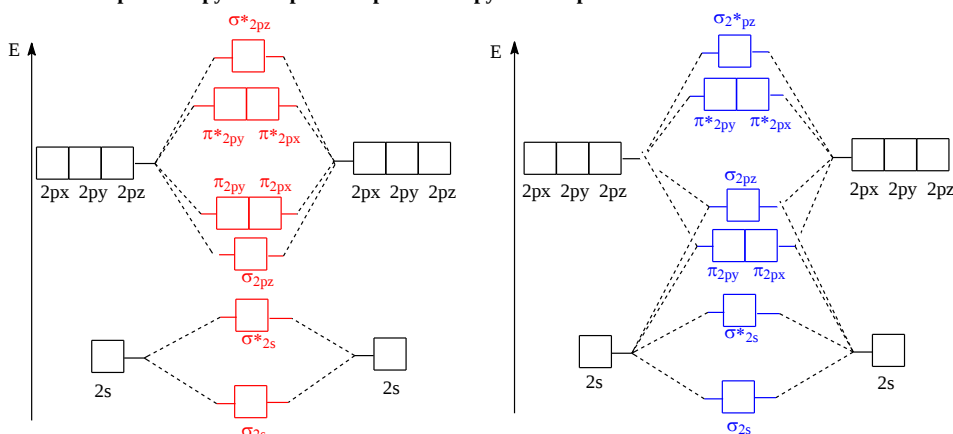
☞ **Giải đồ a : O, F và Ne** có cấu hình electron phân tử :

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2pz} < \pi_{2px} = \pi_{2py} < \pi_{2px}^* = \pi_{2py}^* < \sigma_{2pz}^*$$

Do mức năng lượng của các AO 2s và 2p tương đối gần nhau nên chúng tổ hợp thành MO, điều đó có thể coi như sự đẩy lẫn nhau giữa hai mức năng lượng σ_{2s}^* và σ_{2pz} .

☞ **Giải đồ b: Từ Li đến N** có cấu hình electron phân tử :

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2px} = \pi_{2py} < \sigma_{2pz} < \pi_{2px}^* = \pi_{2py}^* < \sigma_{2pz}^*$$



a) $Z \geq 8$ (O ; F và Ne)

b) $Z \leq 7$

Hình. Giải đồ các mức năng lượng của các nguyên tố chu kỳ 2

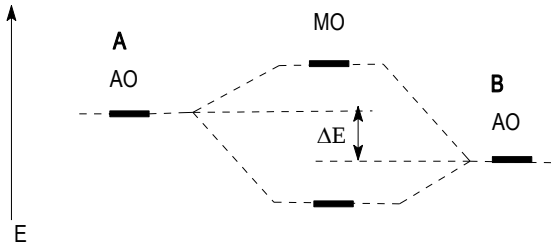
Ví dụ 2.10. Theo quan điểm thuyết MO-LCAO hãy viết cấu hình electron của phân tử và vẽ giản đồ các mức năng lượng của các phân tử : N_2 ; O_2 ; F_2 .

Ví dụ 2.11. Theo quan điểm thuyết MO-LCAO hãy viết cấu hình electron của ion và vẽ giản đồ các mức năng lượng của các ion : N_2^+ ; O_2^- ; F_2^{2-} . Tính bậc liên kết và so sánh độ dài liên kết giữa ion và phân tử tương ứng.

*** Phân tử 2 nguyên tử có hạt nhân khác nhau**

A là nguyên tố dương điện hơn, do các nguyên tử tương tác không giống nhau nên sự sai lệch về năng lượng giữa các orbital s và p tăng lên.

Nguyên tử nào có độ âm điện lớn hơn trong giản đồ AO của nguyên tử đó thì có mức năng lượng thấp hơn.



Hình. Giản đồ các mức năng lượng của các nguyên tử khác nhau

Ví dụ 2.12. Theo quan điểm thuyết MO-LCAO hãy viết cấu hình electron của phân tử và vẽ giản đồ các mức năng lượng của các phân tử : CO ; CN ; OF .

*** Hai nguyên tử thuộc hai chu kỳ khác nhau (Phân tử 2 nguyên tử có hạt nhân khác nhau)**

Nguyên tử nào có độ âm điện lớn hơn trong giản đồ thì có mức năng lượng thấp hơn.

Sự tổ hợp và xen phủ giữa các orbital tạo ra orbital phân tử sigma hoặc pi tùy thuộc vào năng lượng AO và độ âm điện của các nguyên tử trong phân tử.

Ví dụ 2.13. Vẽ giản đồ MO- LCAO của phân tử axit flohidric (HF); BeH_2

3.6.4. Sự phân bố electron trên các MO

Các electron được xếp vào tuần tự theo các mức năng lượng của các MO từ thấp đến cao.

3.6.5. Thành công của phương pháp MO-LCAO

Thuyết MO-LCAO thành công trong việc giải thích một số tính chất của phân tử:

- **Từ tính**

Chất thuận từ khi phân tử có electron độc thân, do đó bị nam châm hút. Chất nghịch từ khi phân tử không có electron độc thân.

- **Màu sắc**

Các electron phân bố trên các MO khi bị kích thích có thể hấp thụ các tia vùng quang phổ ánh sáng thấy được để chuyển sang orbital có mức năng lượng cao hơn. Sự hấp phụ có chọn lọc làm cho các chất có màu sắc khác nhau.

- **Bậc liên kết**

Dựa vào tổng số electron phân bố trên các mức MO liên kết và MO phản liên kết tính được bậc liên kết giữa hai nguyên tử trong phân tử. Bậc liên kết càng lớn thì độ dài liên kết càng ngắn.

$$p = \frac{n - n^*}{2} \quad (2.3)$$

n là số electron có trên mức MO liên kết

n^* là số electron có trên mức MO phản liên kết

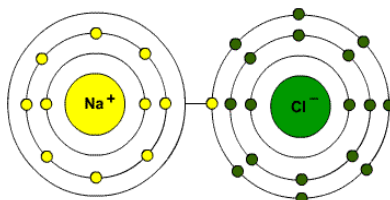
4. Liên kết ion

Liên kết ion được thực hiện do lực hút tĩnh điện giữa các ion đơn nguyên tử hoặc đa nguyên tử.

4.1. Đặc điểm

- Liên kết ion không có hướng
- Liên kết ion không có tính bão hoà

Do các đặc điểm trên hợp chất ion luôn luôn là một tập hợp vô hạn các ion trái dấu được xếp theo trật tự xác định gọi là tinh thể ion, vì vậy hợp chất ion luôn là trạng thái rắn. Công thức hợp chất ion chỉ phản ánh tỉ số ion âm và ion dương, không phải là công thức phân tử.



Hình. Liên kết ion

4.2. Tính chất

Hợp chất ion ở trạng thái rắn có độ cứng trung bình, giòn
Không dẫn điện khi ở trạng thái rắn, ở trạng thái lỏng dẫn điện và nhiệt tốt
Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi tương đối cao.

4.3. Năng lượng mạng lưới tinh thể ion

Năng lượng mạng lưới tinh thể ion là đại lượng có liên quan đến độ bền của liên kết ion, là năng lượng của quá trình tạo thành 1 mol hợp chất ion dạng tinh thể rắn từ các đơn chất dạng khí. Năng lượng mạng tinh thể càng lớn nhiệt độ nóng chảy càng cao. Năng lượng mạng tinh thể phụ thuộc vào độ lớn và điện tích ion: ion có điện tích lớn thì năng lượng mạng tinh thể lớn.

4.3.1. Công thức Born – Landé

Để tính năng lượng mạng lưới tinh thể ion lần đầu tiên Born đề nghị công thức:

$$U = -\frac{NMe^2Z^+Z^-}{r} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (2.4)$$

N : số Avogadro

n : hệ số đầy Born

r : khoảng cách giữa hai ion (cm)

U : năng lượng mạng lưới ion (erg)

M : hằng số Madelung

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

Z^+ : điện tích ion dương

Z^- : điện tích ion âm

4.3.2. Công thức Kapustinski

Kapustinski đã biến đổi công thức 3.4 thành công thức gần đúng để thuận tiện hơn trong tính toán năng lượng mạng lưới của những tinh thể ion có 8 electron lớp ngoài cùng

$$U = -256,1 \frac{z^+ z^-}{r^+ + r^-} \Sigma \nu \quad (2.5)$$

z^+ ; z^- : điện tích ion

r^+ ; r^- : bán kính ion dương và ion âm (Å)

U : năng lượng mạng lưới ion ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)

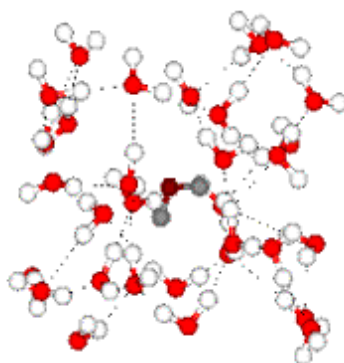
$\Sigma \nu$: tổng số các cation và anion trong công thức phân tử của hợp chất ion

5. Liên kết hidro

5.1. Khái niệm

Liên kết hidro là liên kết được hình thành do khả năng nguyên tử hidro kết hợp với nguyên tử của nguyên tố độ âm điện mạnh tạo thành liên kết hóa học với nguyên tử tương tự khác. Liên kết hidro có thể giải thích bằng tác dụng của lực tĩnh điện. Liên kết hidro thể hiện mạnh hơn cả là ở các hợp chất của flo và oxi, yếu hơn là ở các hợp chất của nitơ và yếu hơn nữa là ở các hợp chất của clo và lưu huỳnh.

Năng lượng liên kết hidro nhỏ hơn nhiều so với liên kết cộng hóa trị thông thường (150–400 kJ/mol). Trong hợp chất của flo năng lượng liên kết hidro khoảng 40 kJ.



Hình. Liên kết hidro

5.2. Ảnh hưởng của liên kết hidro

Liên kết hidro gây ra hiện tượng liên hợp phân tử nên ảnh hưởng nhiều đến tính chất vật lý và tính chất hóa học của các chất.

Liên kết hidro liên phân tử làm tăng nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của chất, làm giảm độ điện li của axit. Liên kết hidro liên phân tử có ảnh hưởng đến sự hòa tan lẫn nhau giữa các chất lỏng nếu chất tan tạo được liên kết hidro với dung môi nước thì tan tốt trong dung môi đó.

Liên kết hidro nội phân tử có tác dụng thu gọn phân tử lại nên làm giảm nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của hóa chất, có thể ảnh hưởng đến tính axit của hóa chất. Liên kết hidro nội phân tử làm giảm số nguyên tử H có thể tạo liên kết hidro dùng để tạo liên kết hidro với dung môi nên làm giảm độ hòa tan của hóa chất trong dung môi, có thể làm thay đổi độ bền của cấu trạng hóa chất. Liên kết hidro là nguyên nhân của một số đặc tính quan trọng của nước, gây ra sự biến đổi bất thường khối lượng riêng của nước (1g.mL^{-1} ở 4°C), quyết định phần lớn tính chất của các chất quan trọng về mặt sinh học như protein và các axit nucleic.

Ví dụ 2.14. Cho các chất : metanol; etanol; axit fomic; etyl clorua. Cho biết giữa các tiểu phân trên có tạo được liên kết hidro liên phân tử không?

BÀI TẬP

- 2.1. Áp dụng qui tắc bát bộ viết công thức Lewis cho các phân tử sau: $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$; N_2 ; H_2O_2 ; CH_3CN ; $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$; C_4H_6 ; C_6H_6 ; $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$
- 2.2. Dùng thuyết VB giải thích liên kết trong hợp chất: H_2O ; NH_3 ; H_2S ; HCl ; PCl_3 ; PCl_5 ; CH_4 ; PH_3 ; SF_4 ; ClF_3 ; PF_5 .
- 2.3. Giải thích các trường hợp nguyên tố có nhiều hóa trị : Mn, Fe.
- 2.4. Giải thích liên kết trong phân tử HNO_3 ; H_2SO_4 ; H_3PO_4 và NH_4^+ .
- 2.5. Xác định phần trăm đặc tính ion và điện tích mà nguyên tử mang trong các phân tử sau: HCl và HI . (Cho $\mu_{\text{HCl}} = 1,08\text{D}$ $\mu_{\text{HI}} = 0,44\text{D}$ độ dài $\text{H-Cl} = 0,127\text{ nm}$; độ dài $\text{H-I} = 0,161\text{ nm}$).
- 2.6. Giải thích vì sao góc tạo bởi hai liên kết N – H trong phân tử NH_3 là 107° .
- 2.7. Vẽ giản đồ năng lượng, tính bậc liên kết và cho biết từ tính của CO^+ và CN^- .
- 2.8. Tính năng lượng mạng lưới tinh thể ion của CsI , biết khoảng cách giữa hai ion là 395 pm ; hằng số Madelung $M = 1,76$; hệ số đầy Born $n = 12$; điện tích electron là $e = 4,8 \cdot 10^{-10}\text{ esu}$.
- 2.9. Tính năng lượng mạng lưới tinh thể ion của NaCl , biết khoảng cách giữa hai ion là $2,81 \cdot 10^{-8}\text{ cm}$ hằng số Madelung $M = 1,748$; hệ số đầy Born $n = 9$; điện tích electron $e = 4,8 \cdot 10^{-10}\text{ esu}$.
- 2.10. Dùng công thức Kapustinski tính năng lượng mạng lưới của LiF và NaCl biết bán kính các ion như sau : Li^+ là $0,6\text{ \AA}$; F^- là $1,36\text{ \AA}$, Na^+ là $1,02\text{ \AA}$; Cl^- là $1,81\text{ \AA}$.
- 2.11. Liên kết hidro là gì ? Trong các chất sau đây chất nào tạo được liên kết hidro liên phân tử: H_2S ; C_6H_6 ; CH_3OH ; CH_3COOH ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$; NH_3 ; HF , CH_3OCH_3 ; CH_4 ; F^- ; HCOOH ; Na^+ .
- 2.12. Giải thích vì sao H_2S có khối lượng phân tử cao hơn nước nhưng lại có nhiệt độ sôi thấp hơn nước (-61°C).
- 2.13. Chất nào sau đây tạo được liên kết hidro nội phân tử : o-nitrophenol; meta-nitrophenol; para-nitrophenol?
- 2.14. Cho biết cấu hình phân tử CO_2 (k) và phân tử SO_2 (k). Biết CO_2 có góc hóa trị bằng 180° và SO_2 có góc hóa trị bằng $119,5^\circ$.
- 2.15. Cho biết điều kiện để liên kết cộng hóa trị bền theo quan điểm của thuyết liên kết hóa trị.
- 2.16. Tại sao thuyết VB còn được gọi là thuyết cặp electron định chỗ. Nội dung nào của thuyết VB cho biết phân tử có thành phần không đổi.
- 2.17. Cộng hóa trị là gì? Yếu tố nào quyết định độ cộng hóa trị cực đại của nguyên tố?
- 2.18. Trình bày nội dung thuyết lai hóa. Thuyết lai hóa giải quyết vấn đề gì của phân tử.
- 2.19. Cho biết trạng thái lai hóa của nguyên tử trung tâm và cấu hình phân tử của các phân tử sau: ClF_3 , SF_4 , PH_3 , AlF_3 , SO_2
- 2.20. Hãy viết các vectơ momen lưỡng cực của các liên kết trong các phân tử: ClF_3 , SF_4 , PH_3 , AlF_4^- , SO_2 , H_2O .
- 2.21. Hãy mô tả hệ liên kết π không định chỗ trong các ion CO_3^- và SO_4^{2-} .

CHƯƠNG 3 : TRẠNG THÁI TẬP HỢP CÁC CHẤT

Mối quan hệ giữa thế năng và động năng của các phân tử trong chất tạo nên trạng thái tập hợp chất. Có ba trạng thái chính là rắn, lỏng và khí.

Ở chất rắn thế năng trung bình của các phân tử lớn hơn động năng trung bình của chúng, các phân tử chiếm các vị trí xác định so với nhau và chỉ dao động ở gần vị trí đó.

Chất khí thì có mối quan hệ ngược lại nên các phân tử khí luôn chuyển động hỗn độn, chiếm toàn bộ thể tích chứa chất khí.

Trong chất lỏng động năng và thế năng của các phân tử gần như nhau, chất lỏng linh động nhưng có thể tích xác định ở nhiệt độ xác định.

Ngoài ra khoa học xác nhận có nhiều trạng thái đặc biệt khác của vật chất tồn tại ở điều kiện không bình thường.

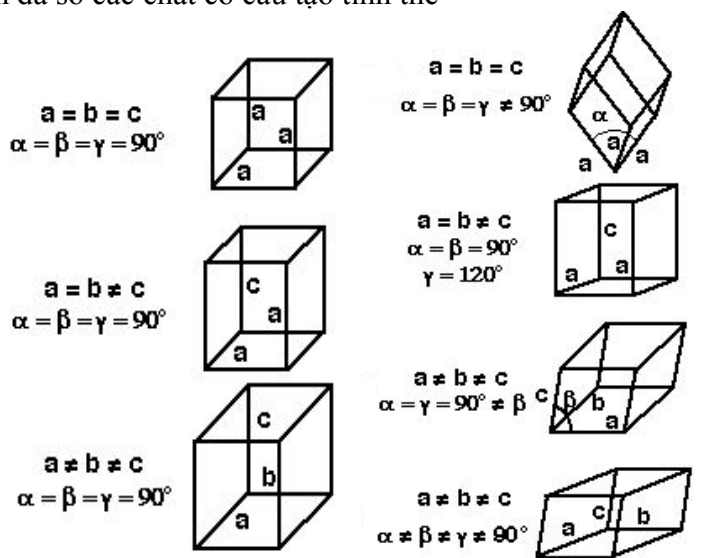
Trạng thái plasma: ở nhiệt độ cao hàng nghìn hoặc hàng triệu độ chất chuyển sang trạng thái khí bị ion hóa gồm hỗn hợp của các nguyên tử, ion dương, electron và hạt nhân.

Trạng thái neutron: ở áp suất cao hàng chục nghìn đến hàng triệu atm, chất chuyển sang trạng thái các electron trong nguyên tử kết hợp với proton của hạt nhân tạo thành các neutron.

1. Chất rắn

1.1. Trạng thái tinh thể của chất

Ở trạng thái rắn đa số các chất có cấu tạo tinh thể



Hình. Các loại hệ tinh thể

Căn cứ vào yếu tố đối xứng (tâm, mặt, trục đối xứng) người ta phân các tinh thể thành 7 hệ

- 1) Hệ tam tà: hệ không có trục và mặt phẳng đối xứng nhưng có thể có tâm đối xứng.
- 2) Hệ đơn tà: hệ chỉ có một trong hai hoặc cả hai yếu tố đối xứng là một trục đối xứng bậc hai, một mặt phẳng đối xứng.
- 3) Hệ trực thoi: hệ có vài yếu tố đối xứng như 3 trục đối xứng bậc hai hoặc cả trục đối xứng bậc hai lẫn mặt phẳng đối xứng.
- 4) Hệ tam phương (hệ mặt thoi) là hệ có ít nhất một trục đối xứng bậc ba.
- 5) Hệ tứ phương: hệ có ít nhất một trục đối xứng bậc 4.
- 6) Hệ lục phương: hệ có ít nhất một trục đối xứng bậc 6.
- 7) Hệ lập phương: hệ có 4 trục đối xứng bậc ba.

Đặc tính của chất kết tinh không chỉ giới hạn ở hình dạng tinh thể, một số tính chất vật lý của tinh thể không phải luôn giống nhau theo các hướng khác nhau ở bên trong tinh thể - Tính dị hướng. Điều kiện kết tinh có ảnh hưởng rất lớn đến hình dạng tinh thể.

1.2. Các kiểu mạng tinh thể

Mạng phân tử: các tiểu phân cấu trúc là phân tử (khí trơ là nguyên tử, I_2 , H_2O)

Mạng nguyên tử (mạng cộng hóa trị) các tiểu phân cấu trúc là nguyên tử (kim cương)

Mạng ion: tạo thành từ những ion ngược dấu ($NaCl$, KBr , PbS , $MgO...$)

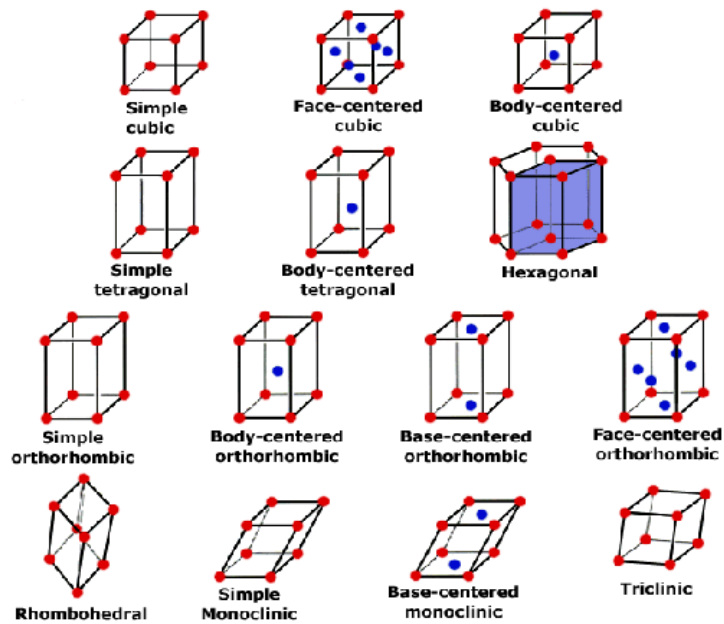
Mạng kim loại có các ion dương ở nút mạng:

Mạng lập phương tâm diện : Cu, Al, Ni, Au, Ag ...

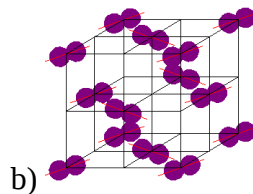
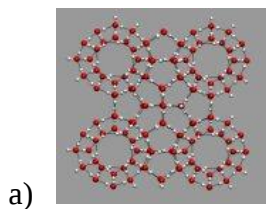
Mạng lập phương tâm khối : Fe, V, Nb, Cr ...

Mạng lục phương : Mg, Cd, Ti, Zn ...

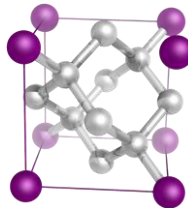
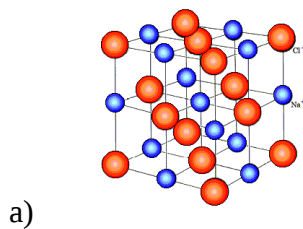
Ví dụ 3.1. Cho các chất CsF; HCl; CCl₄; I₂ Na₂SO₄; K₃[Fe(CN)₆]. Những chất trên đây khi làm lạnh sẽ kết tinh ở dạng tinh thể ion hay tinh thể phân tử? Tại sao?



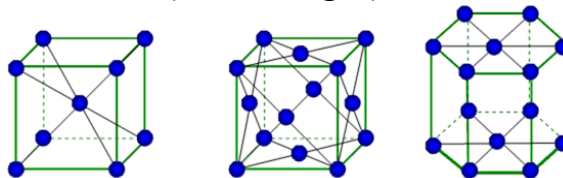
Hình. Mạng tinh thể Bravais



Hình. Mạng tinh thể phân tử : a) nước đá b) I₂



Hình. Cấu trúc tinh thể : a) kim cương b) muối ăn



Fe, V, Nb, Cr

Al, Ni, Ag, Cu, Au

Ti, Zn, Mg, Cd

Hình. Mạng tinh thể kim loại

1.3. Mạng lưới tinh thể

Các tiểu phân trong tinh thể được xem là những điểm vật chất thì hệ thống điểm đặt các tiểu phân tạo thành mạng lưới tinh thể. Các điểm đặt gọi là nút mạng. Những nút trên cùng một đường thẳng gọi là hàng. Mặt phẳng được xác định bởi ba nút không thẳng hàng gọi là mặt mạng. Hình bình hành có cạnh là những hàng song song gọi là mắt mạng. Hình hộp có đỉnh là các nút mạng gọi là ô mạng. Ô mạng chỉ có nút ở đỉnh gọi là ô mạng đơn giản. Ô mạng có các nút ở mặt hoặc tâm gọi là ô mạng phức tạp.

Khối lượng riêng của một chất tùy thuộc vào kích thước các ô mạng cơ sở, số lượng và khối lượng của các tiểu phân nằm trong một ô mạng, ô mặt tâm có độ đặc chắc nhất.

Số tiểu phân thuộc về một số ô mạng có giá trị như sau:

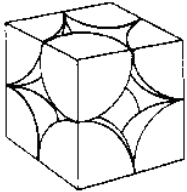
$$\text{Ô đơn giản: } n = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) = 1$$

$$\text{Ô tâm khối: } n = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + 1 \times 1 = 2$$

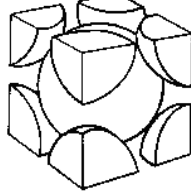
$$\text{Ô tâm diện: } n = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + \left(\frac{1}{2} \times 6\right) = 4$$

$$\text{Ô đáy tâm: } n = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + \left(\frac{1}{2} \times 2\right) = 2$$

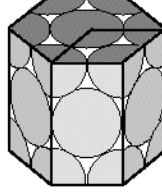
a) Ô mạng đơn giản



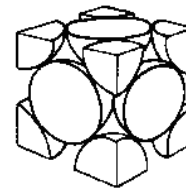
b) Ô tâm khối



c) Ô tâm diện



d) Ô đáy tâm



Hình. Các dạng ô mạng

Ví dụ 3.2. Từ nhiệt độ phòng đến 1185K, sắt tồn tại dạng Fe_α với cấu trúc lập phương tâm khối; từ 1185K đến 1667K, sắt tồn tại dạng Fe_γ với cấu trúc tâm mặt. Ở 293K, sắt có khối lượng riêng là $7,874 \text{ g/cm}^3$

a) Tính bán kính nguyên tử của Fe.

b) Tính khối lượng riêng của sắt ở 1250K (bỏ qua sự giãn nở do nhiệt).

1.4. Trạng thái vô định hình của chất

Sự khác nhau giữa chất rắn tinh thể và chất rắn vô định hình thể hiện trong mối quan hệ của chúng đối với sự đun nóng. Các chất rắn tinh thể nóng chảy ở một nhiệt độ xác định. Các chất rắn vô định hình không có nhiệt độ nóng chảy xác định.

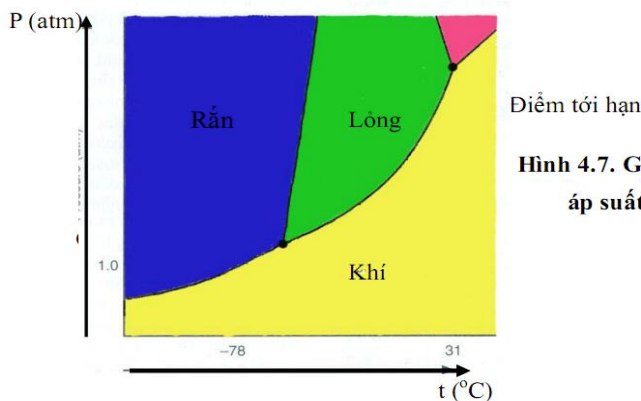
1.5. Hiện tượng đồng hình và tính đa hình

Tính đa hình của một chất là khi chất đó do điều kiện kết tinh cho nhiều loại tinh thể có hình dạng khác nhau. (C có các dạng thù hình: kim cương, graphit, cacbon vô định hình).

Tính đồng hình: các chất được gọi là chất đồng hình khi chúng kết tinh cho cùng một loại tinh thể giống nhau cả về hình dạng và kích thước (CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 , MnCO_3 , ZnCO_3 khi kết tinh cho ra cùng một loại tinh thể tam tà).

2. Chất lỏng

Chất lỏng là trạng thái trung gian giữa trạng thái rắn và trạng thái tinh thể.



Điểm tới hạn

Hình 4.7. Giản đồ trạng thái của CO_2 trong miền áp suất không cao

Tính linh động làm cho chất lỏng dễ thay đổi hình dạng, ngoài ra chất lỏng biến đổi theo nhiệt độ: Ở nhiệt độ thấp không cao hơn nhiều so với nhiệt độ nóng chảy của chất lỏng, trật tự sắp xếp lớn, khi tăng nhiệt độ trật tự sắp xếp giảm và càng gần với chất khí, khi đạt tới nhiệt độ tới hạn sự khác nhau giữa chất lỏng và chất khí biến mất.

2.1. Sức căng bề mặt

Chất lỏng có thể tích riêng xác định nhưng không có hình dạng xác định mà có hình dạng của bình chứa. Chất lỏng khó nén ép, bề mặt chất lỏng luôn có khuynh hướng thu nhỏ đến mức tối thiểu do các phân tử ở bề mặt bị hút mạnh vào trong, đó là nguyên nhân của sức căng bề mặt.

Sức căng bề mặt (σ) được đặc trưng bằng công tiêu tốn để làm tăng diện tích bề mặt 1cm^2 Sức căng bề mặt được tính bằng đơn vị dyn/cm^2 (hay erg/cm^2)

Bảng. Sức căng bề mặt của một số chất ở 20°C

n-hexan	18,4	Anilin	42,9	Etanol	22,03
Thủy ngân	513	Nước	72,58	Benzen	28,88

Sức căng bề mặt phụ thuộc vào bản chất các pha tiếp xúc, nhiệt độ và chất tan thêm vào. Chất lỏng có khuynh hướng tự nhiên làm giảm sức căng bề mặt bằng cách giảm diện tích bề mặt, đó là nguyên nhân làm chất lỏng dễ tạo thành những giọt khối cầu có đường kính khác nhau và các giọt dễ nhập lại thành giọt lớn hơn.

Tính mao dẫn là kết quả của sức căng bề mặt xuất hiện trên bề mặt tiếp xúc giữa chất lỏng và chất rắn. Nếu lực hút giữa các tiểu phân chất lỏng yếu hơn lực hút giữa các tiểu phân chất rắn và chất lỏng thì chất lỏng thấm ướt chất rắn, bề mặt lõm xuống. Nếu lực hút giữa các tiểu phân chất lỏng mạnh hơn lực hút giữa các tiểu phân chất rắn và chất lỏng thì chất lỏng thấm ướt chất rắn có bề mặt lồi lên.

2.2. Độ nhớt

Chất lỏng có đặc tính nhớt, tính này chống lại sự chảy của chất lỏng. Tính nhớt được đặc trưng bằng hệ số nhớt (η).

η là lực tác động trên đơn vị bề mặt (dyn/cm^2) chất lỏng để tạo nên sự sai biệt về vận tốc, η càng lớn chất lỏng có độ nhớt càng cao và khó chảy, có đơn vị là poazơ (Poiseuille).

$$\eta = \frac{\pi p r^4 t}{8 V \ell} \quad (3.1)$$

p là hiệu áp suất ở hai đầu ống mao dẫn

r và ℓ là bán kính và chiều dài ống mao dẫn

t là thời gian chảy V là thể tích chất lỏng chảy ra trong thời gian t

2.3. Áp suất của chất lỏng

Chất lỏng gây áp suất theo mọi phương lên đáy bình, thành bình và các vật trong lòng chất lỏng, áp suất chất lỏng tại một điểm bất kỳ trong lòng chất lỏng là giá trị áp lực trên một đơn vị diện tích đặt tại điểm đó.

Công thức tính áp suất chất lỏng: $P = d \cdot h$ (3.2)

d : Trọng lượng riêng của chất lỏng

h : độ cao tính từ điểm tính áp suất tới mặt thoáng chất lỏng (m)

Áp suất tuyệt đối

Áp suất tuyệt đối là tổng áp suất gây ra bởi cả khí quyển và cột chất lỏng tác dụng lên điểm trong lòng chất lỏng.

$$P_a = P_o + \gamma h \quad (3.3)$$

Ví dụ 3.3. Một bình đựng có thể tích 3,6L. Diện tích đáy bằng 1dm^2 , trong bình có chứa dầu và nước. Hãy tính áp suất lên đáy bình do khối chất lỏng trong bình gây ra trong các trường hợp sau:

a) Thể tích nước bằng thể tích dầu.

b) Khối lượng nước bằng khối lượng dầu (cho $d_{\text{nước}} = 1\text{g.cm}^{-3}$; $d_{\text{dầu}} = 0,8\text{g.cm}^{-3}$).

2.4. Tỷ khối của chất rắn, chất lỏng hay dung dịch (lỏng)

Tỷ khối của một chất rắn, chất lỏng hay của một dung dịch (lỏng) là giá trị so sánh khối lượng của chất rắn, chất lỏng hay dung dịch đó với nước (dạng lỏng). Tỷ khối cho biết chất đó nặng hay nhẹ hơn nước bao nhiêu lần. Tỷ khối tỷ số về khối lượng nên không có đơn vị. Khối lượng riêng là khối lượng của một vị thể tích.

3. Chất khí

3.1. Phương trình các định luật Boyle-Mariotte và Gay-Lussac

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} \quad (3.4)$$

Khí lý tưởng : Áp suất khí nhỏ, khoảng cách trung bình giữa các phân tử lớn hơn kích thước riêng của chúng và thực tế không có sự tương tác giữa các phân tử khí với nhau)

Ví dụ 3.4. Có một lượng khí metan ở 30°C , áp suất 760mmHg có thể tích là 3m^3 . Ở nhiệt độ $90,6^\circ\text{C}$, áp suất 570 mmHg thì thể tích lượng metan trên bằng bao nhiêu?

3.2. Phương trình Clapeyron-Mendeleev

$$PV = \frac{m}{M}RT \quad (3.5)$$

P : áp suất của khí V : thể tích của khí
M : khối lượng mol của khí T : nhiệt độ tuyệt đối (K)
m : khối lượng của chất R : hằng số khí phổ dụng

Bảng. Hằng số khí phổ dụng R

P	V	R	Đơn vị của R
N/m ² (hoặc pa)	m ³	8,3144	J/mol.K
Atm	L	22,4/273	L.atm/mol.K
mmHg	mL	62359	mL.mmHg/mol.K

Ví dụ 3.5. Tính số mol của các chất trong các trường hợp sau đây :

- 492,8mL khí CO₂ đo ở 27,3°C; áp suất 1atm
- 168cm³ hơi nước đo ở 136,5°C; áp suất 836mmHg
- 0,5376m³ khí metan (54,6°C; áp suất 68,4cmHg)

Ví dụ 3.6. Hãy tính khối lượng riêng của khí hidro trong các trường hợp sau:

- Ở điều kiện tiêu chuẩn
- Ở 27,3°C áp suất 1,4atm.

3.3. Phương trình trạng thái khí thực - Phương trình Van der Waals (1879)

Trong một số trường hợp thực tế việc dùng phương trình trạng thái khí lý tưởng không chính xác, khi đó phương trình trạng thái khí thực giúp tính toán các giá trị phù hợp với thực tế hơn bằng việc dùng các hằng số a và b.

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (3.6)$$

a và b là hằng số đối với mỗi khí nhất định

Khí	a (atm.L ² /mol)	b (L/mol)
H ₂	0,24444	0,0266
N ₂	1,39	0,0391
H ₂ O	5,464	0,0304
CO ₂	3,592	0,0426

Bảng. Hằng số a, b đối với một số chất khí

Ví dụ 3.7. Tính áp suất của 1mol khí CO₂ đo ở 0°C; chứa trong bình 1L (xem CO₂ là khí thực).

3.4. Áp suất của chất khí (Định luật Dalton)

Áp suất riêng phần của các chất khí: Áp suất riêng phần của các chất khí được tính theo tỉ lệ pha trộn của chúng.

$$P_i = \frac{P_o V_o}{V} \quad (3.7)$$

Áp suất chung của hỗn hợp khí: Áp suất của hỗn hợp khí không tương tác hóa học với nhau bằng tổng các áp suất riêng phần của các chất khí tạo nên hỗn hợp.

$$P = \sum P_i \quad (3.8)$$

Ví dụ 3.8. Trộn 2L khí oxi với 3L khí nitơ có cùng áp suất 1atm thu được 5L hỗn hợp.

- Tính áp suất riêng phần của oxi và của nitơ
- Tính áp suất chung của hỗn hợp thu được.

Công thức tính áp suất riêng phần và áp suất chung của hỗn hợp có nhiều ứng dụng trong đời sống trong đó có thể kể đến việc tính toán **áp suất khí thu được bằng cách đẩy nước**. Khí không thu

được ở dạng đơn chất mà là hỗn hợp gồm có khí và hơi nước bão hòa, do đó **áp suất chung của hỗn hợp khí bằng tổng áp suất của khí thu được với áp suất hơi nước bão hòa.**

Ví dụ 3.9. Cho kẽm tác dụng với dung dịch HCl và thu khí hidro bằng cách đẩy nước. Thể tích khí H₂ thu được là 152mL với áp suất là 758mmHg, ở 25°C (Cho biết áp suất hơi nước bão hòa là 23,76mmHg). Tính khối lượng khí hidro thu được.

Bảng. Áp suất hơi nước bão hòa ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ (°C)	Áp suất hơi nước bão hòa		Nhiệt độ (°C)	Áp suất hơi nước bão hòa	
	KPa	MmHg		kPa	mmHg
0	0,61	4,6	50	12,3	92,5
10	1,23	9,2	60	19,9	149
20	2,34	17,5	70	31,2	234
30	4,24	31,8	80	47,4	355
40	7,37	55,3	100	101,3	760

3.5. Định luật Avogadro

Khái niệm về tỉ khối hơi Trong cùng điều kiện về nhiệt độ và áp suất các chất khí có tỉ lệ không đổi về phân tử khối hoặc tỉ khối lượng của chúng.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} = d \quad (3.9)$$

d: tỉ khối hơi

m₁; m₂: khối lượng của các chất khí (hoặc hơi)

M₁; M₂: phân tử khối của các chất khí (hoặc hơi)

Ngược lại có thể tính M₁ hoặc M₂ từ của chúng.

Đối với hỗn hợp nhiều chất khí tỉ khối hơi của hỗn hợp chất khí so với khí khác được tính theo khối lượng phân tử trung bình của hỗn hợp

$$\overline{M} = \frac{M_1x + M_2y + \dots}{x + y + \dots} \quad (3.10)$$

Công thức tính tỉ khối hơi của hỗn hợp cũng tương tự như tính tỉ khối hơi của một hợp chất hoặc một đơn chất.

$$d = \frac{\overline{M}}{M_A} \quad (3.11)$$

M₁, M₂: phân tử khối của mỗi khí

x, y, : số mol (hoặc thể tích; hoặc thành phần phần trăm về thể tích) tương ứng của mỗi khí

Khi nói tỉ khối hơi của A so với B thì A, B có thể không phải là dạng khí ở điều kiện thường (25°C, 1atm) mà có thể là dạng lỏng hay dạng rắn, tuy nhiên ta lấy dạng hơi (khí) của nó để so sánh khối lượng với nhau.

Ví dụ 3.10. Tính tỉ khối hơi của các chất hoặc hỗn hợp trong các trường hợp sau:

- Khí nitơ so với không khí
- Khí axetilen so với không khí
- Hơi nước so với khí heli
- Khí cacbonic so với hidro
- Hỗn hợp gồm axetylen và hidro theo tỉ lệ về số mol là 2: 1 ; so với không khí

❖❖❖

BÀI TẬP

- MgO và NaF cùng kiểu cấu trúc tinh thể. MgO có độ cứng lớn hơn NaF, nhiệt độ nóng chảy MgO là 2830°C của NaF là 992°C. Hãy giải thích nguyên nhân sự khác nhau đó.
- Khi làm lạnh CO₂ kết tinh ở mạng tinh thể gì ? Trong mạng tinh thể CO₂ có những loại liên kết nào ? Giải thích tại sao CO₂ có nhiệt độ thăng hoa rất thấp (t_{th} = -78,5°C)
- Si và Ge đều có cấu trúc mạng lưới kiểu kim cương,
 - Giải thích tại sao kim cương là chất cách điện còn Si và Ge là chất bán dẫn ?

- b) Nhiệt độ nóng chảy của kim cương hay của Si và Ge cao hơn ? Tại sao ?
- 3.4. Đồng có ô mạng cơ sở là ô mạng lập phương mặt tâm với cấu trúc sắp xếp đặc khít, nguyên tử đồng có bán kính 0,128nm. Tính khối lượng riêng của đồng.
 - 3.5. Tính khối lượng riêng của Na, biết bán kính nguyên tử Na là 0,189 nm và Na có cấu trúc tinh thể lập phương tâm khối.
 - 3.6. Sắt (II) oxit có cấu trúc mạng tinh thể lập phương tâm diện giống NaCl với thông số mạng $a = 0,432\text{nm}$. Hãy tính khối lượng riêng của tinh thể FeO.
 - 3.7. MgO có cùng kiểu cấu trúc với NaCl, bán kính của Mg^{2+} là 0,065 nm và của O^{2-} là 0,145nm. Tính thể tích ô mạng cơ sở và khối lượng riêng của MgO.
 - 3.8. Tính áp suất của 4,4g khí cacbonic chứa trong bình có dung tích là 3L ở nhiệt độ 25°C với giả thiết khí cacbonic là khí thực (xem số liệu a và b ở bảng).
 - 3.9. Một hỗn hợp khí có thể tích 0,5L gồm hidro và axetilen. Tỉ khối hơi của hỗn hợp so với hidro là 8,2. Tính thành phần phần trăm về thể tích của hỗn hợp trên.
 - 3.10. Hỗn hợp khí gồm có NO và NO_2 (đo ở điều kiện tiêu chuẩn) có tỉ khối hơi so với hidro là 16,6. Tỉ lệ về thể tích của NO và NO_2 là bao nhiêu?
 - 3.11. Hòa tan 12,27g hợp kim kẽm và magie trong axit sunfuric (H_2SO_4) thu được 5,1677L khí hidro (đo ở nhiệt độ 26°C và áp suất 920mmHg). Xác định thành phần phần trăm về khối lượng của hợp kim trên.
 - 3.12. Hóa hơi 1,167g chất hữu cơ (A) ở 87°C thu được 600mL khí đo ở áp suất 0,736atm. Xác định khối lượng phân tử của (A).
 - 3.13. Tính khối lượng phân tử của chất khí (X) nặng 2g biết rằng 800mL (X) ở nhiệt độ 17°C có áp suất là 780mmHg.
 - 3.14. Xác định thể tích của 320g hơi lưu huỳnh (S) ở áp suất 4,1 atm và nhiệt độ 27°C .
 - 3.15. Xác định nhiệt độ của cacbon oxit biết rằng 1L khí ở 1atm nặng 1g.
 - 3.16. Tính khối lượng pentan chứa trong bình có thể tích là 50L thì có áp suất là 16,4atm và nhiệt độ là 87°C .
 - 3.17. Bình có thể tích là 8L có chứa 5 mol khí metan ở nhiệt độ 40°C . Tính áp suất do khí tạo nên trong bình.
 - 3.18. Một loại đá tự nhiên có CaCO_3 chiếm 60% ; MgCO_3 chiếm 16,8% và SiO_2 chiếm 23,2% về khối lượng. Muốn thu được 11,2L khí CO_2 (đo ở nhiệt độ 0°C , áp suất là 0,8atm) phải cho bao nhiêu gam đá nói trên vào dung dịch axit clohydric (HCl) lấy dư?
 - 3.19. Trộn 6mL khí CO_2 áp suất 960mmHg; 10mL khí N_2 áp suất 906mmHg; 15mL khí O_2 áp suất 1080mmHg và 34mL khí H_2 áp suất 630mmHg. Sau khi trộn thu được 65mL hỗn hợp. Tính áp suất riêng phần của từng khí và áp suất chung của hỗn hợp.
 - 3.20. Trộn $0,04\text{m}^3$ khí N_2 áp suất 96kPa với $0,02\text{m}^3$ khí O_2 . Sau khi trộn thu được $0,06\text{m}^3$ hỗn hợp có áp suất toàn phần là 97,6kPa. Tính áp suất của khí O_2 trước khi trộn.
 - 3.21. Trộn 30L khí metan, 40L khí hidro, 10L khí CO ở cùng nhiệt độ. Sau khi trộn thể tích hỗn hợp thu được là 75,3L. Áp suất ban đầu tương ứng của các khí lần lượt là 90kPa; 84kPa; 108,8kPa. Tính áp suất riêng phần và áp suất chung của hỗn hợp sau khi trộn.
 - 3.22. Trộn 2L khí C_2H_2 có áp suất 70mmHg với 3L khí O_2 có áp suất 80mmHg ở nhiệt độ là 27°C thu được 5L hỗn hợp.
 - a) Tính khối lượng và áp suất chung của hỗn hợp.
 - b) Tính khối lượng riêng của hỗn hợp.
 - 3.23. Trong bình kín dung tích $0,6\text{m}^3$ ở nhiệt độ 0°C chứa hỗn hợp gồm 0,2kg khí CO_2 ; 0,4kg khí O_2 và 0,15kg khí CH_4 .
 - a) Tính áp suất riêng phần của mỗi khí.
 - b) Tính áp suất chung của hỗn hợp.
 - c) Tính thành phần phần trăm của hỗn hợp theo thể tích.
 - 3.24. Trộn vào bình kín một hỗn hợp gồm khí hidro và khí nitơ theo tỉ lệ 3 : 1 về số mol. Áp suất chung của hỗn hợp là 2atm. Sau khi đun nóng với xúc tác phù hợp để phản ứng xảy ra, hiệu suất phản ứng là 75%, đưa bình về điều kiện ban đầu.
 - a) Tính thành phần phần trăm về thể tích của hỗn hợp thu được sau phản ứng.
 - b) Xác định áp suất chung của hỗn hợp sau phản ứng.

Chương 4 : Nhiệt động lực học

Phần 1 : NHIỆT HÓA HỌC

1. Sự chuyển hóa năng lượng trong phản ứng hóa học

Các phản ứng xảy ra kèm theo sự thoát ra hay hấp thụ năng lượng, thông thường năng lượng thoát ra hay hấp thụ vào dưới dạng nhiệt gọi là hiệu ứng nhiệt của phản ứng.

Một số phản ứng có sự thoát ra hay hấp thụ năng lượng bức xạ, những quá trình đó gọi là sự phát huỳnh quang.

2. Nhiệt hóa học

Phương trình nhiệt hóa học là phản ứng có ghi hiệu ứng nhiệt.

Giá trị của hiệu ứng nhiệt phụ thuộc vào bản chất của tác chất và sản phẩm phản ứng.

3. Các phép tính nhiệt hóa học

3.1. Định luật Hess (1840)

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của chất, không phụ thuộc vào các giai đoạn trung gian của quá trình.

$$\Delta H = \sum \Delta H_i \quad (4.1)$$

Ví dụ 4.1. $C(r) + \frac{1}{2} O_2(k) \rightarrow CO(k) \quad \Delta H_1 = -110,525 \text{ kJ}$

$CO(k) + \frac{1}{2} O_2(k) \rightarrow CO_2(k) \quad \Delta H_2 = -282,984 \text{ kJ}$

Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng : $C(r) + O_2(k) \rightarrow CO_2(k)$

◆ Hệ quả của định luật Hess:

• Nhiệt tạo thành (sinh nhiệt)

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

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng đẳng áp hoặc đẳng tích bằng tổng nhiệt tạo thành (sinh nhiệt) của sản phẩm trừ tổng nhiệt tạo thành của tác chất.

$$\Delta H = \sum \Delta H_{tt} (\text{sản phẩm}) - \sum \Delta H_{tt} (\text{tác chất}) \quad (4.2)$$

Ví dụ 4.2. Hãy tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng : $CaCO_3(r) \rightarrow CaO(r) + CO_2(k)$

Cho biết :	$CaCO_3(r)$	$CaO(r)$	$CO_2(k)$
$\Delta H_{298,tt}^\circ (\text{kJ/mol})$	-1206,9	-635,6	-393,5

• Nhiệt đốt cháy (thiêu nhiệt)

Nhiệt đốt cháy là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy 1mol chất bằng oxi ở áp suất không đổi. Sản phẩm cháy của các nguyên tố C, H, N, S, Cl được chấp nhận tương ứng là $CO_2(k)$; $H_2O(l)$; $N_2(k)$; $SO_2(k)$; $HCl(k)$.

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học bằng tổng nhiệt đốt cháy của tác chất trừ tổng nhiệt đốt cháy của sản phẩm.

$$\Delta H = \sum \Delta H_{dc} (\text{tác chất}) - \sum \Delta H_{dc} (\text{sản phẩm}) \quad (4.3)$$

Ví dụ 4.3. Tính hiệu ứng nhiệt phản ứng: $CH_3COOH(l) + C_2H_5OH(l) \rightarrow CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(l)$

Cho biết :	$CH_3COOH(l)$	$C_2H_5OH(l)$	$CH_3COOC_2H_5(l)$	$H_2O(l)$
$\Delta H_{298,dc}^\circ (\text{kJ/mol})$	-871,69	-1366,61	-2284,05	0,0

• Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học bằng tổng năng lượng liên kết của tác chất trừ tổng năng lượng liên kết của sản phẩm.

$$\Delta H = \sum E (\text{tác chất}) - \sum E (\text{sản phẩm}) \quad (4.4)$$

Ví dụ 4.4. Xác định năng lượng liên kết trung bình của liên kết O–H trong phân tử H_2O cho biết $E_{H-H} = 435,9 \text{ kJ}$, $E_{O=O} = 498 \text{ kJ}$; khi đốt cháy 2mol H_2 tỏa ra 483,68 kJ.

3.2. Định luật Lavoisier – Laplace

Nhiệt tạo thành và nhiệt phân hủy của một hợp chất bằng nhau về giá trị nhưng trái dấu.

3.3. Chu trình Born – Haber

Áp dụng định luật Hess và các hệ quả có thể tính toán được các giá trị nhiệt động chuẩn của một chất như năng lượng liên kết, năng lượng mạng lưới tinh thể.

Ví dụ 4.5. Dựa vào các số liệu sau hãy tính năng lượng mạng lưới của NaCl

Năng lượng thăng hoa của Na : +26 kcal/mol

Năng lượng hình thành NaCl : - 96 kcal/mol

Năng lượng phân li của Cl₂ : 58 kcal/mol

Ái lực electron của clo là: E : -83,25 kcal

Năng lượng ion hóa thứ nhất của Na: 117,611 kcal/mol

4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu ứng nhiệt

4.1. Nhiệt dung mol đẳng áp

4.1.1. Nhiệt dung

Nhiệt dung của một chất là lượng nhiệt cần để nâng nhiệt độ của 1mol chất lên 1 độ

4.1.2. Nhiệt dung mol đẳng áp (C_p)

Nhiệt dung mol đẳng áp là nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của 1mol chất nguyên chất lên 1K trong điều kiện áp suất không đổi và trong khoảng nhiệt độ này không xảy ra sự chuyển pha.

$$\bar{C}_p = \frac{Q_p}{\Delta T} = \frac{Q_p}{T_2 - T_1} \quad (4.5)$$

4.2. Biểu thức của định luật Kirchoff

Từ giá trị hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn có thể tính được giá trị hiệu ứng nhiệt của quá trình ở các điều kiện nhiệt độ thay đổi khác.

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p^o dT \quad (4.6)$$

ΔC_p : biến thiên nhiệt dung mol đẳng áp

$$\Delta C_p = \sum C_p (\text{sản phẩm}) - \sum C_p (\text{tác chất}) \quad (4.7)$$

Ví dụ 4.6. Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng : $\text{CO(k)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{k}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{k})$

Ở 398K biết ΔH_{298}^o của phản ứng là - 67,64kcal

Cho giá trị nhiệt dung mol đẳng áp của các chất như sau (tính bằng cal/mol.K)

CO(k): 6,97 ; O₂(k): 7,05; CO₂(k): 8,96

❧❧❧ BÀI TẬP

4.1. Cho các phản ứng sau: $\text{A} \rightarrow \text{C} \Delta H_1$ $\text{C} \rightarrow \text{D} \Delta H_2$ $\text{B} \rightarrow \text{D} \Delta H_3$

a) Lập công thức tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng: $\text{B} \rightarrow \text{A}$

b) Lập công thức tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$

4.2. Cho các phản ứng : $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D} \Delta H_1$ $\text{E} + \text{F} \rightarrow \text{C} + \text{D} \Delta H_2$

Lập công thức tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng : $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{E} + \text{F}$

4.3. Tính hiệu ứng nhiệt của các phản ứng sau ở 298K

a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH (l)} + 3\text{O}_2(\text{k}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{k}) + 3\text{H}_2\text{O(k)}$

b) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{r}) + 6\text{O}_2(\text{k}) \rightarrow 6\text{CO}_2(\text{k}) + 6\text{H}_2\text{O(l)}$

c) $2\text{SO}_2(\text{k}) + \text{O}_2(\text{k}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{k})$

d) $\text{Mg(r)} + \text{CO}_2(\text{k}) \rightarrow \text{CO(k)} + \text{MgO(r)}$

Cho biết	H ₂ O (l)	CaCO ₃ (r)	CaO(r)	C ₆ H ₁₂ O ₆ (r)	CO ₂ (k)	H ₂ O (k)
	-68,3	-288,5	- 151,8	-304,6	-94,4	-57,8
Sinh nhiệt	CH ₃ CH ₂ OH (l)	SO ₂ (k)	SO ₃ (k)	CO (k)	MgO (r)	
(kcal/mol)	-66,37	-70,76	-94,4	-26,41	-143,84	

4.4. Khi đốt cháy than chì bằng oxi ở 25°C người ta thu được 33g khí CO₂ và 70,9kcal thoát ra. Nhiệt tạo thành tiêu chuẩn của khí CO₂ là bao nhiêu?

4.5. Biết năng lượng phá vỡ liên kết:

N≡N : 941,4(kJ/mol); O = O: 498,7(kJ/mol); N = O: 629,7(kJ/mol)

Tính enthalpy tạo thành tiêu chuẩn của khí nitơ oxit.

4.6. Tính năng lượng phá vỡ liên kết của phân tử HCl ở 25°C cho biết:

Nhiệt tạo thành của HCl là - 92,31 kJ/mol

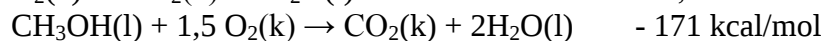
Năng lượng phá vỡ liên kết ở 25°C của phân tử Cl₂(k) là 435,92 kJ/mol

Năng lượng phá vỡ liên kết ở 25°C của phân tử H₂(k) là 243,36 kJ/mol

4.7. Ở 25°C và 1atm khi cho 9g nhôm kết hợp với oxi thì nhiệt lượng tỏa ra là 278,3kJ.

Tìm enthalpy tạo thành tiêu chuẩn của nhôm oxit.

4.8. Cho các phương trình nhiệt hóa học sau đây:



Tính nhiệt tạo thành của CH₃OH lỏng.

4.9. Đốt cháy một lượng xác định etanol lỏng ở P = const = 1atm và 273K trong 22,4dm³ oxi tỏa ra 343kJ và sau phản ứng còn lại 5,6dm³ oxi.

a) Tính số mol etanol đã dùng.

b) Tính nhiệt đốt cháy của etanol ở 273K.

c) Ở 273K nhiệt đốt cháy của CH₃COOH là – 874,5 kJ/mol.

Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng : C₂H₅OH(l) + O₂(k) → CH₃COOH(l) + H₂O(l)

4.10. Cho quá trình : CaCl₂ (tt) → Ca²⁺ (k) + 2Cl⁻ (k) U_{CaCl₂}

Tính năng lượng mạng lưới của CaCl₂ (U_{CaCl₂})

Cho các số liệu sau:

Nhiệt hình thành của CaCl₂(r) + 795 kJ/mol

Nhiệt hóa hơi của Ca + 192 kJ/mol

Năng lượng ion hóa tạo thành ion Ca²⁺ + 1735 kJ/mol

Năng lượng liên kết của Cl₂ + 243 kJ/mol

Ái lực electron của nguyên tử clo -348 kJ/mol

4.11. Nhiệt cung cấp cho nước tăng thêm 1 độ là 4,18 J/g, 250g nước lạnh ở 10°C tăng lên đến 25°C thì hiệu ứng nhiệt của quá trình là bao nhiêu?

4.12. Tính hiệu ứng nhiệt của quá trình biến đổi 100g nước từ 10°C lên đến 150°C. Cho biết nhiệt hóa hơi của nước là 40,7kJ/mol, nhiệt cung cấp cho nước (trạng thái lỏng) tăng thêm 1 độ là 75,3 J/mol, nhiệt cung cấp cho hơi nước tăng thêm 1 độ là 36,5 J/mol.

4.13. Nhiệt hòa tan của BaCl₂ trong nước là 8652,6J. Nhiệt hidrat của BaCl₂ để tạo ra BaCl₂.2H₂O là 29134,6 J. Tính nhiệt hòa tan của BaCl₂.2H₂O.

4.14. Enthalpy của quá trình hòa tan KCl (tt) là 17,2kJ/mol.

Năng lượng mạng lưới của KCl (tt) là 702,5 kJ/ mol.

Tính enthalpy hidrat hóa của quá trình : K⁺ (k) + Cl⁻ (k) + (dd)→ K⁺ (dd) + Cl⁻ (dd)

4.15. Tính lượng nhiệt cần thiết để nâng nhiệt độ của 0,5mol nước từ – 50°C lên 500°C ở áp suất 1atm.

Enthalpy chuẩn nóng chảy của nước ở 273K là ΔH_{nc}⁰ = 6004 J/mol.

Enthalpy chuẩn bay hơi của nước ở 273K là ΔH_s⁰ = 40660 J/mol.

C_p⁰ (J/K. mol) : H₂O(tt) 35,56 H₂O(l) 75,3 H₂O(k) 30,2 + 10⁻² T

4.16. Cho phản ứng : CH₃OH(k) + 1,5O₂(k) → CO₂(k) + 2H₂O(k)

a) Tính ΔH₂₉₈⁰ của phản ứng

b) Tính ΔH⁰ của phản ứng ở 227°C coi C_p⁰ là hằng số trong khoảng nhiệt độ khảo sát.

Cho các giá trị như sau:

	CO ₂ (k)	H ₂ O(k)	O ₂ (k)	CH ₃ OH(k)
ΔH _{298,tt} ⁰ (kJ / mol)	-393,51	-241,83	0	-201,17
C _{p298} ⁰ (J / K.mol)	37,129	33,572	29,372	49,371

4.17. Tính ΔH⁰ của phản ứng : CaCO₃(r) → CaO(r) + CO₂(k) ở 1100K và 1200K

Cho biết C_p⁰ (J/K .mol).

CaO (r) 48,83 + 4,52.10⁻³T + 6,53. 10⁵ T⁻²

CaCO₃ (r) 104,52 + 21,92.10⁻³T – 25,94. 10⁵ T⁻²

CO₂(k) 28,66 + 35,7.10⁻³T

PHẦN 2 : CÁC ĐẠI LƯỢNG NHIỆT ĐỘNG

1. Một số khái niệm

1.1. Hệ và môi trường

Hệ là phần của vũ trụ được tách ra để nghiên cứu, hệ luôn bao gồm các chất với những quá trình biến đổi vật lý, biến đổi hoá học trong đó, phần còn lại của nằm ngoài hệ gọi là môi trường.

- Hệ cô lập là hệ không trao đổi chất và năng lượng với môi trường, nghĩa là khối lượng và năng lượng của hệ là hằng số.

- Hệ đóng (hệ kín) là hệ chỉ trao đổi năng lượng với môi trường, nghĩa là năng lượng của hệ biến đổi, còn khối lượng của hệ không biến đổi.

- Hệ mở (hệ hở) là hệ có sự trao đổi năng lượng và chất với môi trường, nghĩa là cả năng lượng và khối lượng của hệ đều biến đổi.

- Hệ đồng thể và hệ dị thể: Hệ đồng thể là hệ có các tính chất lý hóa giống nhau ở mọi điểm của hệ, nghĩa là không có bề mặt phân chia hệ thành những phần có tính chất vật lý hoặc tính chất hóa học khác nhau, nếu trong hệ có bề mặt phân chia về thành phần theo tính chất vật lý hoặc tính chất hóa học hệ được gọi là hệ dị thể.

1.2. Quy ước dấu của năng lượng trao đổi giữa hệ và môi trường

Hệ nhận năng lượng của môi trường thì năng lượng mang dấu dương.

Hệ nhường năng lượng cho môi trường thì năng lượng mang dấu âm.

1.3. Thông số trạng thái

Trạng thái vĩ mô của hệ được xác định bằng tập hợp các thông số biểu diễn các tính chất lý hóa của hệ như : nhiệt độ, áp suất, thể tích, khối lượng, thành phần hoá học ... những thông số này được gọi là các thông số trạng thái, chúng liên hệ với nhau bằng một phương trình trạng thái. Có 2 loại thông số trạng thái:

Thông số trạng thái dung độ (khuếch độ) là những thông số tỉ lệ với lượng chất như: thể tích, khối lượng, số mol,...

Thông số trạng thái cường độ là những thông số không phụ thuộc vào lượng chất như: nhiệt độ, áp suất, thành phần, khối lượng riêng,...

Giả sử có n mol khí lý tưởng ở nhiệt độ T , áp suất P , chiếm một thể tích V liên hệ với nhau bằng hệ thức:

$$PV = nRT \quad (4.8)$$

Để xác định trạng thái của hệ chỉ cần biết ba trong số bốn thông số trạng thái n , T , P , V .

1.4. Trạng thái cân bằng của một hệ

Trạng thái cân bằng của một hệ là trạng thái tương ứng cân bằng khi các thông số trạng thái giống nhau ở mọi điểm và không biến đổi theo thời gian. Trong trường hợp này tồn tại đồng thời cân bằng nhiệt, cân bằng cơ và cân bằng hoá học.

1.5. Biến đổi thuận nghịch và biến đổi bất thuận nghịch

1.5.1. Sự biến đổi thuận nghịch

Sự biến đổi thuận nghịch là quá trình hệ chuyển từ trạng thái cân bằng này sang trạng thái cân bằng khác vô cùng chậm qua liên tiếp các trạng thái cân bằng rất gần nhau. Quá trình có thể diễn ra theo chiều thuận cũng như theo chiều nghịch và khi diễn ra theo chiều nghịch thì hệ cũng như môi trường sẽ trở về vị trí ban đầu mà không có biến đổi nhỏ nào.

Đặc trưng của quá trình này là công hệ sinh là cực đại và không phụ thuộc vào đường đi, chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của sự biến đổi.

1.5.2. Sự biến đổi bất thuận nghịch

Sự biến đổi bất thuận nghịch là quá trình diễn ra ngược lại, đó là sự biến đổi với tốc độ đáng kể. Những sự biến đổi xảy ra trong thực tế chỉ xảy ra một chiều và không cần tiêu tốn năng lượng đều là bất thuận nghịch.

1.6. Hàm trạng thái

Hàm trạng thái là đại lượng nhiệt động có giá trị chỉ phụ thuộc vào các thông số trạng thái của hệ, mà không phụ thuộc vào cách biến đổi của hệ, hay nói cách khác không phụ thuộc vào đường đi của hệ.

2. Nguyên lý thứ nhất nhiệt động lực học

2.1. Công và nhiệt

Công w và nhiệt q là hai hình thức trao đổi năng lượng của hệ với môi trường. Công và nhiệt không phải là các hàm trạng thái vì giá trị của chúng phụ thuộc vào cách biến đổi.

2.1.1. Nhiệt là thước đo sự chuyển động nhiệt hỗn loạn của các tiểu phân tạo nên

Biến thiên nhiệt trong quá trình biến đổi nhiệt độ của một chất được tính theo công thức sau:

$$q = c m \Delta T \quad (4.9)$$

ΔT = biến thiên nhiệt độ (K) $\Delta T = T_2 - T_1$

c : nhiệt dung riêng của chất (J/g.K)

m : khối lượng của chất (gam)

Giá trị $q > 0$: hệ hấp thụ nhiệt $q < 0$: hệ tỏa nhiệt

2.1.2. Công

Công là thước đo sự chuyển động có hướng, có trật tự của các tiểu phân trong trường lực. Công của sự giãn nở là khí lý tưởng từ thể tích V_1 và thể tích V_2 , $T = \text{const}$ trong một xi lanh kín nhờ một piston được tính bằng công thức:

$$w = - \int_1^2 P_n dV \quad (4.10)$$

P_n : Áp suất bên ngoài tác dụng lên phía ngoài pittông.

Biến đổi bất thuận nghịch

Nếu sự biến đổi là thuận nghịch khi đó áp suất P_n bằng áp suất khí quyển và bằng hằng số không đổi. Công của quá trình biến đổi thuận nghịch được tính theo công thức:

$$w_{\text{bth}} = -P_n \int_1^2 dV = -P_n \cdot (V_2 - V_1) \quad (4.11)$$

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

Biến đổi thuận nghịch

Nếu sự biến đổi là thuận nghịch, nghĩa là giảm P_n bằng những lượng vô cùng nhỏ để thể tích khí tăng lên với những lượng vô cùng bé, khi đó P_n ở mỗi lúc thực tế bằng áp suất khí trong xi lanh P_k và được tính bằng công thức:

$$P_n = P_k = \frac{nRT}{V} \quad (4.12)$$

Khi đó công của biến đổi được tính theo biến đổi của thể tích ứng với điều kiện nhiệt độ không đổi.

$$w_{\text{tn}} = - \int_1^2 nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.13)$$

Đơn vị: Áp suất P được tính bằng Pa,

Thể tích V được tính bằng m^3

Nhiệt q và công w được tính bằng J hoặc cal (hoặc kJ và kcal)

Giá trị của $R = 8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ hoặc $R = 1,987 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$

Nhiệt độ T tính bằng độ K

Các quá trình thuận nghịch có ý nghĩa to lớn, chúng sinh công cực đại khi hệ biến đổi từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 và lượng công này đúng bằng lượng công khi đưa hệ từ trạng thái 2 về trạng thái 1.

Ví dụ 4.7. Tính công của sự biến đổi đẳng nhiệt thuận nghịch và bất thuận nghịch của 42g khí N_2 (xem như là khí lý tưởng) ở nhiệt độ 300K khi :

a) Giãn nở từ 5 atm xuống 1 atm.

b) Nén từ 1 atm đến 5 atm.

2.2. Nguyên lý thứ nhất

Giả sử hệ kín ở trạng thái 1 nội năng của hệ có giá trị U_1 chuyển sang trạng thái 2, nội năng của hệ là U_2 trao đổi với môi trường nhiệt năng q và công w

2.2.1. Độ biến thiên nội năng của hệ

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + w \quad (4.14)$$

Định luật bảo toàn năng lượng

Sự biến đổi nội năng ΔU của hệ bằng tổng đại số nhiệt lượng với công mà hệ nhận từ ngoài. Ví dụ 4.8. Trong một quá trình môi trường tác động lên hệ một công 842J hệ nhường cho môi trường một nhiệt lượng là 317J. Cho biết nội năng của hệ thay đổi như thế nào ?

2.2.2. Nhiệt phản ứng đẳng áp

Nhiệt phản ứng đẳng áp của phản ứng là lượng nhiệt trao đổi với môi trường ở áp suất và nhiệt độ không đổi. Nhiệt phản ứng đẳng áp còn gọi là enthalpy của phản ứng, ký hiệu ΔH hay Q_P .

2.2.3. Nhiệt phản ứng đẳng tích

Nhiệt phản ứng đẳng áp của phản ứng được thực hiện ở thể tích không đổi và nhiệt độ không đổi và được ký hiệu là ΔU hay Q_V .

Mối liên hệ giữa ΔH và ΔU là:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (4.15)$$

Ở nhiệt độ và áp suất không đổi ta có:

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n \quad (4.16)$$

Trong trường hợp phản ứng hóa học xảy ra không có sự biến đổi thể tích biến thiên nội năng bằng hiệu ứng nhiệt của phản ứng nhưng ngược dấu.

Ví dụ 4.9. Người ta cung cấp nhiệt lượng 1kcal cho 1L khí oxi trong một xilanh ở 1atm, khí oxi giãn đến 1,6L. Tính biến thiên nội năng của quá trình.

3. Nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học

3.1. Phát biểu

Mọi hệ nhiệt động được liên kết với một hàm trạng thái, ký hiệu là S gọi là entropy. Entropy của một hệ cô lập, tiến hóa theo cách không thuận nghịch, tăng cho đến khi một trạng thái cân bằng được thiết lập. Nếu sự tiến hóa thuận nghịch, entropy của hệ không đổi.

3.2. Ý nghĩa thống kê của entropy

Trạng thái của một tập hợp phân tử cô lập có thể được đặc trưng bằng hai cách:

- Bằng những thông số trạng thái như nhiệt độ, áp suất ... những thông số này là những giá trị trung bình của những phân tử chuyển động hỗn độn. Trạng thái này gọi là trạng thái vĩ mô (còn gọi là vĩ thái) của hệ.

- Bằng những giá trị đặc trưng tức thời của mỗi phân tử (vị trí, tốc độ, chiều chuyển động) trạng thái này gọi là trạng thái vi mô (còn gọi là vi thái) của hệ.

Mỗi vĩ thái có thể ứng với một số rất lớn vi thái. Số vi thái ứng với một vĩ thái gọi là xác suất nhiệt động của hệ, là tổng số trạng thái của các tiểu phân tạo nên trạng thái hệ trong thời điểm đã chọn.

Theo Boltzmann giá trị entropy của hệ được liên hệ với số vi thái ứng với một vĩ thái. Số vi thái này càng nhiều khi số phân tử trong hệ càng lớn, nghĩa là entropy càng lớn.

$$S = k \ln \Omega \quad (4.17)$$

k: hằng số Boltzmann, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K.

Ω : số vi thái ứng với một vĩ thái.

Vậy theo nguyên lý thứ hai ta có thể phát biểu như sau:

Một hệ cô lập tự diễn biến đến trạng thái có xác suất nhiệt động lớn nhất, nghĩa là đến trạng thái vĩ mô ứng với trạng thái vi mô lớn nhất.

Entropy là thước đo độ hỗn độn của hệ. Xét hệ cô lập gồm hai bình A, B có dung tích bằng nhau, nối với nhau bằng khóa K. Bình A chứa khí He, bình B chứa khí Ne. Áp suất khí ở hai bình bằng nhau và đều thấp, được coi là khí lý tưởng. Nhiệt độ hai bình bằng nhau, khi mở khóa K hai khí sẽ khuếch tán vào nhau cho đến khi chúng được sự phân bố đồng đều trong toàn bộ thể tích của hai bình. Quá trình tự xảy ra, không có sự trao đổi năng lượng với bên ngoài, nhưng quá trình ngược lại, mỗi khí tách khỏi hỗn hợp để trở lại mỗi khí ở bình riêng biệt là không thể tự xảy ra.

Trong quá trình này, hệ chuyển từ trạng thái ban đầu (khi chưa mở khóa) các phân tử khí chuyển động ít hỗn độn hơn, có giá trị entropy nhỏ, sang trạng thái cuối (khi các khí đã phân bố đồng đều trong toàn bộ thể tích của hai bình) các phân tử khí chuyển động hỗn độn hơn (vì thể tích lớn hơn), có giá trị entropy lớn hơn. Độ hỗn độn của một chất hay một hệ càng lớn khi chất hay hệ đó gồm nhiều hạt và sự chuyển động, dao động của các hạt càng mạnh (khi liên kết giữa các hạt càng yếu).

3.3. Các công thức tính biến thiên entropy

Giả sử có một biến đổi thuận nghịch vô cùng nhỏ trong đó hệ trao đổi với môi trường ở nhiệt độ T một nhiệt lượng dQ sự biến đổi entropy trong quá trình được xác định bởi:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (4.18) \quad \text{Đơn vị của entropy là J/K hoặc cal/K}$$

Kết quả của sự biến đổi làm hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 thì biến đổi entropy sẽ là:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (4.19)$$

Ví dụ 4.10. Tính biến thiên entropy trong quá trình thay đổi nhiệt độ của 1,8g nước từ 15°C đến 95°C (áp suất không đổi), $C_p = 73,5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

Biến thiên entropy trong quá trình chuyển pha của chất nguyên chất

Quá trình tiến hành thuận nghịch đẳng nhiệt phụ thuộc vào giá trị biến thiên enthalpy của biến đổi

$$\Delta S = \frac{Q_m}{T} = n \frac{\Delta H}{T} \quad (4.20)$$

Ví dụ 4.11. Tính biến thiên entropy trong quá trình hóa hơi 0,5mol metan, biết nhiệt hóa hơi của metan là 9,27 kcal/mol và nhiệt độ sôi là $-161,7^\circ\text{C}$.

Biến thiên entropy trong quá trình giãn nở đẳng nhiệt thuận nghịch khí lý tưởng

Quá trình tiến hành trong điều kiện nhiệt độ không đổi giá trị biến thiên entropy phụ thuộc vào sự thay đổi giá trị của áp suất.

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (4.21 \text{ a})$$

Giá trị biến thiên entropy phụ thuộc vào sự thay đổi giá trị của thể tích.

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.21 \text{ b})$$

Ví dụ 4.12. Tính biến thiên entropy của 1g N_2 giãn nở đẳng nhiệt thuận nghịch từ điều kiện áp suất là 2atm đến áp suất là 1atm trong điều kiện nhiệt độ là 25°C .

Trong các phản ứng hóa học

Sự biến đổi entropy trong các phản ứng hóa học phụ thuộc vào giá trị entropy của các chất tham gia phản ứng và các chất tạo thành sau phản ứng

$$\Delta S = \sum S (\text{sản phẩm}) - \sum S (\text{tác chất}) \quad (4.22)$$

Ví dụ 4.13. Cho các giá trị entropy của các chất như sau:

Cho biết :	C(gr)	O ₂ (k)	CO ₂ (k)	H ₂ (k)	CH ₄ (k)	SO ₂ (k)
S ^o ₂₉₈	5,69	205,03	213,64	130,7	186,19	248,53
(J/mol.K)	N ₂ (k)	NO ₂ (k)	H ₂ O(k)	Cl ₂ (k)	HCl(k)	SO ₃ (k)
	191,49	240,45	188,72	223	186,79	256,23

Tính biến thiên entropy ở 25°C (ΔS_{298}^o) của các phản ứng sau:

- | | |
|--|--|
| a) $\text{C}(\text{gr}) + \text{O}_2(\text{k}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{k})$ | b) $\text{C}(\text{gr}) + 2\text{H}_2(\text{k}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{k})$ |
| c) $\text{SO}_2(\text{k}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{k}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{k})$ | d) $\text{N}_2(\text{k}) + 2\text{O}_2(\text{k}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{k})$ |
| e) $\text{CH}_4(\text{k}) + 2\text{O}_2(\text{k}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{k}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{k})$ | f) $\text{H}_2(\text{k}) + \text{Cl}_2(\text{k}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{k})$ |

4. Nguyên lý thứ ba của nhiệt động học (nguyên lý Nernst)

Entropy của mọi chất nguyên chất kết tinh hoàn thiện bằng 0 ở không độ tuyệt đối (K).

Do đó có thể xác định entropy của chất nguyên chất ở mọi nhiệt độ, đó là entropy tuyệt đối, nếu xem chất đó được đun từ không độ tuyệt đối đến nhiệt độ T ở áp suất không đổi.

$$\Delta S = \int_0^{T_2} n C_p \frac{dT}{T} \quad (4.23)$$

Nếu trong quá trình đun nóng có sự chuyển pha thì cộng thêm giá trị biến thiên entropy của các quá trình chuyển pha.

$$S_T = \int_0^{T_{nc}} n C_{p(u)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{nc}}{T_{nc}} + \int_{T_{nc}}^{T_s} n C_{p(l)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_s}{T_s} + \int_{T_s}^T n C_{p(h)} \frac{dT}{T} \quad (4.24)$$

Giá trị entropy được xác định ở áp suất 1atm và nhiệt độ không đổi T được gọi là entropy chuẩn ở nhiệt độ T và ký hiệu là S_T^0 .

5. Chiều tự diễn biến của một phản ứng hóa học

5.1. Thế nhiệt động đẳng nhiệt – đẳng áp

Chiều tự xảy ra của một phản ứng hóa học được xác định bằng sự tác động tổng hợp của hai yếu tố: khuynh hướng chuyển đến trạng thái có nội năng nhỏ nhất và khuynh hướng đạt đến trạng thái có xác suất lớn nhất. Đối với phản ứng đẳng nhiệt, đẳng áp hàm biểu diễn sự tác động của hai yếu tố trên gọi là năng lượng Gibbs (thế đẳng nhiệt, đẳng áp, năng lượng tự do ở áp suất không đổi) biến thiên năng lượng Gibbs ΔG là hàm trạng thái và đại lượng khuếch độ. Sự biến thiên thế đẳng áp của quá trình ở P và T không đổi thường gọi tắt là thế đẳng áp của quá trình (ΔG).

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad (4.25)$$

$\Delta G < 0$ phản ứng tự diễn biến theo chiều thuận; $\Delta G > 0$ phản ứng tự diễn biến theo chiều nghịch. Giới hạn để quá trình xảy ra là $\Delta G = 0$ đó cũng chính là điều kiện về nhiệt độ để quá trình bắt đầu xảy ra.

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (4.26)$$

Bảng. Enthalpy chuẩn tạo thành và năng lượng chuẩn Gibbs của một số chất

Chất	$\Delta H_{298,tt}^0$ (kJ/mol)	$\Delta G_{298,tt}^0$ (kJ/mol)	Chất	$\Delta H_{298,tt}^0$ (kJ/mol)	$\Delta G_{298,tt}^0$ (kJ/mol)
Al ₂ O ₃ (r)	-1676	-1582	HBr(k)	-34,1	-51,2
CH ₄ (k)	-74,9	-50,8	HI(k)	+26,6	+1,8
C ₂ H ₄ (k)	+226,8	+208,4	H ₂ O(k)	-241,8	-228,6
COCl ₂ (k)	-218,8	-204,6	H ₂ O(l)	-285,8	-237,2
CO(k)	-110,5	+137,1	H ₂ S(k)	-20,9	-33,6
CO ₂ (k)	-393,5	-394,4	MgO(r)	-601,8	-569,8
CaO(tt)	-635,5	-604,2	NH ₃ (k)	-46,2	-16,7
ClO ₂ (k)	+105	+122,3	NH ₄ Cl(tt)	-314,2	-203,2
ClO(k)	+75,7	+93,4	NO(k)	+90,2	+86,6
Cl ₂ O ₇ (l)	+251		NO ₂ (k)	+33	+51,5
Cr ₂ O ₃ (tt)	-1141	-1959	N ₂ O(k)	+82,0	+104,1
CuO(tt)	-162,0	-129,4	OF ₂ (k)	+25,1	+42,5
FeO(tt)	-264,8	-244,3	SO ₂ (k)	-296,9	-300,2
Fe ₂ O ₃ (tt)	-822,2	-740,3	SO ₃ (k)	-395,8	-371,2
HF(k)	-270,7	-272,8	SiO ₂	-910,9	-856,7
HCl(k)	-91,8	-94,8	(α-thạch anh)		

Ví dụ 4.14. Cho biết chiều tự diễn biến của quá trình sau: H₂(k) + I₂(k) → 2HI(k)

Cho ΔG_{298}^0 H₂ = 0 kJ/mol ΔG_{298}^0 I₂ : 19,37 kJ/mol ΔG_{298}^0 HI : 1,3 kJ/mol

Ví dụ 4.15. Đánh giá nhiệt độ sôi của PCl₃

Cho ΔH_{298}^0 PCl₃(l): -319,7kJ/mol ΔH_{298}^0 PCl₃(k): - 287,0
 ΔS_{298}^0 PCl₃(l): 217,1J/mol.K ΔS_{298}^0 PCl₃(k): 311,7
 ΔG_{298}^0 PCl₃(l): -272,4kJ ΔG_{298}^0 PCl₃(k): -267,8 kJ

Ví dụ 4.16. Xét chiều tự diễn biến của phản ứng : Fumarat + H₂O → malat

Cho ΔG_{298}^0 Fumarat 144,4kJ/mol ΔG_{298}^0 H₂O: 56,7kJ/mol ΔG_{298}^0 malat: 202 kJ/mol

So sánh độ bền của fumarat và malat.

5.2. Thế nhiệt động đẳng nhiệt – đẳng tích

Nếu hệ biến đổi ở nhiệt độ và thể tích không đổi thì:

$$\Delta S_{mt} = - \frac{\Delta U}{T} \quad (4.27)$$

Biến đổi tương tự như trường hợp đẳng nhiệt – đẳng áp ta có:

Hệ tự diễn biến: $\Delta U - T \Delta S < 0$

Hệ ở trạng thái cân bằng: $\Delta U - T\Delta S = 0$

Đặt $F = U - TS$. Giá trị F gọi là thế nhiệt động đẳng nhiệt – đẳng tích, (còn gọi là thế đẳng tích hoặc năng lượng Helmholtz). Đại lượng F cũng là hàm trạng thái và đại lượng khuếch độ.

Ở nhiệt độ và thể tích không đổi, quá trình tự xảy ra theo chiều: $\Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0$ và đạt tới trạng thái cân bằng khi $\Delta F = \Delta U - T\Delta S = 0$

Sự biến thiên thế đẳng tích (ΔF) là tiêu chuẩn định lượng xác định chiều và giới hạn của quá trình trong hệ đẳng nhiệt – đẳng tích.

$$\boxed{H = U + PV \Rightarrow G = F + PV} \quad (4.28)$$

Trong thực tế quá trình đẳng nhiệt – đẳng áp thường gặp hơn, nên hầu hết các trường hợp chỉ xét hàm Gibbs.

Ví dụ 4.17. Cho phản ứng như sau: $\text{NH}_4\text{COONH}_2(\text{tt}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{k}) + 2\text{NH}_3(\text{k})$

$\Delta H_{298\text{K}, \text{tt}}^0$	-645,2	-393,5	-46,2	(kJ/mol)
$\Delta G_{298\text{K}, \text{tt}}^0$	-458,0	-394,4	-16,64	(kJ/mol)

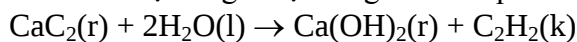
Nếu phản ứng trên được thực hiện ở thể tích không đổi thì ở điều kiện chuẩn và 27°C phản ứng xảy ra theo chiều nào ?

❧❧❧ BÀI TẬP

4.18. Trong một quá trình hệ đã hấp thụ một nhiệt lượng là 892J và môi trường tác động lên hệ một công là 414 J. Nội năng của hệ thay đổi như thế nào?

4.19. Trong pin Zn – Cu có điện cực kẽm nhúng vào dung dịch CuSO_4 . Khi pin hoạt động cứ 1mol Zn sinh ra công là 51,07kcal thì giải phóng lượng nhiệt là 0,33kcal. Tính biến thiên nội năng của hệ khi pin hoạt động.

4.20. Tính hiệu ứng nhiệt đẳng tích của phản ứng sau:



Biết rằng ở 25°C hiệu ứng nhiệt đẳng áp của phản ứng là $-31,13 \text{ kcal/mol}$.

4.21. Tính nhiệt hình thành của propan ở 298K dưới áp suất 1atm trong điều kiện đẳng áp và đẳng tích. Biết nhiệt đốt cháy của propan là -2220 kJ/mol , nhiệt hình thành của nước là $-286,0 \text{ kJ/mol}$ và nhiệt hình thành của khí cacbonic là $-393,5 \text{ kJ/mol}$.

4.22. Tìm biến thiên nội năng khi hóa hơi 20g hơi nước ở áp suất 1atm nhiệt độ 20°C (xem hơi nước là khí lý tưởng và thể tích nước lỏng không đáng kể so với thể tích hơi nước) nhiệt hóa hơi của nước ở 20°C là $588,43 \text{ cal/g}$.

4.23. Tính biến thiên entropy khi hóa hơi 9g nước biết nhiệt hóa hơi của nước là $40,7 \text{ kJ/mol}$.

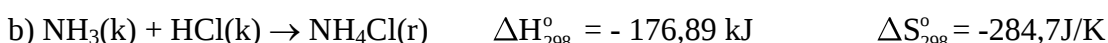
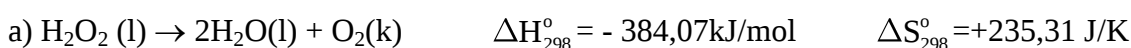
4.24. Tính biến thiên entropy trong quá trình nóng chảy của 2,7g nước đá biết nhiệt nóng chảy của nước đá là $+1436,3 \text{ cal/mol}$.

4.25. Tính biến thiên entropy trong quá trình hóa hơi 0,5mol benzen biết nhiệt hóa hơi của benzen là $+30,8 \text{ kcal/mol}$ và nhiệt độ sôi của benzen là $80,1^\circ\text{C}$.

4.26. Tính sự biến thiên entropy khi trộn lẫn 200g nước ở 15°C với 400g nước ở 60°C . Nhiệt dung mol của nước lỏng là $75,3 \text{ J/K. mol}$.

4.27. Tính biến thiên entropy của quá trình biến đổi 2mol nước từ 20°C đến 80°C ở áp suất không đổi cho $C_p = 73,5 \text{ J/mol. K}$ (xem như $C_p = \text{const}$).

4.28. Tính biến thiên thế đẳng nhiệt đẳng áp (ΔG_{298}^0) của các phản ứng hóa học sau ở 25°C



4.29. Tính biến thiên năng lượng tự do của phản ứng NaOH tác dụng với HCl ở điều kiện chuẩn

$\Delta H_{298, \text{tt}}^0$ kcal/mol	NaOH(r) -102,3	HCl(k) -22,1	NaCl(r) -98,6	H ₂ O(l) -68,3	S_{298}^0 cal/mol.K	NaOH(r) 125,12	HCl(k) 44,7	NaCl(r) 17,32	H ₂ O(l) 16,7
---	-------------------	-----------------	------------------	------------------------------	--------------------------	-------------------	----------------	------------------	-----------------------------

4.30. Cho phản ứng: $2\text{NO}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{k})$

$\Delta H_{298, \text{tt}}^0$ (kcal / mol)	$\text{NO}_2(\text{k})$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{k})$	S_{298}^0 (cal/mol.K)	$\text{NO}_2(\text{k})$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{k})$
	8,09	2,309		57,2	72,2

a) Cho biết chiều tự diễn biến của phản ứng ở 0°C và 100°C (xem như biến thiên entropy và biến thiên enthalpy thay đổi không đáng kể trong khoảng nhiệt độ trên).

b) Xác định xem ở nhiệt độ nào thì quá trình bắt đầu diễn ra ($\Delta G = 0$).

CHƯƠNG 5 : CÂN BẰNG HÓA HỌC

1. Sự biến đổi enthalpy tự do trong quá trình phản ứng

Mọi phản ứng đều đi đến trạng thái cân bằng, nếu lượng sản phẩm vượt xa chất tham gia thì phản ứng là phản ứng một chiều, nếu lượng sản phẩm và lượng chất tham gia không khác nhau nhiều là phản ứng hai chiều.

Ví dụ 5.1. Phản ứng một chiều : $2\text{KClO}_3(\text{r}) \xrightarrow[\text{MnO}_2]{t^\circ} 2\text{KCl}(\text{r}) + 3\text{O}_2(\text{k})$

Phản ứng hai chiều: $2\text{SO}_2(\text{k}) + \text{O}_2(\text{k}) \xrightleftharpoons[\text{xt}]{t^\circ} 2\text{SO}_3(\text{k})$

2. Cân bằng hóa học

2.1. Trạng thái cân bằng hóa học

Trong một phản ứng thuận nghịch, tại thời điểm $v_t = v_n$, trong một đơn vị thời gian và trong một đơn vị thể tích có bao nhiêu phân tử sản phẩm tạo thành thì cũng sẽ có bấy nhiêu phân tử sản phẩm bị phân li, do đó tỉ lệ lượng chất giữa các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng là không thay đổi. Phản ứng thuận nghịch theo hai chiều trái ngược nhau đều đạt đến một trạng thái gọi là cân bằng hóa học.

Ở trạng thái cân bằng trong 1 đơn vị thời gian, lượng các chất phản ứng giảm đi bao nhiêu theo phản ứng thuận lại được tạo ra bấy nhiêu theo phản ứng nghịch. Do đó cân bằng hóa học là cân bằng động. Thành phần hỗn hợp cân bằng đặc trưng bằng một đại lượng gọi là hằng số cân bằng K, nghĩa là biết K sẽ xác định được thành phần hỗn hợp cân bằng. Giá trị của K còn là một đại lượng đánh giá mức độ thuận nghịch của phản ứng. Nếu K rất lớn thì có thể coi như phản ứng hoàn toàn theo chiều thuận. Nếu K rất nhỏ thì có thể coi như phản ứng hoàn toàn theo chiều nghịch.

2.2. Phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff

Cân bằng hóa học ứng với hàm biến thiên thế đẳng nhiệt đẳng áp đạt giá trị cực tiểu ($\Delta G = 0$). Vậy ΔG và K của phản ứng có liên hệ với nhau. Phương trình liên hệ này là phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff, đó là phương trình cơ bản của cân bằng hóa học.

2.2.1. Hằng số cân bằng theo áp suất K_p

Xét phản ứng thuận nghịch trong hệ các khí lí tưởng : $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$

Ở nhiệt độ và áp suất không đổi, ta có :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (5.1)$$

P_A, P_B, P_C và P_D - áp suất riêng phần (atm) của các khí A, B, C và D.

a, b, c, d : các hệ số các khí A, B, C và D trong phản ứng.

$R = 8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ/K}$

Khi phản ứng ở trạng thái cân bằng $\Delta G_T = 0$

$$\Delta G_T^\circ = - RT \ln \left[\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right] \quad (5.2)$$

P_A, P_B, P_C và P_D - áp suất riêng phần (atm) của các khí A, B, C và D lúc hệ ở trạng thái cân bằng.

Ở trạng thái cân bằng thành phần các chất trong phản ứng không biến đổi, nên ta đặt :

$$K_p = \left[\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right]_{\text{cb}} = \text{const.}$$

ΔG_T° và K_p của phản ứng nghiên cứu chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Hằng số cân bằng K_p , đặc trưng cho phản ứng nghiên cứu ở trạng thái cân bằng ở nhiệt độ T và được gọi là hằng số cân bằng theo áp suất. Biểu thức K_p là biểu thức hằng số cân bằng hay biểu thức của định luật tác dụng khối lượng.

$$\Delta G_T^\circ = - RT \ln K_p \quad (5.3)$$

Đặt : $\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = Q_p \Leftrightarrow \Delta G_T = - RT \ln K_p + RT \ln Q_p$

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{Q_p}{K_p} \quad (5.4)$$

ΔG_T , ΔG_T° tính bằng J hoặc cal ; T: nhiệt độ tuyệt đối.

Biểu thức tính Q_p giống biểu thức tính K_p , nhưng khi tính Q_p phải lấy áp suất riêng phần các chất lúc tính ΔG_T .

Các biểu thức trên đây là phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff.

Ví dụ 5.2: Tính hằng số cân bằng theo áp suất K_p của phản ứng ở 25°C



Cho biết $\Delta H_T^\circ = + 41,166 \text{ kJ/mol}$ $\Delta S_T^\circ = + 42,0768 \text{ J/mol.K}$

2.2.2. Hằng số cân bằng theo nồng độ K_c

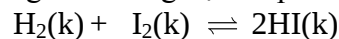
Định luật tác dụng khối lượng chỉ áp dụng cho trạng thái cân bằng của các phản ứng thuận nghịch. Khi một hệ đồng thể đạt đến trạng thái cân bằng, tích số nồng độ của các sản phẩm với số mũ là các hệ số tỉ lượng tương ứng chia cho tích số nồng độ của các chất phản ứng với số mũ là các hệ số tỉ lượng tương ứng luôn luôn là hằng số ở một nhiệt độ nhất định.

Cho phản ứng : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (5.5)$$

K_c là hằng số cân bằng của phản ứng được tính theo nồng độ mol/L của các chất ở trạng thái cân bằng, K_c của một phản ứng cũng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Ví dụ 5.3. Phản ứng tổng hợp hidro ioda xảy ra trong một bình kín có thể tích 0,5L ở nhiệt độ 356°C, hằng số cân bằng theo nồng độ của phản ứng là 64.



a) Hãy tính nồng độ các chất lúc cân bằng ở 356°C nếu ban đầu cho vào bình phản ứng 1mol I_2 và 1mol H_2 .

b) Nếu sau khi cân bằng được thiết lập chúng ta thêm vào bình phản ứng 1mol khí H_2 thì nồng độ các chất sẽ thay đổi như thế nào?

Ví dụ 5.4. Phản ứng : $\text{H}_2(\text{k}) + \text{I}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{k})$

Phản ứng trên có hằng số tốc độ là 48. Nếu ban đầu trộn 1mol khí H_2 với 1mol hơi I_2 trong bình 1L thì tại trạng thái cân bằng nồng độ mỗi chất là bao nhiêu? (xem như nhiệt độ không đổi).

2.2.3. Hằng số cân bằng theo số mol K_n ; hằng số cân bằng theo nồng độ phần mol K_χ

Ngoài việc dùng áp suất riêng phần P_i , hoặc nồng độ mol/L người ta còn dùng số mol n_i , nồng độ phần mol χ_i để tính hằng số cân bằng. Các hằng số này có mối liên hệ với nhau.

Xét một phản ứng thuận nghịch gồm n khí lí tưởng trong bình kín dung dịch V L. Khi cân bằng áp suất riêng phần P_i của mỗi khí được tính bằng biểu thức:

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT = [i] RT \quad (5.6)$$

$[i]$: nồng độ mol/L của khí i ở trạng thái cân bằng T: nhiệt độ tuyệt đối

R: hằng số khí lí tưởng, $R = \frac{22,4}{273} \text{ L.atm/K.mol}$ P_i : tính bằng atm.

$$K_p = \frac{[C]^c (RT)^c \cdot [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a \cdot [B]^b (RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$K_c = \left[\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right]_{cd} \quad \text{và} \quad \Delta n = (c + d) - (a + b)$$

Δn : hiệu số số mol khí sản phẩm và số mol chất khí phản ứng .

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (5.7)$$

Áp suất riêng phần của khí i ở trạng thái cân bằng cũng có thể tính bằng biểu thức

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P \quad (5.8)$$

n_i : số mol khí i trong phản ứng khi cân bằng

$\sum n_i$: tổng số mol khí trong phản ứng lúc cân bằng.

P : áp suất tổng cộng của các khí trong phản ứng lúc cân bằng.

Ví dụ 5.5. Tại 375°C phản ứng thuận nghịch $N_2(k) + 3H_2(k) \rightleftharpoons 2NH_3(k)$ có giá trị hằng số cân bằng theo áp suất là $K_p = 4,3.10^{-4}$. Tính hằng số cân bằng theo nồng độ của phản ứng trên.

2.2.4. Mối liên hệ giữa hằng số cân bằng theo áp suất và hằng số cân bằng theo số mol

K_p có thể được tính bằng cách thay P_i bằng $\frac{n_i}{\sum n_i} P$ vào biểu thức K_p

$$K_p = K_n \left[\frac{P}{\sum n_i} \right]^{\Delta n} \quad (5.9)$$

Hằng số cân bằng theo số mol được tính bằng công thức tương tự

$$K_n = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \quad (5.10)$$

n_A, n_B, n_C và n_D : số mol các khí trong phản ứng lúc cân bằng

K_n ngoài sự phụ thuộc vào nhiệt độ giống K_p và K_c còn phụ thuộc vào tỉ số $\frac{P}{\sum n_i}$.

$\sum n_i$: tổng số mol khí có mặt trong hệ phản ứng lúc cân bằng (bao gồm cả khí trơ không tham gia vào phản ứng)

P : áp suất tổng cộng của hệ phản ứng khi cân bằng (atm)

Hằng số cân bằng theo nồng độ phần mol được tính theo biểu thức:

$$K_x = \left[\frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \right]_{cb} \quad (5.11)$$

$\chi_A, \chi_B, \chi_C, \chi_D$: nồng độ phần mol của các chất A, B, C và D ở trạng thái cân bằng

Khi $P = 1$ atm thì $K_p = K_x$ do đó $K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_n \left[\frac{P}{\sum n_i} \right]^{\Delta n} = K_x (P)^{\Delta n}$

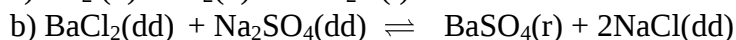
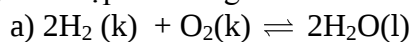
Khi $\Delta n = 0$ số mol khí ở hai vế của phương trình phản ứng bằng nhau:

$$K_p = K_c = K_n = K_x$$

2.2.5. Hằng số cân bằng trong hệ dị thể

Trong phản ứng có mặt chất rắn không hòa lẫn với các chất khác thì chất rắn không có mặt trong biểu thức hằng số cân bằng. Trong phản ứng có mặt chất lỏng không hòa lẫn với các chất khác thì nó cũng không có mặt trong biểu thức hằng số cân bằng. Hằng số cân bằng không phụ thuộc vào lượng chất rắn hay lỏng với điều kiện chất đó phải có mặt trong cân bằng.

Ví dụ 5.6. Hãy thiết lập các công thức tính hằng số cân bằng của các phản ứng:



2.3. Sự chuyển dịch cân bằng hóa học.

Nguyên lý Le Châtelier

Khi có sự thay đổi một yếu tố như nồng độ, nhiệt độ, áp suất, cân bằng hóa học chuyển dịch theo chiều làm giảm sự thay đổi đó.

2.3.1. Nồng độ

Khi tăng nồng độ của một chất bất kỳ trong phản ứng cân bằng hóa học chuyển dịch theo chiều làm giảm nồng độ chất đó. Khi giảm nồng độ của một chất bất kỳ trong phản ứng, cân bằng hóa học chuyển dịch theo chiều tăng nồng độ chất đó.

2.3.2. Áp suất

Khi tăng áp suất của hệ, cân bằng hóa học chuyển dịch theo chiều giảm số phân tử khí. Khi giảm áp suất của hệ, cân bằng hóa học chuyển dịch theo chiều tăng số phân tử khí.

$$K_p = K_x \cdot P^{\Delta n} \quad (5.12)$$

K_p chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nên ở nhiệt độ không đổi

Nếu $\Delta n > 0$, khi P_{cb} tăng K_x giảm, cân bằng chuyển dịch từ phải sang trái.

Nếu $\Delta n < 0$, khi P_{cb} giảm thì K_x tăng, cân bằng chuyển dịch từ trái sang phải.

2.3.3. Nhiệt độ

Khi giảm nhiệt độ, cân bằng hóa học chuyển dịch theo chiều phản ứng tỏa nhiệt. Khi tăng nhiệt độ, cân bằng hóa học chuyển dịch theo chiều phản ứng thu nhiệt.

Phương trình Gibbs-Helmholtz

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^0}{T} \right) \right]_{p^0} = - \frac{\Delta H^0}{T^2} \quad (5.13)$$

Thay $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$ vào: $\left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right]_{p^0} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$

Nếu $\Delta H^0 > 0$ (phản ứng thu nhiệt) K_p tăng, nghĩa là cân bằng chuyển dịch từ trái sang phải (theo chiều thuận). Nếu $\Delta H^0 < 0$ (phản ứng tỏa nhiệt) K_p giảm, nghĩa là cân bằng chuyển dịch từ phải sang trái (theo chiều nghịch).

Khi $\Delta H^0 = \text{const}$ $\int_{T_1}^{T_2} d \ln K_p = \frac{\Delta H^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (5.14)$$

$R = 8,314 \text{ J/K.mol}$ hoặc $R = 1,987 \text{ cal/K.mol}$ ΔH^0 tính bằng J/mol hoặc cal/mol

Ví dụ 5.7. Cho phương trình hóa học sau: $\text{NO(k)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{k})$

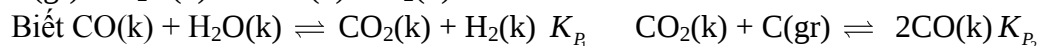
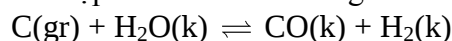
Biết: $\Delta H_T^0 = -56,484 \text{ kJ}$ và $K_p = 1,3 \cdot 10^6$ ở 25°C . Tính K_p của phản ứng trên ở 325°C

BÀI TẬP

5.1. Viết biểu thức hằng số cân bằng theo áp suất K_p cho phản ứng :

- 1) $\text{NO}_2(\text{k}) + \text{SO}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{NO(k)} + \text{SO}_3(\text{k})$
- 2) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{r}) + 4\text{H}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 3\text{Fe(r)} + 4\text{H}_2\text{O(k)}$
- 3) $\text{N}_2(\text{k}) + 3\text{H}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{k})$
- 4) $\text{CO(k)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{k})$
- 5) $\text{H}_2(\text{k}) + \text{CO}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(k)} + \text{CO(k)}$
- 6) $\text{COCl}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{CO(k)} + \text{Cl}_2(\text{k})$

5.2. Lập biểu thức tính hằng số cân bằng theo áp suất của phản ứng :



5.3. Cho các giá trị nhiệt động của các chất như sau :

Cho :	$\text{H}_2(\text{k})$	$\text{CO}_2(\text{k})$	$\text{NO}_2(\text{k})$	NO(k)	$\text{SO}_2(\text{k})$	$\text{SO}_3(\text{k})$	CO(k)	$\text{H}_2\text{O(k)}$	$\text{O}_2(\text{k})$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{k})$
$\Delta H_{298,tt}^0$	0	-393,5	33,9	90,4	-296,1	-395,2	-110,5	-241,8	0	9,16
S_{298}^0	130,6	214,6	240,5	210,6	248,5	256,2	197,9	188,7	205,03	304,3

Dựa vào các giá trị nhiệt động $\Delta H_{298,tt}^0$ (kJ/mol) và S_{298}^0 (J/mol.K) của các chất hãy tính hằng số cân bằng theo áp suất K_p của các chuyển hóa sau ở 298K:

- 1) $\text{NO}_2(\text{k}) + \text{SO}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{NO(k)} + \text{SO}_3(\text{k})$
- 2) $2\text{SO}_2(\text{k}) + \text{O}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{k})$
- 3) $2\text{NO}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{k})$
- 4) $\text{H}_2(\text{k}) + \text{CO}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{CO(k)} + \text{H}_2\text{O(k)}$

5.4. Tính hằng số cân bằng theo áp suất của các phản ứng sau:

- 1) $3\text{O}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(\text{k})$
- 2) $\text{C(r)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{CO(k)} + \text{H}_2(\text{k})$
- 3) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{r}) + 3\text{H}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{O(k)} + 2\text{Fe(r)}$

Cho biết	$\text{O}_3(\text{k})$	$\text{H}_2\text{O(l)}$	$\text{H}_2\text{O(k)}$	$\text{CO}_2(\text{k})$	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{r})$	$\text{CH}_3\text{OH(l)}$	CO(k)
ΔG_{298}^0 (kJ/mol)	163,4	-237,2	-228,6	-394,4	-251,4	-174,8	-137,3

5.5. Tính hằng số cân bằng theo áp suất K_p cho phản ứng: $\text{N}_2(\text{k}) + 3\text{H}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{k})$

a) Người ta cho 3 mol khí nitơ và 7 mol khí hidro vào bình kín có thể tích là 5L ở 0°C , nung để phản ứng xảy ra khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng có 37% nitơ đã phản ứng, sau đó đưa về điều kiện ban đầu.

CHƯƠNG 6 : TỐC ĐỘ CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Các phản ứng hóa học diễn ra với tốc độ khác nhau, cùng một phản ứng diễn ra với tốc độ khác nhau dưới những điều kiện khác nhau.

1. Khái niệm

1.1. Hệ số tỉ lượng của phản ứng

Hệ số tỉ lượng là số chỉ số nguyên tử, phân tử, ion của các chất có trong phương trình hóa học sau khi đã cân bằng.

1.2. Phản ứng đơn giản và phản ứng phức tạp

1.2.1. Phản ứng đơn giản

Phản ứng đơn giản là phản ứng chỉ có 1 giai đoạn chuyển hóa.

Ví dụ : $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3(\text{k}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3(\text{k}) + \text{N}_2(\text{k})$
 $\text{H}_2(\text{k}) + \text{I}_2(\text{k}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{k})$

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

1.2.2. Phản ứng phức tạp

Phản ứng phức tạp là phản ứng gồm nhiều giai đoạn chuyển hóa, nhiều phản ứng cơ sở.

Ví dụ : Phản ứng $2\text{NO}(\text{k}) + \text{O}_2(\text{k}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{k})$ xảy ra theo 3 giai đoạn nối tiếp nhau

$2\text{NO}(\text{k}) \rightarrow |\text{ON} \dots \text{NO}|$ (giai đoạn 1)

$|\text{ON} \dots \text{NO}| + \text{O}_2(\text{k}) \rightarrow |\text{ON} \dots \text{O} - \text{O} \dots \text{NO}|$ (giai đoạn 2)

$|\text{ON} \dots \text{O} - \text{O} \dots \text{NO}| \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{k})$ (giai đoạn 3)

Thực nghiệm cho biết giai đoạn 1 là chậm nhất.

1.3. Phản ứng đồng thể và phản ứng dị thể

1.3.1. Phản ứng đồng thể

Phản ứng đồng thể là phản ứng xảy ra trong hệ đồng thể nghĩa là sản phẩm và tác chất có cùng trạng thái.

Ví dụ : $\text{N}_2(\text{k}) + 3\text{H}_2(\text{k}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{k})$

1.3.2. Phản ứng dị thể

Phản ứng dị thể là phản ứng xảy ra trong hệ dị thể nghĩa là sản phẩm và tác chất có trạng thái khác nhau.

Ví dụ : $\text{C}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{h}) \rightarrow \text{CO}(\text{k}) + \text{H}_2(\text{k})$

Phản ứng dị thể xảy ra phức tạp hơn phản ứng đồng thể vì ngoài quá trình chuyển hóa hoá học còn phải tính đến quá trình chuyển vật thể đến biên giới tiếp xúc giữa hai pha và ngược lại.

1.4. Phân tử số

Phân tử số là số tiểu phân (nguyên tử, phân tử, ion) đồng thời tương tác với nhau; tham gia vào một giai đoạn của phản ứng, phân tử số là số nguyên.

Ví dụ : Phản ứng đơn phân tử : $\text{CH}_3 - \text{N} = \text{N} - \text{CH}_3(\text{k}) \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_3(\text{k}) + \text{N}_2(\text{k})$

Phản ứng lưỡng phân tử : $\text{H}_2(\text{k}) + \text{I}_2(\text{k}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{k})$

Phản ứng tam phân tử : $2\text{NO}(\text{k}) + \text{H}_2(\text{k}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{k}) + \text{H}_2\text{O}(\text{k})$

Phản ứng 4 phân tử trở lên rất hiếm vì muốn phản ứng xảy ra thì 4 phân tử phải va chạm nhau mà xác suất va chạm của phản ứng có số phân tử lớn hơn 4 rất hiếm.

1.5. Tốc độ phản ứng

Tốc độ phản ứng là sự biến thiên nồng độ các chất phản ứng hoặc của sản phẩm phản ứng trong một đơn vị thời gian.

1.5.1. Tốc độ phản ứng trung bình

Tốc độ của phản ứng đồng thể là lượng chất tham gia phản ứng hoặc tạo thành trong một đơn vị thời gian; trong một đơn vị thể tích.

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta t} = \pm \frac{\Delta C_M}{\Delta t} \quad (6.1)$$

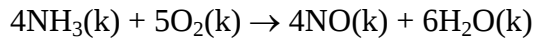
$$\Delta C_M = C_2 - C_1$$

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

$$\text{Xét phản ứng } A \rightarrow B \quad \text{Xét theo A: } \bar{v} = - \frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1}$$

$$\text{Xét theo B: } \bar{v} = \frac{[B]_2 - [B]_1}{t_2 - t_1}$$

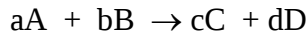
Ví dụ 6.1. Viết biểu thức tốc độ trung bình của phản ứng:



1.5.1. Tốc độ phản ứng tức thời

$$v = \pm \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{dC}{dt} \quad (6.2)$$

Xét phản ứng:



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Ví dụ 6.2. Dựa vào độ biến thiên tốc độ tác chất và biến thiên nồng độ sản phẩm hãy biểu thị tốc độ tức thời của phản ứng: $4\text{NH}_3(\text{k}) + 5\text{O}_2(\text{k}) \rightarrow 4\text{NO}(\text{k}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{k})$

Tốc độ của phản ứng dị thể là lượng chất tham gia phản ứng hoặc tạo thành trong một đơn vị thời gian trên một đơn vị bề mặt pha.

$$v = \frac{\Delta n}{S \Delta t} \quad (6.3)$$

1.6. Bậc phản ứng và tốc độ phản ứng

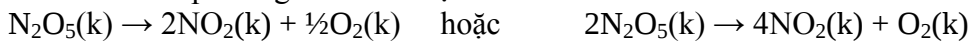
1.6.1. Bậc phản ứng đối với loại phản ứng có một chất tham gia phản ứng

$A \rightarrow$ sản phẩm

Biểu thức tốc độ phản ứng có dạng: $v = k [A]^m$ với m là bậc phản ứng

Bậc phản ứng được xác định bằng thực nghiệm, bậc phản ứng không thể được suy ra từ hệ số cân bằng của các chất trong phương trình hóa học. Một phương trình hóa học có thể biểu diễn với nhiều hệ số cân bằng khác nhau.

Ví dụ: Ta có thể viết phương trình hóa học sau theo hai cách:



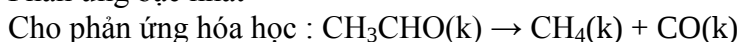
Tốc độ phản ứng trên có thể được xác định bằng cách:

- (1) Quan sát màu của các chất NO_2 có màu nâu đỏ, N_2O_5 và O_2 không màu.
- (2) Tính toán theo sự thay đổi áp suất từ sự tăng số mol của hệ.
- (3) Tính toán bằng đồ thị theo sự thay đổi nồng độ của chất tham gia phản ứng.

$[\text{N}_2\text{O}_5] \text{ (M)}$	0,04	0,08	0,12	0,16
$v \text{ (mol/L.s)}$	0,014	0,028	0,042	0,056

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{0,28}{0,14} = 2,0 \quad \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_2}{[\text{N}_2\text{O}_5]_1} = \frac{0,08}{0,04} = 2,0 \quad 2,0 = (2,0)^1 \text{ vậy } m = 1$$

Phản ứng bậc nhất

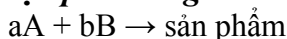


$[\text{CH}_3\text{CHO}] \text{ (M)}$	0,10	0,20	0,30	0,40
$v \text{ (mol/L.s)}$	0,085	0,34	0,76	1,4

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{0,34}{0,085} = 4,0 \quad \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]_2}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_1} = \frac{0,2}{0,1} = 2,0 \quad 4,0 = (2,0)^2 \text{ vậy } m = 2$$

Phản ứng bậc hai

1.6.2. Bậc phản ứng đối với loại phản ứng có hai chất tham gia phản ứng

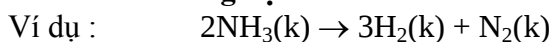


Biểu thức tốc độ phản ứng có dạng: $v = k [A]^m \times [B]^n$ với bậc phản ứng = $m + n$

Cách tính bậc phản ứng cũng theo thực nghiệm như trên.

1.6.2. Tốc độ phản ứng và hằng số tốc độ phản ứng

Phản ứng bậc 0



Biểu thức động học tổng quát của phản ứng bậc 0 có dạng: $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]_0 = kdt$

Giải phương trình vi phân trên ta được: $[A]_t = [A]_0 - kt$

Chu kỳ bán rã

Chu kỳ bán rã của một phản ứng là thời gian đo được tính từ lúc bắt đầu phản ứng đến lúc chất tham gia phản ứng còn một nửa khối lượng so với ban đầu. Chu kỳ bán rã không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu mà phụ thuộc vào bản chất phản ứng.

Chu kỳ bán rã của phản ứng bậc 0 được tính bằng công thức:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (6.4)$$

$[A]_0$: nồng độ tại thời điểm ban đầu

k: hằng số tốc độ

Phản ứng bậc nhất

Là phản ứng mà tốc độ phản ứng phụ thuộc bậc nhất vào nồng độ tác chất.

Ví dụ : Phản ứng phân hủy etan: $C_2H_6(k) \rightarrow C_2H_4(k) + H_2(k)$

Phản ứng phân rã phóng xạ hạt nhân nguyên tử : ${}_{90}^{232}\text{Th} \rightarrow {}_{88}^{228}\text{Ra} + {}_2^4\text{He}$

Biểu thức động học tổng quát của phản ứng bậc nhất có dạng: $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$ với $[A]$ là nồng độ chất phản ứng tại thời điểm t.

Biểu thức về mối quan hệ giữa nồng độ và thời gian phản ứng như sau:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt \quad (6.5)$$

k: hằng số tốc độ

t: thời gian phản ứng

$[A]_t$: nồng độ ở thời điểm t

$[A]_0$: nồng độ ở thời điểm ban đầu

Biểu thức về mối quan hệ giữa nồng độ và thời gian bán rã được biểu thị bằng công thức

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad (6.6)$$

Ví dụ 6.3. Phản ứng phân hủy N_2O_5 là phản ứng bậc nhất : $N_2O_5(k) \rightarrow 4 NO_2(k) + O_2(k)$ có hằng số tốc độ ở 45°C là $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ L/M.s}$. Nồng độ ban đầu của N_2O_5 là 0,25 M.

a) Tính nồng độ của N_2O_5 sau 3,2 phút.

b) Tính thời gian để nồng độ N_2O_5 còn 0,15 M.

c) Tính thời gian để chuyển hóa được 62% lượng N_2O_5 ban đầu.

Phản ứng bậc hai

Là phản ứng mà tốc độ phản ứng phụ thuộc bậc hai vào nồng độ tác chất.

* $2A \rightarrow$ sản phẩm

Ví dụ : Phản ứng phân hủy ozon: $2O_3(k) \rightarrow 3O_2(k)$

Phản ứng trùng hợp dạng dime của C_4H_6 như sau: $2C_4H_6(k) \rightarrow C_8H_{12}(k)$

Phản ứng bậc hai có biểu thức động học: $v = k[A]^2$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \text{ hay } -\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt$$

$$\text{Lấy tích phân : } -\int \frac{d[A]}{[A]^2} = \int kdt \Rightarrow \frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Biểu thức liên hệ giữa thời gian phản ứng và nồng độ của tác chất trước khi phản ứng và sau thời gian t phản ứng được như sau:

$$kt = \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} \quad (6.7)$$

Chu kỳ bán rã của phản ứng bậc hai có mối quan hệ với nồng độ ban đầu bằng biểu thức:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (6.8)$$

* $A + B \rightarrow$ sản phẩm

Ví dụ : $CH_3COOC_2H_5(l) + NaOH(dd) \rightarrow C_2H_5OH(dd) + CH_3COONa(dd)$

Tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với nồng độ tác chất

$$v = k[A][B]$$

Nếu nồng độ ban đầu của tác chất bằng nhau nghĩa là thì tại mọi thời điểm $[A] = [B]$. Biểu thức liên hệ giữa thời gian phản ứng và nồng độ ban đầu và nồng độ tại thời điểm đang xét của phản ứng như sau:

$$kt = \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} \quad (6.9)$$

Biểu thức liên hệ giữa chu kỳ bán rã và nồng độ ban đầu của tác chất:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{[A]_0 k} \quad (6.10)$$

Nếu nồng độ tác chất khác nhau : $[A]_0 \neq [B]_0$ dẫn đến nồng độ tại thời điểm đang xét của hai chất khác nhau thì biểu thức liên hệ giữa thời gian và nồng độ như sau:

$$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0[A]_t}{[A]_0[B]_t} \quad (6.11)$$

Ví dụ 6.4. Phản ứng thủy phân etyl axetat bằng NaOH ở 10°C có hằng số tốc độ phản ứng là 2,38L/mol.s. Tính thời gian để xà phòng hóa 50% lượng este khi trộn 1L dung dịch este nồng độ 0,05M với các trường hợp sau:

- 1L dung dịch NaOH nồng độ 0,05M.
- 1L dung dịch NaOH nồng độ 0,1M.
- 1L dung dịch NaOH nồng độ 0,04M.

Phản ứng bậc ba

* $3A \rightarrow$ sản phẩm

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3 \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^3} = kdt$$

Giải phương trình vi phân trên ta được :

$$\frac{1}{[A]_t^2} = 2kt + \frac{1}{[A]_0^2} \quad (6.12)$$

* $2A + B \rightarrow$ sản phẩm

Ví dụ : $2H_2(k) + O_2(k) \rightarrow 2H_2O(k)$

1.6.3. Sự suy biến của bậc phản ứng

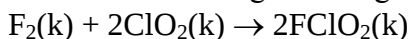
Đối với phản ứng có bậc xác định, nếu phản ứng được tiến hành trong điều kiện một hay một số nồng độ nào đó là hằng số hoặc xấp xỉ hằng số thì những nồng độ được nhập vào k. Bậc phản ứng giảm và bằng tổng số mũ của những nồng độ còn lại. Bậc phản ứng mới được gọi là bậc phản ứng biểu kiến hoặc bậc phản ứng giả.

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

2.1. Nồng độ các chất phản ứng

2.1.1. Định luật tác dụng khối lượng (1867)

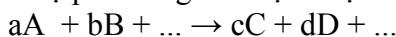
Ví dụ : Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ tác chất đối với tốc độ phản ứng :



TN	$[F_2(k)](M)$	$[ClO_2(k)](M)$	Tốc độ đầu (M/s)
1	0,1	0,01	$1,2 \cdot 10^{-3}$
2	0,1	0,04	$4,8 \cdot 10^{-3}$
3	0,2	0,01	$2,4 \cdot 10^{-3}$

Vậy tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với tích số nồng độ tác chất.

Đối với một phản ứng một chiều ở nhiệt độ không đổi và có bậc phản ứng động học xác định, tốc độ phản ứng hóa học tỉ lệ thuận với tích số nồng độ các chất phản ứng.



$$v = -\frac{dC}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

k là hằng số tốc độ phản ứng

α và β là số mũ lũy thừa của nồng độ (xác định bằng thực nghiệm)

Nếu $C_A = C_B = 1 \Rightarrow v = k$

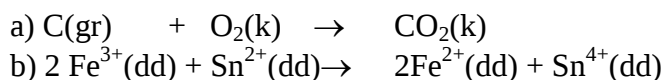
k được gọi là tốc độ riêng của phản ứng.

* Đối với phản ứng phức tạp, bậc của phản ứng được xác định dựa vào giai đoạn nào xảy ra chậm nhất. Do đó, tốc độ của phản ứng sẽ được xác định bằng tốc độ của giai đoạn chậm nhất.

$$v = k[A]^m[B]^n \quad (6.13)$$

Các lũy thừa m, n sẽ được xác định bằng con đường thực nghiệm cho giai đoạn chậm nhất. Trong trường hợp phản ứng đơn giản m và n trùng với hệ số a và b của [A] và [B] trong phương trình phản ứng.

Ví dụ 6. 5. Viết biểu thức định luật tác dụng khối lượng đối với phản ứng:



Ví dụ 6.6. Tốc độ của phản ứng : $2\text{NO}(\text{k}) + \text{O}_2(\text{k}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{k})$ sẽ thay đổi như thế nào nếu giảm thể tích của bình phản ứng xuống 3 lần?

* Đối với phản ứng thuận nghịch: $\text{aA} + \text{bB} \rightleftharpoons \text{cC} + \text{dD}$

Tốc độ phản ứng tại một thời điểm nhất định bằng hiệu số các tốc độ của phản ứng thuận nghịch.

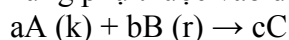
$$v = v_t - v_n \quad (6.14)$$

Tại thời điểm cân bằng : $v_t = v_n \Rightarrow$ tốc độ phản ứng = 0

2.1.2. Trường hợp phản ứng dị thể

Trong trường hợp phản ứng dị thể nồng độ của các chất pha rắn thường có giá trị hằng số nên trong biểu thức định luật tác dụng khối lượng chỉ có nồng độ của các chất ở pha khí hay trong dung dịch.

Đặc điểm của hệ phản ứng dị thể là phản ứng diễn ra trên bề mặt phân chia các pha, nên tốc độ phản ứng phụ thuộc vào diện tích bề mặt tiếp xúc giữa các pha.



$$v = k [\text{A}]^\alpha \cdot S \quad (6.15)$$

S là diện tích bề mặt chất rắn

2.2. Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nhiệt độ và bản chất các chất phản ứng

Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng cho phép tìm hiểu bản chất của những tương tác hóa học đồng thời tìm được nhiệt độ tối ưu cho phản ứng hóa học.

Nhiệt độ ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng theo những cách khác nhau.

2.2.1. Hệ số nhiệt độ

Thông thường khi tăng nhiệt độ, tốc độ phản ứng tăng.

Nếu tăng nhiệt độ từ T_1 lên T_2 (trong khoảng nhiệt độ không lớn).

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (6.16)$$

γ : hệ số nhiệt độ của phản ứng

2.2.2. Quy tắc kinh nghiệm của Van't Hoff

Sự tăng tốc độ phản ứng khi tăng nhiệt độ được đặc trưng bằng hệ số nhiệt độ

Khi nhiệt độ của phản ứng tăng lên 10 độ thì hằng số tốc độ phản ứng (cũng như tốc độ phản ứng) tăng lên từ 2 đến 4 lần.

Trong trường hợp tổng quát, biểu thức của định luật Van't Hoff có dạng :

$$\gamma^n = \frac{k_{T+n10}}{k_T} \quad (6.17)$$

Biểu thức liên hệ tốc độ phản ứng theo nhiệt độ:

$$v_2 = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} v_1 \quad (6.18)$$

Ví dụ 6.7. Một phản ứng có hệ số nhiệt độ là 3. Khi nhiệt độ tăng lên 40 độ thì tốc độ phản ứng tăng lên bao nhiêu lần?

Ví dụ 6.8. Một phản ứng có hệ số nhiệt độ là 2. Nếu ở 0°C phản ứng kết thúc trong 1024 ngày thì ở 300°C phản ứng kết thúc trong bao lâu?

2.2.3. Năng lượng hoạt hóa

Khái niệm

Năng lượng hoạt hóa là năng lượng tối thiểu mà 1 mol chất phản ứng cần phải có để chuyển các phân tử của chúng từ trạng thái không hoạt động trở thành hoạt động. Để phản ứng xảy ra cần phải phân hủy hoặc làm yếu liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử tác chất, cần phải tiêu tốn một năng lượng xác định. Năng lượng cần để diễn ra các va chạm hiệu quả gọi là năng lượng hoạt hóa (E_a). Năng lượng hoạt hóa là ngưỡng năng lượng, nếu các tiểu phân va chạm với nhau vượt qua ngưỡng năng lượng đó thì mới xảy ra phản ứng.

Năng lượng hoạt hóa của một phản ứng chịu ảnh hưởng của nhiệt độ. Năng lượng hoạt hóa của các phản ứng khác nhau, năng lượng hoạt hóa nhỏ tốc độ phản ứng lớn và ngược lại.

2.2.3. Định luật bán kinh nghiệm của Arrhenius (Phương trình ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng)

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln C$$

C : hằng số đặc trưng cho mỗi phản ứng

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6.19)$$

R : hằng số khí lý tưởng $R = 1,987 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$

hoặc $R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

E_a : năng lượng hoạt hóa của phản ứng

T_1, T_2 : nhiệt độ của phản ứng

k_1 và k_2 : hằng số tốc độ tại T_1 và T_2

Ví dụ 6.9. Phản ứng : $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}(\text{dd}) + \text{OH}^-(\text{dd}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{dd}) + \text{I}^-(\text{dd})$

có hằng số tốc độ như sau:

ở nhiệt độ 289K là $5,03 \cdot 10^{-2} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ và ở nhiệt độ 333K là $6,71 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$

a) Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

b) Tính hằng số tốc độ phản ứng tại 305K.

Ví dụ 6.10. Hằng số tốc độ phản ứng ở 20°C là $3 \cdot 10^{-2} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ và ở 50°C là $4 \cdot 10^{-1} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$. Tính năng lượng hoạt hóa và vận tốc phản ứng ở 30°C (coi nồng độ các chất bằng đơn vị).

Thuyết hoạt hóa (thuyết va chạm hoạt động)

Theo thuyết này không phải tất cả mọi va chạm đều xảy ra phản ứng mà chỉ có những va chạm của các nguyên tử hay phân tử hoạt động mới dẫn đến phản ứng. Các nguyên tử hay phân tử hoạt động là các nguyên tử hay phân tử có một năng lượng dư đủ lớn so với năng lượng trung bình của chúng.

Theo tính toán khi nhiệt độ tăng 10 độ số va chạm chỉ tăng khoảng 2% nhưng trong thực tế theo qui tắc Van't Hoff tốc độ phản ứng lại tăng ít nhất 200 %.

Theo thuyết hoạt hóa phản ứng $\text{A} + \text{B} \xrightarrow{k} \text{P}$

$\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{A}^* + \text{B}^* \xrightarrow{k'} \text{AB}^* \rightarrow \text{P}$

A^* và B^* là các phân tử A và B được hoạt hóa, khi đó tạo thành AB^* là hợp chất trung gian

3. Xúc tác

3.1. Khái niệm

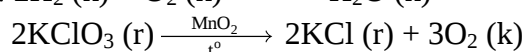
3.1.1. Xúc tác

Xúc tác là những chất không bị tiêu tốn do kết quả xảy ra phản ứng nhưng có ảnh hưởng đến tốc độ của phản ứng.

3.1.2. Xúc tác dương và xúc tác âm

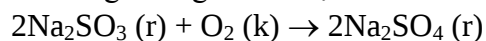
Chất xúc tác dương được dùng để chỉ các chất làm tăng tốc độ phản ứng

Ví dụ : Phản ứng : $2\text{H}_2(\text{k}) + \text{O}_2(\text{k}) \xrightarrow{\text{Pt}} \text{H}_2\text{O}(\text{k})$



Chất xúc tác âm (chất ức chế) làm giảm tốc độ phản ứng .

Ví dụ : Na_2SO_3 để lâu trong không khí dễ bị ôxi hóa theo phản ứng:



Nhưng nếu cho đường hoặc SnCl_4 sẽ làm giảm vận tốc của phản ứng này rất nhiều. Tuy nhiên khi nói đến sự xúc tác, chủ yếu người ta vẫn quan tâm đến các chất xúc tác dương.

3.1.3. Chất tăng hoạt: chất làm tăng hoạt tính của xúc tác

Khi thêm một ít Na_2SO_4 vào V_2O_5 hoạt tính xúc tác của V_2O_5 tăng mạnh.

3.1.4. Chất độc xúc tác

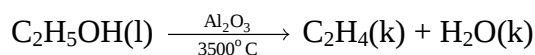
Chất độc xúc tác là chất mà khi trộn nó vào chất xúc tác hoạt tính của chất xúc tác mất đi.

HCN là chất độc của xúc tác As_2S_5 .

3.2. Đặc điểm

Tính chọn lọc: xúc tác chỉ có tác dụng đối với những phản ứng tự diễn biến. Trong đa số trường hợp tác dụng của xúc tác là làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng; do có xúc tác phản ứng đi qua các giai đoạn trung gian thuận lợi về mặt năng lượng.

Ví dụ : Từ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ có thể điều chế C_2H_4 hoặc CH_3CHO tùy theo chất xúc tác đem sử dụng:



Lượng chất xúc tác sử dụng rất bé so với lượng chất phản ứng.

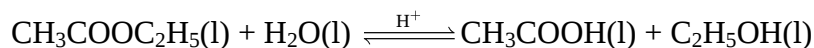
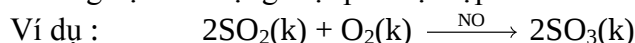
Chất xúc tác không gây ra phản ứng hóa học. Đối với những phản ứng không có khả năng xảy ra về mặt nhiệt động học thì không thể dùng chất xúc tác nào để làm cho phản ứng xảy ra được.

Trong phản ứng thuận nghịch, chất xúc tác làm biến đổi tốc độ phản ứng thuận và phản ứng nghịch một số lần như nhau nên làm cho quá trình mau đạt đến trạng thái cân bằng.

3.3. Phân loại xúc tác theo pha của xúc tác và chất phản ứng

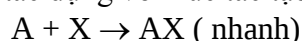
3.3.1. Xúc tác đồng thể

Xúc tác đồng thể là xúc tác và các chất phản ứng tạo thành một pha, xúc tác dị thể là xúc tác ở trong hệ dưới dạng một pha độc lập.

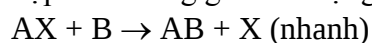


Trong xúc tác đồng thể, phản ứng xảy ra trong toàn bộ thể tích của hệ phản ứng (không gian ba chiều). Tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với nồng độ chất xúc tác. Cơ chế của xúc tác đồng thể thường được giải thích bằng thuyết hợp chất trung gian.

Phản ứng giữa A và B xảy ra rất chậm, khi có mặt xúc tác A phản ứng xảy ra rất nhanh. Đầu tiên A hoặc B tác dụng với xúc tác tạo thành hợp chất trung gian:



Sau đó hợp chất trung gian tác dụng với B tạo thành hợp chất AB và trả lại xúc tác X.

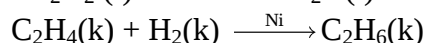
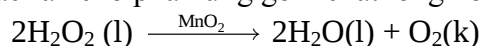


Thuyết hợp chất trung gian đã giải thích được các vấn đề như lượng chất xúc tác và bản chất hóa học của xúc tác không biến đổi sau phản ứng, tính chất chọn lọc của xúc tác, tác dụng của xúc tác tỉ lệ với nồng độ của xúc tác. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng khi có mặt chất xúc tác luôn luôn nhỏ hơn so với khi không có xúc tác.

3.3.2. Xúc tác dị thể

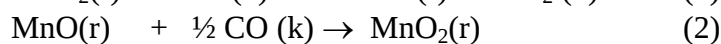
Xúc tác dị thể là chất xúc tác và chất phản ứng ở các pha khác nhau. Thường chất xúc tác ở pha rắn còn các chất phản ứng ở pha lỏng hoặc khí. Phản ứng chỉ xảy ra trong không gian hai chiều, trên bề mặt của chất xúc tác. Tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với bề mặt chất xúc tác.

Ví dụ : Xúc tác rắn cho phản ứng gồm chất lỏng hoặc khí:



Trong một số trường hợp thuyết hợp chất trung gian không giải thích được như trong một số trường hợp xúc tác dị thể.

Ví dụ : Phản ứng oxi hóa CO bằng oxi có bột MnO_2 xúc tác

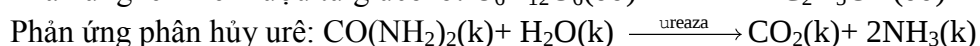
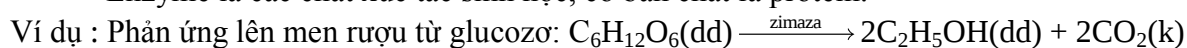


Thực nghiệm cho thấy phản ứng (1) xảy ra nhanh nhưng phản ứng (2) xảy ra chậm. Do đó tác dụng của xúc tác giảm dần và mất hẳn. Nhưng trong thực tế phản ứng xảy ra trong nhiều giờ cũng không mất tính hoạt động.

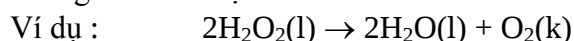
Xúc tác dị thể được giải thích bằng thuyết hấp phụ. Trong xúc tác dị thể phản ứng chỉ xảy ra trên bề mặt chất xúc tác phân tử các chất được hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác dưới tác dụng của các lực hóa học trên bề mặt chất xúc tác các phân tử trở nên hoạt động.

3.4. Xúc tác enzyme

Enzyme là các chất xúc tác sinh học, có bản chất là protein.



Các phản ứng xúc tác bằng enzyme có năng lượng hoạt hóa thấp hơn nhiều so với phản ứng không xúc tác hoặc xúc tác vô cơ.



Không có xúc tác năng lượng hoạt hóa của phản ứng là 35,96 kcal/mol.

Khi có Pt làm xúc tác năng lượng hoạt hóa là 24,02 kcal/mol.

Khi xúc tác bằng enzyme *catalaza* năng lượng hoạt hóa là 14 kcal/mol.

3.5. Phản ứng tự xúc tác

Phản ứng tự xúc tác là sản phẩm của phản ứng có tác dụng xúc tác ngược lại cho phản ứng.

3.6. Chất ngộ độc xúc tác

Chất ngộ độc xúc tác là một số chất ngay với lượng nhỏ cũng làm giảm mạnh hoạt tính hoạt động của xúc tác.

3.7. Ảnh hưởng của xúc tác đến năng lượng hoạt hóa và tốc độ phản ứng

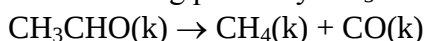
Xúc tác làm thay đổi năng lượng hoạt hóa nên tốc độ phản ứng thay đổi

$$\left. \begin{array}{l} \text{Khi có mặt chất xúc tác : } \ln k' = - \frac{E'_a}{RT} + \ln C \\ \text{Khi vắng mặt chất xúc tác : } \ln k = \frac{E_a}{RT} + \ln C \end{array} \right\} E'_a < E_a$$

Trừ hai phương trình cho nhau :

$$\ln \frac{k'}{k} = \ln \frac{v'}{v} = \frac{E_a - E'_a}{RT} \quad (6.20)$$

Ví dụ 6.11. Phản ứng phân hủy CH_3CHO xảy ra theo phương trình hóa học như sau:



Khi không có xúc tác năng lượng hoạt hóa là 45,5 kcal/mol ở 500K. Khi có xúc tác là iốt năng lượng hoạt hóa giảm còn 13 kcal/mol. Xác định tốc độ phản ứng tăng lên bao nhiêu lần?

Ví dụ 6.12. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng ở 25°C khi không có xúc tác là 75,24 kJ/mol còn khi có mặt xúc tác là 50,14 kJ/mol. Vậy khi có xúc tác thì vận tốc phản ứng tăng lên bao nhiêu lần?

BÀI TẬP

- 6.1. Tốc độ phản ứng là gì ? Viết biểu thức tính tốc độ phản ứng trung bình
- 6.2. Viết biểu thức tính tốc độ phản ứng trung bình và tốc độ phản ứng tức thời cho các trường hợp sau:
 - a) $4\text{NH}_3(k) + 5\text{O}_2(k) \rightarrow 4\text{NO}(k) + 6\text{H}_2\text{O}(k)$
 - b) $3\text{H}_2(k) + \text{N}_2(k) \rightarrow 2\text{NH}_3(k)$
 - c) $2\text{CO}(k) + \text{O}_2(k) \rightarrow 2\text{CO}_2(k)$
 - d) $\text{Fe}_2\text{O}_3(r) + 3\text{CO}(k) \rightarrow 2\text{Fe}(r) + 3\text{CO}_2(k)$
- 6.3. Cho phản ứng : $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$. Giả sử sau 15 phút nồng độ chất C tăng 0,6 M, tính tốc độ phản ứng trung bình của phản ứng trên.
- 6.4. Một đồng vị $^{81}_{50}\text{Sn}$ có chu kỳ bán rã là $t_{\frac{1}{2}} = 8,5$ giờ ; nặng 200 mg, sau 25,5 giờ khối lượng còn lại là bao nhiêu ?
- 6.5. Chu kỳ phân hủy của đồng vị $^{24}_{11}\text{Na}$ phóng xạ β^- là 14,8 giờ. Viết phương trình phân hủy và tính khối lượng sản phẩm tạo thành từ 24 gam $^{24}_{11}\text{Na}$ sau 29,6 giờ.
- 6.6. Phản ứng bậc 1 ở 50°C có $k = 0,071$ L/mol.s. Nồng độ ban đầu là 0,01 M. Hỏi sau bao lâu nồng độ ban đầu giảm đi 10 lần?
- 6.7. Cho phản ứng bậc 2 ở 25°C:

$$\text{CH}_3\text{COOCH}_3(\text{dd}) + \text{OH}^-(\text{dd}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{dd}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{dd})$$

Có phương trình động học vận tốc bằng $v = k[\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{OH}^-]$, trong đó hằng số tốc độ k là 0,137 L/mol.s. Biết nồng độ đầu của metylacetat và OH^- là 0,05 M.
 Tính thời gian để 5% este bị thủy phân.
- 6.8. Cho phản ứng : $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}(\text{dd}) + \text{NaOH}(\text{dd}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{dd}) + \text{NaI}(\text{dd})$

Nồng độ ban đầu của hai chất phản ứng bằng nhau. Phản ứng là bậc hai $-\frac{dC}{dt} = kC^2$

 - a) Thiết lập phương trình liên hệ giữa hằng số tốc độ k , thời gian phản ứng t và nồng độ các chất phản ứng.
 - b) Để một nửa lượng ban đầu các chất phản ứng chuyển thành sản phẩm ở nhiệt độ 32°C cần 906 phút. Hỏi ở nhiệt độ 60°C cần bao nhiêu phút, biết rằng hệ số nhiệt độ của phản ứng là 2,83?
 - c) Tính các hằng số tốc độ k ở 32°C và 60°C, biết rằng nồng độ ban đầu đều là 0,05 M.

- 6.9. Cho phản ứng : $\text{H}_2(\text{k}) + \text{I}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{k})$
- a)Viết phương trình tính tốc độ của phản ứng, biết rằng nếu tăng nồng độ của H_2 hoặc I_2 lên 2 lần thì tốc độ ban đầu của phản ứng tăng lên 2 lần.
- b)Tính tốc độ ban đầu và tốc độ sau 20giây phản ứng biết rằng lúc đầu có 2,5mol H_2 và 2,5mol I_2 trong bình dung tích 10L. Sau 20 giây tạo thành 0,2mol HI. Hằng số tốc độ của phản ứng k là $8,33 \cdot 10^{-3} \text{ L/mol.s}$.
- 6.10. Viết biểu thức định luật tác dụng khối lượng đối với phản ứng
- 1) $3\text{H}_2(\text{k}) + \text{N}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{k})$
 - 2) $\text{C}(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{k})$
 - 3) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{r}) + 3\text{CO}(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{r}) + 3\text{CO}_2(\text{k})$
 - 4) $2\text{NO}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{k})$
 - 5) $\text{CH}_3\text{COOCH}_3(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$
- 6.11. Tốc độ phản ứng $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ thay đổi bao nhiêu lần khi tăng tốc độ nồng độ A lên 2 lần và giảm nồng độ chất B xuống 2 lần?
- 6.12. Trong hệ phản ứng $\text{CO}(\text{k}) + \text{Cl}_2(\text{k}) \rightarrow \text{COCl}_2(\text{k})$ nồng độ CO tăng từ 0,03 M đến 0,12 M, nồng độ clo tăng từ 0,02M đến 0,06M, hỏi khi đó vận tốc phản ứng tăng bao nhiêu lần ?
- 6.13. Cho hệ số nhiệt độ của một phản ứng là 2. Tính xem vận tốc phản ứng tăng lên bao nhiêu lần khi tăng nhiệt độ từ 0°C lên 300°C ?
- 6.14. Hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng bằng 2,8. Tốc độ phản ứng tăng lên bao nhiêu lần khi nhiệt độ tăng từ 20°C đến 75°C ?
- 6.15. Ở nhiệt độ 150°C một phản ứng kết thúc sau 16 phút. Hệ số nhiệt độ của phản ứng bằng 2,5. Tính thời gian kết thúc phản ứng nếu như tiến hành phản ứng ở 200°C và 80°C .
- 6.16. Một phản ứng có hệ số nhiệt độ là 1,55. Muốn tăng tốc độ phản ứng lên 9 lần thì nhiệt độ phải tăng lên bao nhiêu độ?
- 6.17. Khi tăng nhiệt độ từ 100°C lên 180°C tốc độ phản ứng tăng 101 lần. Tính giá trị hệ số nhiệt độ của phản ứng.
- 6.18. Hai phản ứng xảy ra ở 25°C với tốc độ phản ứng như nhau. Hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng thứ nhất bằng 2 còn của phản ứng thứ hai bằng 2,5. Tìm tỉ lệ tốc độ hai phản ứng này ở 95°C .
- 6.19. Tính năng lượng hoạt hóa của một phản ứng biết rằng trong khoảng nhiệt độ từ 17 – 170°C phản ứng có hệ số nhiệt độ là 2,8.
- 6.20. Một phản ứng kết thúc ở 10°C sau 95giây, ở 20°C kết thúc sau 60giây. Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng.
- 6.21. Cho phản ứng phân hủy $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{k}) \rightleftharpoons 4\text{NO}_2(\text{k}) + \text{O}_2(\text{k})$
Hằng số tốc độ phản ứng ở 25°C $k_1 = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ L/mol.s}$ và ở 65°C là $k_2 = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ L/mol.s}$.
- a) Hãy tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng.
 - b) Tính hằng số tốc độ ở 45°C .
 - c) Tính số lần tăng tốc độ phản ứng khi nhiệt độ tăng đến 100°C .
- 6.22. Ở 127°C khi không có xúc tác năng lượng hoạt hóa của một phản ứng là 142 kJ/mol còn khi có xúc tác thì năng lượng hoạt hóa của phản ứng là 109 kJ/mol. Hỏi khi có mặt chất xúc tác tốc độ phản ứng tăng lên bao nhiêu lần?
- 6.23. Một dung dịch gồm axit oxalic và uranyl được chiếu sáng bằng ánh sáng có bước sóng $3000 \text{ \AA}$. Thục nghiệm cho thấy trung bình 1 photon bị hấp thụ làm chuyển hóa 0,57 phân tử axit oxalic. Tính năng lượng cần thiết để phân hủy 1 mol axit oxalic.
- 6.24. Phản ứng $\text{CO}(\text{k}) + \text{Cl}_2(\text{k}) \rightarrow \text{COCl}_2(\text{k})$ là phản ứng đơn giản.
Nếu nồng độ CO tăng từ 0,1M lên 0,4 M; nồng độ Cl_2 tăng từ 0,3 M lên 0,9 M thì tốc độ phản ứng thay đổi như thế nào?
- 6.25. Một phản ứng kết thúc sau 3 giờ ở 200°C . Ở nhiệt độ nào phản ứng sẽ kết thúc sau 20 phút; biết hệ số nhiệt độ của phản ứng là 3.
- 6.26. Ở 100°C , một phản ứng kết thúc sau 3 giờ. Hệ số nhiệt độ của phản ứng là 3. Khi tăng nhiệt độ phản ứng lên 1200°C thì thời gian phản ứng là bao nhiêu?
- 6.27. Hệ số nhiệt độ của phản ứng là 3. Phải tăng nhiệt độ phản ứng lên bao nhiêu để vận tốc phản ứng tăng lên 243 lần?

Chương 7 : Dung dịch

PHẦN 1 : DUNG DỊCH

1. Hệ phân tán

Một hệ gồm hai hay nhiều chất trong đó một chất ở dạng các hạt rất nhỏ được phân bố vào trong chất kia thì hệ đó được gọi là hệ phân tán. Chất được phân bố gọi là pha phân tán, chất còn lại gọi là môi trường phân tán. Chất được phân bố gọi là pha phân tán, chất trong đó có pha phân tán phân bố gọi là môi trường phân tán. Nếu các hạt của pha phân tán có cùng kích thước thì hệ gọi là đơn phân tán. Nếu các hạt của pha phân tán có kích thước khác nhau thì hệ gọi là đa phân tán. Tính chất của một hệ phân tán phụ thuộc vào kích thước của pha phân tán. Kích thước của các hạt của pha phân tán càng lớn thì chúng càng dễ lắng xuống và hệ càng không bền. Dựa vào kích thước của các hạt của pha phân tán người ta chia ra làm ba loại hệ phân tán.

1.1. Hệ phân tán thô

Hệ phân tán thô là hệ phân tán trong đó kích thước của các hạt của pha phân tán nằm trong khoảng từ 10^{-7} đến 10^{-4} m, hệ này không bền. Huyền phù và nhũ tương là những hệ phân tán thô. Huyền phù là hệ phân tán trong đó pha phân tán là những hạt chất rắn rất nhỏ, môi trường phân tán là chất lỏng. Nhũ tương là hệ phân tán trong đó pha phân tán và môi trường phân tán đều là chất lỏng. Các hạt của hệ phân tán thô có thể nhìn bằng kính hiển vi, đôi khi bằng mắt thường.

1.2. Dung dịch keo

Dung dịch keo là hệ phân tán trong đó kích thước của các hạt của pha phân tán nằm trong khoảng từ 10^{-7} đến 10^{-9} m. Hệ này tương đối bền các hạt chỉ có thể thấy bằng kính siêu hiển vi.

1.3. Dung dịch thật

Dung dịch thật là hệ phân tán trong đó kích thước của các hạt của pha phân tán là các phân tử hoặc ion, có kích thước khoảng 10^{-10} m. Hệ này rất bền, giữa pha phân tán (chất tan) và môi trường (dung môi) không có bề mặt phân chia, dung dịch là một hệ đồng thể.

Ví dụ: Dung dịch nước muối pha phân tán là NaCl, dung môi là nước.

Dung dịch là một hệ đồng thể lỏng hoặc rắn gồm có hai hay nhiều chất mà thành phần của chúng biến đổi trong một phạm vi tương đối rộng. Dung dịch lỏng được tạo thành bởi khí hòa tan vào lỏng, lỏng trong lỏng và rắn trong lỏng. Dung dịch rắn được tạo bởi các kim loại hoặc chất rắn kết tinh hòa tan vào trong nhau. Dung dịch rắn của kim loại có tính đồng nhất rất cao, được ứng dụng nhiều trong các ngành chế tạo máy vì chúng ít bị ăn mòn, bền nhiệt cao.

2. Quá trình hòa tan

Khi hòa tan tinh thể vào chất lỏng, các phân tử riêng biệt tách khỏi bề mặt của chúng, nhờ sự khuếch tán các phân tử sẽ phân bố đều khắp bề mặt của dung môi.

Sự tách các phân tử khỏi bề mặt nhờ vào chuyển động riêng của phân tử cùng với lực hút từ các phân tử dung môi, các phân tử tách ra khỏi bề mặt càng nhiều thì dung dịch có nồng độ càng cao. Khi cân bằng được thiết lập thì gọi là dung dịch bão hòa.

3. Các phương pháp biểu diễn thành phần dung dịch

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

3.1. Nồng độ khối lượng

3.1.1. Nồng độ phần trăm

Nồng độ phần trăm là lượng chất tan có trong 100g dung dịch.

$$C\% = \frac{m_{ct}}{m_{dm} + m_{ct}} \cdot 100\% \quad (7.1)$$

Về bản chất có thể xem như nồng độ phần trăm không có đơn vị nồng độ phần trăm là số phần khối lượng chất tan có trong 100 phần khối lượng dung dịch.

Ví dụ 7.1. Hòa tan 30g đường và 40g muối vào 100g nước, tính nồng độ phần trăm của các chất tan có trong dung dịch thu được.

3.1.2. Nồng độ molan

Nồng độ molan là số mol chất tan có trong 1000g dung môi.

$$C_m = \frac{n}{m_{dm}} \cdot 1000 \quad (7.2)$$

Ví dụ 7.2. Tính nồng độ molan của các chất tan trong dung dịch khi hòa tan 21,2g muối Na_2CO_3 và 5,6g KOH vào 473,2g nước.

3.2. Nồng độ thể tích

3.2.1. Nồng độ mol/L (M)

Nồng độ mol/L (C_M) là số mol chất tan có trong 1 L dung dịch.

$$C_M = \frac{n}{V} \quad (7.3)$$

Ví dụ 7.3. Tính nồng độ mol/L khi cho 11,2g KOH vào nước tạo thành 2L dung dịch.

3.2.2. Nồng độ đương lượng gam (N) (nồng độ nguyên chuẩn)

Nồng độ đương lượng gam là tỉ số số đương lượng chất tan có trong 1L dung dịch

$$C_N = \frac{n'}{V} \quad (7.4)$$

Ví dụ 7.4. Cần lấy bao nhiêu thể tích HCl (điều kiện tiêu chuẩn) để thu được 2L dung dịch HCl có nồng độ 2N?

Ví dụ 7.5. Cho 21,2g Na_2CO_3 vào nước tạo ra 4L dung dịch. Nồng độ đương lượng và nồng độ mol/L của dung dịch thu được là bao nhiêu?

*** Định luật đương lượng :** Thể tích dung dịch của các chất phản ứng tỉ lệ nghịch với nồng độ đương lượng của chúng.

$$V_1 C_{N_1} = V_2 C_{N_2} \quad (7.5)$$

V: thể tích dung dịch (L) C_N : nồng độ đương lượng của dung dịch (N)

Ví dụ 7.6. Tính nồng độ đương lượng gam của dung dịch NaOH biết rằng cho 50mL dung dịch NaOH tham gia phản ứng với 100mL dung dịch HCl 0,3N.

Để quy đổi giữa thể tích và khối lượng của dung dịch ta dùng đại lượng khối lượng riêng (d).

$$d = \frac{m_{dd}}{V_{dd}} \quad (7.6)$$

Ví dụ 7.7. Cho dung dịch HCl có nồng độ phần trăm là 30% khối lượng riêng 1,2 g/mL. Cần lấy một thể tích dung dịch HCl là bao nhiêu để pha chế thành 2L dung dịch HCl có nồng độ 2N?

Ví dụ 7.8. Cần bao nhiêu thể tích dung dịch H_2SO_4 nồng độ 10% (khối lượng riêng là $d = 1,07\text{g/mL}$) để trung hòa dung dịch chứa 16g NaOH?

3.3. Nồng độ phần mol

Nồng độ phần mol là tỉ số số mol của chất tan hoặc dung môi với tổng số mol của dung dịch.

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum n} \quad (7.7)$$

Nồng độ molan và nồng độ phần mol không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Ví dụ 7.9. Cho 20g NaOH và 0,56g KOH vào 450g nước. Tính nồng độ phần mol của dung dịch thu được.

4. Hydrate (hi-drat) và hydrate tinh thể

Quá trình hòa tan là quá trình phân tán chất tan vào trong khắp thể tích của dung môi. Đồng thời xảy ra quá trình tương tác giữa các phần tử của dung môi với phần tử chất tan để tạo thành hợp chất gọi là các solvat, nếu dung môi là nước thì gọi là hydrate.

Thông thường hydrate là hợp chất không bền, một số khác tạo thành hydrate tinh thể mà thành phần được biểu diễn trong công thức chỉ lượng nước kết tinh trong hydrate tinh thể.

Sự phân tán chất tan bao gồm các quá trình phá vỡ trạng thái tập hợp của chất tan thành các ion, nguyên tử, phân tử và khuếch tán chúng vào dung môi, quá trình này tiêu tốn năng lượng ΔH_{pt} .

4.1. Năng lượng solvate hóa

Năng lượng solvate hóa là năng lượng tỏa ra trong quá trình solvat hóa gọi là ΔH_s , nếu dung môi là nước thì gọi là năng lượng hydrate hóa ΔH_h .

$$\Delta H_{ht} = \Delta H_{pt} + \Delta H_s \quad (7.8)$$

Năng lượng hydrate hóa có thể âm hoặc dương.

4.2. Nhiệt hòa tan

Nhiệt hòa tan là nhiệt lượng thoát ra hay thu vào khi hòa tan 1mol của một chất. Trong quá trình hòa tan hàm enthalpy tự do của hệ giảm dần cho đến khi đạt giá trị cực tiểu thì chất tan không tan được nữa, dung dịch đã đạt mức bão hòa. Dung dịch quá bão hòa là dung dịch có lượng chất tan lớn hơn độ hòa tan của nó ở nhiệt độ đó. Dung dịch quá bão hòa về mặt nhiệt động không bền, nó chỉ tồn tại ở trạng thái tĩnh và không có mặt tinh thể của chất hòa tan.

5. Độ hòa tan

5.1. Định nghĩa

Độ hòa tan của một chất là lượng chất tan tối đa trong dung dịch bão hòa chất đó

Quy ước : $S > 10$ dễ tan $S < 1$ khó tan $S < 0,01$ coi như không tan

$$S = \frac{m_{ct}}{m_{dm}} \times 100 \quad (7.9)$$

Độ hòa tan phụ thuộc và bản chất của chất tan và dung môi và chịu ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất. Thực nghiệm cho thấy các chất có cấu tạo phân tử giống nhau thì dễ hòa tan vào nhau. Độ hòa tan của chất rắn hầu hết tăng theo nhiệt độ.

Nếu ta đưa vào hệ gồm hai chất lỏng không hòa tan vào nhau một chất thứ ba có khả năng hòa tan trong mỗi chất lỏng này, thì chất hòa tan sẽ phân bố vào cả hai chất lỏng tỉ lệ với độ hòa tan của nó trong mỗi chất lỏng.

Độ hòa tan của chất khí: Khí trên bề mặt chất lỏng $\rightleftharpoons$ khí hòa tan $\Delta H < 0$

Quá trình hòa tan của khí thường kèm theo sự giải phóng năng lượng, do đó khi tăng nhiệt độ thì cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch, độ hòa tan giảm (dung môi phân cực). Trong các dung môi hữu cơ độ hòa tan của chất khí thường tăng lên khi nhiệt độ tăng vì quá trình hòa tan thu nhiệt. Khi tăng áp suất cân bằng chuyển dịch từ trái sang phải, độ hòa tan tăng lên.

Ví dụ 7.10. Tính độ tan nồng độ phân mol, nồng độ phân trăm của $(NH_4)_2SO_4$ biết 20mL dung dịch bão hòa nặng 20,94g có chứa 3,24g muối.

Ví dụ 7.11. Tính nồng độ phân trăm của chất tan trong dung dịch sau khi trộn lẫn 300g dung dịch nồng độ 25% với 400g dung dịch nồng độ 40%.

5.2. Định luật Henry (1803)

Ở nhiệt độ không đổi, khối lượng chất khí hòa tan trong một thể tích xác định chất lỏng tỉ lệ thuận với áp suất riêng phần của khí.

$$C_M = k P_i \quad (7.10)$$

C_M : nồng độ khối lượng khí trong dung dịch bão hòa

P_i : áp suất riêng phần của khí

k: hệ số tỉ lệ phụ thuộc vào bản chất của khí và của dung môi

Định luật Henry chỉ đúng với các khí có độ hòa tan nhỏ và không tác dụng hóa học với dung môi, trong phạm vi áp suất không lớn. Đối với những khí khi hòa tan trong nước có sự tạo thành hợp chất hydrate như NH_3 , SO_2 thì độ tan rất lớn.

Ví dụ 7.12. Thổi 58g không khí vào nước ở $25^\circ C$ thì nồng độ khối lượng của khí oxi tan trong dung dịch thu được là bao nhiêu?

6. Sự thẩm thấu

6.1. Khái niệm

Sự thẩm thấu là hiện tượng các phân tử dung môi đi qua màng bán thấm.

6.2. Áp suất thẩm thấu

Áp suất thẩm thấu là giá trị của áp suất cần tác dụng lên dung dịch để làm ngưng quá trình thẩm thấu.

6.3. Màng bán thấm

Màng bán thấm là màng chỉ cho phân tử của dung môi đi qua và ngăn phân tử chất tan.

6.4. Định luật Van't Hoff (1886)

Áp suất thẩm thấu của các dung dịch loãng bằng áp suất của chất hòa tan có được nếu nó ở trạng thái khí ở cùng nhiệt độ với dung dịch và chiếm một thể tích bằng thể tích của dung dịch.

$$\pi = C_M RT \quad (7.11)$$

π : áp suất thẩm thấu của dung dịch chứa n mol chất tan trong thể tích V, nhiệt độ T

R: hằng số khí lý tưởng

Biểu thức này chỉ đúng với các dung dịch loãng của các chất không điện li.

Ví dụ 7.13. Đổ 300mL nước vào 100mL dung dịch saccarozơ ($C_{12}H_{22}O_{11}$) nồng độ 0,5 M trong nước. Áp suất thẩm thấu của dung dịch thu được ở $25^{\circ}C$ là bao nhiêu?

7. Áp suất hơi của dung dịch

Áp suất hơi của dung dịch là áp suất do hơi bão hòa gây ra trên bề mặt chất lỏng.

Định luật Raoult 1

Độ giảm áp suất hơi bão hòa tương đối của dung dịch loãng chứa chất hòa tan không bay hơi bằng tích của phần mol của chất hòa tan với áp suất hơi bão hòa của dung môi.

$$\Delta P = \chi_i \cdot P_0 \quad (7.12)$$

ΔP độ giảm áp suất hơi bão hòa của dung dịch $\Delta P = P_0 - P$

P : áp suất hơi bão hòa của dung dịch

P_0 : áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất

χ_i : nồng độ phần mol của chất tan

(Các giá trị áp suất hơi bão hòa được đo ở cùng nhiệt độ)

Ví dụ 7.14. Áp suất hơi nước bão hòa là 3,166kPa. Tính áp suất hơi bão hòa của dung dịch cacbamid $CO(NH_2)_2$ nồng độ 5% trong nước.

8. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch chứa chất hòa tan

không bay hơi

Nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc (nhiệt độ nóng chảy) của dung dịch ngoài sự phụ thuộc vào áp suất trên mặt dung dịch còn phụ thuộc vào nồng độ của chất tan.

Dung dịch chứa chất hòa tan không bay hơi sôi ở nhiệt độ cao hơn và đông đặc ở nhiệt độ thấp hơn so với dung môi nguyên chất.

Nhiệt độ đông đặc của dung dịch loãng chứa chất hòa tan không bay hơi là nhiệt độ tại đó áp suất hơi bão hòa của dung môi trên dung dịch bằng áp suất hơi bão hòa của dung môi trên tinh thể nguyên chất của nó.

Nồng độ của dung dịch càng lớn thì nhiệt độ sôi của dung dịch càng tăng, nhiệt độ đông đặc của dung dịch càng giảm.

Định luật Raoult 2

Độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch loãng (so với dung môi) chứa chất hòa tan không bay hơi tỉ lệ với lượng chất tan có trong một lượng dung môi xác định.

$$\Delta t_s = k_s \cdot C_m \quad (7.13)$$

Ví dụ 7.15. Nhiệt độ sôi của dung dịch có 9g glucozơ ($C_6H_{12}O_6$) trong 100g nước tăng lên bao nhiêu độ? Biết hằng số nghiệm sôi của nước k_s là $0,52^{\circ}C \cdot kg/mol$.

Độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch loãng (so với dung môi) chứa chất hòa tan không bay hơi tỉ lệ với lượng chất tan có trong một lượng dung môi xác định.

$$\Delta t_d = k_d \cdot C_m \quad (7.14)$$

C_m : nồng độ molan k_s : hằng số nghiệm sôi k_d : hằng số nghiệm lạnh

Ví dụ 7.16. Tìm nhiệt độ đông đặc của dung dịch rượu metylic nồng độ 10% trong nước. Hằng số nghiệm đông của nước là $1,86^{\circ}C \cdot kg/mol$.

❧❧❧

BÀI TẬP

- 7.1. Hòa tan 50g KNO_3 vào 300g dung dịch KOH nồng độ 20%. Tính nồng độ các chất tan có trong dung dịch.
- 7.2. Tính khối lượng NaCl cần lấy để pha thành 200g dung dịch NaCl nồng độ 20%.
- 7.3. Tính thể tích khí NH_3 cần lấy (điều kiện tiêu chuẩn) để hòa tan vào 249g nước thu được dung dịch có nồng độ 35%.
- 7.4. Tính khối lượng $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ cần hòa tan vào 372,2g nước để pha thành dung dịch nồng độ 3,8%.
- 7.5. Hòa tan 20g đường saccarozơ ($C_{12}H_{22}O_{11}$) vào 125g nước, tính nồng độ molan của dung dịch tạo thành.
- 7.6. Xác định nồng độ molan của dung dịch có 18g glucozơ ($C_6H_{12}O_6$) tan trong 200g nước.
- 7.7. Tính nồng độ mol/L của các dung dịch sau:
 - a) 1L dung dịch có 17g $AgNO_3$

- b) Hòa tan 12,075g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vào nước để thu được 2L dung dịch
- 8.8. Tính đương lượng H_2SO_4 trong phản ứng :
- $$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{dd}) + 2\text{NaOH}(\text{dd}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{dd}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
- 7.8. Cần lấy bao nhiêu gam Na_2CO_3 để có 2L dung dịch Na_2CO_3 nồng độ 0,1N?
- 7.9. Tính nồng độ đương lượng của dung dịch HCl (D = 1,18g/mL) nồng độ phần trăm là 36,5%.
- 7.10. Khi cho dung dịch NaOH 0,3N tác dụng hết với 30mL dung dịch HCl 0,1N. Thể tích dung dịch NaOH cần lấy để phản ứng hết với dung dịch HCl trên là bao nhiêu?
- 7.11. Để trung hoà 25mL dung dịch NaOH cần 28mL dung dịch axit 0,1N. Tính lượng NaOH có trong 1L dung dịch đó.
- 7.12. Để kết tủa hoàn toàn BaSO_4 từ 100g dung dịch BaCl_2 nồng độ 15% cần dùng 14,4mL H_2SO_4 . Tính nồng độ đương lượng của dung dịch axit.
- 7.13. Tính nồng độ đương lượng của dung dịch H_3PO_4 biết rằng 40mL dung dịch axit trung hòa vừa đủ bởi 120mL dung dịch NaOH 0,531N.
- 7.14. Tính thể tích dung dịch HCl nồng độ 3,65% khối lượng riêng (d = 1,02g/mL) cần lấy để hòa tan hết 1,4g CaCO_3 .
- 7.15. Tính khối lượng NaOH cần lấy để pha thành 500mL dung dịch NaOH nồng độ 40% (khối lượng riêng của dung dịch là d = 1,43g/mL).
- 7.16. Dung dịch axit H_2SO_4 nồng độ 27% có khối lượng riêng là 1,198g/mL. Tính nồng độ mol/L và nồng độ molan của dung dịch.
- 7.17. Tìm nồng độ phần trăm của dung dịch NaOH 2N. Khối lượng riêng của dung dịch là 1,08g/mL.
- 7.18. Tính nồng độ mol/L và nồng độ đương lượng của dung dịch H_2SO_4 nồng độ 96%, khối lượng riêng của dung dịch d là 1,84g/mL.
- 7.19. Trộn 100g dung dịch nồng độ 35% với 200g dung dịch nồng độ 25% thu được dung dịch mới có nồng độ phần trăm là bao nhiêu?
- 7.20. Hòa tan 100g dung dịch đường có nồng độ 35% với bao nhiêu gam đường để thu được dung dịch mới có nồng độ phần trăm là 55%?
- 7.21. Trộn 2L dung dịch nồng độ 1M với 3L dung dịch nồng độ 0,5M thu được dung dịch mới có nồng độ mol/L là bao nhiêu?
- 7.22. Cần trộn 2L dung dịch NaCl nồng độ 1M với thể tích nước là bao nhiêu để thu được dung dịch mới có nồng độ mol/L là 0,25M?
- 7.23. Trộn 300mL dung dịch NaOH nồng độ 2M với 200mL dung dịch NaOH nồng độ 0,01M. Tính nồng độ mol/L của dung dịch thu được.
- 7.24. Cho 11,2g KOH vào 150g dung dịch KOH 12%. Tính nồng độ phần trăm của dung dịch thu được sau khi pha trộn.
- 7.25. Người ta thêm 400mL nước vào 100mL H_2SO_4 nồng độ 96% khối lượng riêng của dung dịch d là 1,84g/mL. Dung dịch thu được có khối lượng riêng d là 1,22 g/mL. Tính nồng độ đương lượng và nồng độ phần trăm của dung dịch thu được.
- 7.26. Tính nồng độ phần mol của mỗi chất trong dung dịch có chứa 36g nước và 46g glixerol ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$).
- 7.27. Một dung dịch chứa 136g axeton (CH_3COCH_3) 138g ancol etylic ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) và 126g nước. Tính nồng độ phần mol của các chất trong dung dịch trên.
- 7.28. Khối lượng riêng của dung dịch KCl nồng độ 10% là 1,06g/mL tính nồng độ C_M , nồng độ molan và nồng độ phần mol của dung dịch trên.
- 7.29. Hòa tan NaOH rắn vào nước tạo thành hai dung dịch A và B với nồng độ phần trăm của dung dịch A gấp 3 lần nồng độ phần trăm của dung dịch B. Nếu trộn dung dịch A và dung dịch B theo tỉ lệ khối lượng $m_A : m_B$ là 5 : 2 thu được dung dịch C có nồng độ 20%. Tính nồng độ phần trăm của dung dịch A và B.
- 7.30. Cho 200mL dung dịch KOH nồng độ 0,1M vào 400mL dung dịch H_2SO_4 nồng độ 0,3M. Tính nồng độ mol/L của các chất có trong dung dịch thu được sau phản ứng (xem như thể tích dung dịch thay đổi không đáng kể).
- 7.31. Cho 300g dung dịch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ nồng độ 11,4% vào 200g dung dịch HCl nồng độ 21,9%. Tính nồng độ phần trăm của các chất có trong dung dịch thu được sau phản ứng.
- 7.32. Cho 4,55g kẽm hòa tan hoàn toàn trong 200mL dung dịch HCl 0,5M.

- a) Tính nồng độ mol/L của các chất có trong dung dịch thu được sau phản ứng (xem như thể tích thay đổi không đáng kể).
- b) Dung dịch thu được có khối lượng riêng là 1,25g/mL, tính nồng độ phần trăm của các chất có trong dung dịch thu được sau phản ứng.
- 7.33. Hòa tan 350g KNO_3 trong 500g nước ở 60°C sau đó để nguội xuống 20°C thì có bao nhiêu gam muối kết tinh? (biết độ hòa tan của muối này ở 60°C và 20°C tương ứng là 100g và 31,6g).
- 7.34. Ở 80°C một dung dịch muối có khối lượng 310g khối lượng nước trong dung dịch nhiều hơn khối lượng muối 90g có bao nhiêu gam muối bị kết tinh lại nếu làm lạnh dung dịch đến 0°C cho độ tan của muối ở 80°C là 55g và 0°C là 14,3g.
- 7.35. Tính số gam tinh thể $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tách ra khỏi dung dịch khi hạ nhiệt độ 1642g dung dịch bão hòa ở 80°C xuống 20°C (cho biết $S_{80} = 64,2\text{g}$ và $S_{20} = 44,5\text{g}$).
- 7.36. Tính độ tan, nồng độ phần mol, nồng độ phần trăm của $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ biết 20mL dung dịch bão hòa nặng 20,94g có chứa 3,24g muối.
- 7.37. Tính áp suất thẩm thấu của dung dịch đường saccarozơ trong nước ở 17°C biết rằng trong 150mL dung dịch có chứa 1,75g đường saccarozơ.
- 7.38. Ở -3°C áp suất thẩm thấu của một dung dịch là 27atm. Hỏi ở nhiệt độ nào thì dung dịch đó có áp suất thẩm thấu là 30atm.
- 7.39. Cần phải có bao nhiêu gam glucozơ ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) trong 1L dung dịch để áp suất thẩm thấu của nó bằng áp suất thẩm thấu của dung dịch chứa 3g HCHO trong 1L dung dịch.
- 7.40. 250mL dung dịch có chứa 0,66g chất tan ở 33°C có áp suất thẩm thấu là 836mmHg. Xác định khối lượng phân tử của chất tan trên.
- 7.41. Ở 28°C áp suất hơi nước là 28,35mmHg. Tính áp suất hơi của dung dịch tạo thành khi hòa tan 68g đường saccarozơ ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) vào 1000g nước.
- 7.42. Tính áp suất hơi của dung dịch chứa 13,68g saccarozơ ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) trong 90g nước ở 65°C biết áp suất hơi bão hòa của nước ở cùng nhiệt độ là 25kPa.
- 7.43. Ở 25°C áp suất hơi bão hòa của nước là 3166N/m^2 (23,75mmHg). Tính áp suất hơi bão hòa của dung dịch cacbamid $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ nồng độ 10% ở 25°C .
- 7.44. Ở 315K áp suất hơi bão hòa của nước là 8,2kPa. Áp suất hơi của dung dịch ở nhiệt độ nói trên giảm xuống bao nhiêu khi hòa tan 36g glucozơ ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) trong 540g nước?
- 7.45. Ở 293K áp suất hơi bão hòa của nước là 2,34 kPa cần phải hòa tan bao nhiêu gam glixerol ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$) trong 180g nước để hạ áp suất hơi xuống 133,3Pa?
- 7.46. Ở 20°C áp suất hơi nước bão hòa là 17,5mmHg. Tính áp suất hơi bão hòa của 486g dung dịch chứa 36 g glucozơ ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) ở 20°C .
- 7.47. Ở 50°C trong 200g etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) có chứa 23g chất tan (X) có áp suất hơi bão hòa là 207,2mmHg. Áp suất hơi bão hòa của etanol ở 50°C là 219,8 mmHg.
Tính phân tử lượng của chất tan.
- 7.48. Áp suất hơi nước bão hòa ở 70°C bằng 233,8mmHg, ở cùng nhiệt độ này áp suất hơi của dung dịch chứa 12g chất tan (Y) không bay hơi, không điện li trong 270g nước bằng 230,73mmHg. Tính khối lượng mol chất tan (Y).
- 7.49. Tính nhiệt độ đông đặc và nhiệt độ sôi của dung dịch đường saccarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) nồng độ 5%. Cho biết hằng số nghiệm lạnh của nước k_d là $1,86^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$ và hằng số nghiệm sôi của nước k_s là $0,52^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$.
- 7.50. Hòa tan 4,6g một chất không điện li (Z) vào 250g nước thu được dung dịch có nhiệt độ sôi là $100,104^\circ\text{C}$. Xác định khối lượng phân tử của chất (Z). (hằng số nghiệm sôi của nước k_s là $0,52^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$).
- 7.51. Tính nhiệt độ đông đặc của 9g glucose trong 100g nước biết hằng số nghiệm lạnh của nước k_d là $1,86^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$.
- 7.52. Hòa tan 1,38g một chất không điện li (X) vào 100g nước thu được dung dịch có nhiệt độ đông đặc là $-0,279^\circ\text{C}$. Xác định khối lượng phân tử của chất (X). (hằng số nghiệm đông của nước k_d là $1,86^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$).
- 7.53. Trong 20g benzen (C_6H_6) có chứa 0,244g chất tan (Y) có nhiệt độ đông đặc là $5,232^\circ\text{C}$. Nhiệt độ đông đặc của benzen là $5,478^\circ\text{C}$. Tính phân tử lượng của chất tan (biết hằng số nghiệm đông của benzen k_d là $4,9^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$).

PHẦN 2 : DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

1. Chất điện li

Chất điện li là những chất có khả năng phân li thành ion âm và ion dương khi ở trạng thái nóng chảy hoặc khi hòa tan trong nước.

1.1. Phương trình điện li của chất điện li mạnh

Các chất điện li mạnh gồm có muối tan, axit mạnh và bazơ tan.

Ví dụ : $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$; $\text{Ba(OH)}_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$; $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

1.2. Phương trình điện li của chất điện li yếu

Các chất điện li yếu gồm có muối ít tan, axit yếu và bazơ ít tan.

Ví dụ : $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$

Ví dụ 7.17. Viết phương trình điện li trong nước của các chất điện li sau: HNO_2 ; HClO ; ZnCl_2 ; Na_2CO_3 ; FeSO_4 ; $\text{Zn(NO}_3)_2$; CH_3COOH ; HCN ; H_3PO_4 ; KHSO_3 ; NaHSO_3 .

2. Đặc tính của dung dịch muối, axit và bazơ

Thực nghiệm cho thấy áp suất thẩm thấu, độ giảm áp suất hơi bão hòa tương đối, độ tăng nhiệt độ sôi, độ giảm nhiệt độ đông đặc của các dung dịch axit, bazơ và muối đo bằng thực nghiệm luôn luôn lớn hơn so với lý thuyết. Các giá trị trên tỉ lệ với hệ số đẳng trương (i). Hệ số i phụ thuộc vào loại muối và nồng độ.

Áp suất thẩm thấu của dung dịch điện li

$$\pi' = i C_M RT \quad (7.15)$$

i : hệ số đẳng trương (hệ số Van't Hoff)

Tương tự như vậy các giá trị khác của dung dịch điện li cũng phụ thuộc vào giá trị hệ số đẳng trương.

$$i = \frac{\pi'}{\pi} = \frac{\Delta t_s'}{\Delta t_s} = \frac{\Delta t_d'}{\Delta t_d} = \frac{\Delta P'}{\Delta P} \quad (7.16)$$

π' : áp suất thẩm thấu của dung dịch điện li

π : áp suất thẩm thấu của dung dịch

$\Delta t_s'$; $\Delta t_d'$: độ tăng nhiệt độ sôi, độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch điện li

Δt_s ; Δt_d : độ tăng nhiệt độ sôi, độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch.

Bảng. Giá trị của i đối với dung dịch 0,2 N của một số muối

Muối	$\Delta t_d'$	Δ thu được	I
KCl	0,673	0,372	1,81
KNO ₃	0,664	0,372	1,78
MgCl ₂	0,519	0,186	2,79
Ca(NO ₃) ₂	0,461	0,186	2,48

3. Thuyết điện li

3.1. Thuyết điện li của Arrhenius (1887)

Sự điện li (sự ion hóa) là hiện tượng các phân tử hòa tan phân li thành ion trong dung dịch. Axit là những hợp chất chứa hidro khi hòa tan vào nước các phân tử của chúng phân li thành ion H^+ . Bazơ là những hợp chất chứa nhóm hydroxyl OH khi hòa tan vào nước các phân tử của chúng phân li thành ion OH^- .

Thuyết điện li Arrhenius giải thích sự tăng áp suất thẩm thấu, độ giảm áp suất hơi bão hòa tương đối, độ tăng nhiệt độ sôi, độ giảm nhiệt độ đông đặc của các dung dịch axit, bazơ và muối.

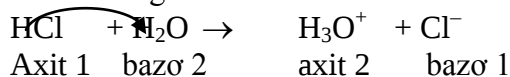
Nhược điểm của thuyết điện li Arrhenius là chưa lý giải được vì sao cùng một chất trong dung môi này thì dẫn điện còn dung môi khác thì không dẫn điện, nguyên nhân do Arrhenius chưa chú ý đến tương tác giữa các phân tử chất tan và phân tử dung môi, thiếu sót cơ bản của Arrhenius là không chú ý đến vai trò của dung môi và cho rằng tính bazơ gắn với ion OH^- .

3.2. Thuyết điện li hiện đại

I.A. Cablučov cho rằng nguyên nhân cơ bản của sự điện li là tác dụng tương hỗ giữa chất điện li và các phân tử dung môi để tạo thành các ion bị solvat hóa.

3.3. Thuyết điện li của Brontes Lowry (thuyết proton – 1923)

Axit là chất nhường proton H^+ , bazơ là chất nhận proton (H^+). Chất vừa có khả năng nhường vừa có khả năng nhận proton là chất lưỡng tính, chất không có khả năng cho hoặc nhận proton là chất trung tính.



HCl là axit liên hợp của bazơ Cl^- H_2O là bazơ liên hợp của axit H_3O^+

Theo thuyết này độ mạnh của một cặp axit-bazơ nào đó ngoài sự phụ thuộc vào bản chất của nó còn phụ thuộc vào bản chất của cặp axit-bazơ cùng tồn tại với nó. Khái niệm axit-bazơ có tính tương đối.

4. Tính chất của axit, bazơ và muối theo quan điểm của thuyết điện li

4.1. Tính chất của dung dịch axit

Axit được đặc trưng bởi những tính chất sau: Tác dụng với bazơ; tác dụng với kim loại; có khả năng làm thay đổi màu của chất chỉ thị (quỳ tím hóa đỏ); có vị chua.

Hằng số K_a của axit càng lớn thì tính axit càng mạnh (pK_a càng nhỏ).

$K_a \geq 10^{-1}$: axit mạnh; $10^{-5} < K_a < 10^{-1}$: axit mạnh trung bình; $K_a < 10^{-5}$: axit yếu

4.2. Tính chất của dung dịch bazơ

Bazơ được đặc trưng bởi những tính chất sau: Tác dụng với axit; có khả năng làm thay đổi màu của chất chỉ thị (quỳ tím hóa xanh).

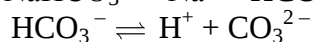
Hằng số K_b của bazơ càng lớn thì tính bazơ càng mạnh: $\text{Bazơ} + H^+ \rightleftharpoons \text{Axit}$

4.3. Hidroxit lưỡng tính

Hidroxit lưỡng tính có khả năng tương tác cả với axit lẫn với bazơ.

Muối axit phân li ra proton H^+

Ví dụ : Hòa tan NaHCO_3 vào nước : $\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$



Ví dụ : Muối baz phân li ra anion OH^- : $\text{MgOHCl} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Cl}^-$

Ví dụ 7.18. Cho biết các dung dịch sau đây có môi trường gì? Axit, kiềm hay trung tính : HNO_3 ; NaNO_3 ; NaNO_2 ; K_3PO_4 ; NaHCO_3 ; KCl ; KHSO_4 ; K_2SO_4 ; NH_4NO_3 ; CH_3COONa ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$.

5. Độ phân li (độ điện li) α

Độ phân li của chất là tỉ số số phân tử phân li thành ion trong dung dịch và số phân tử của chất đó trong dung dịch. Chất điện li mạnh phân li hoàn toàn trong nước. Chất điện li yếu chỉ phân li một phần.

$$\alpha = \frac{n}{n_0} \quad (7.17)$$

Quá trình phân li của chất tan tùy thuộc vào cấu trúc của chất và vai trò của dung môi, phân tử dung môi phân cực càng mạnh, hằng số điện môi càng lớn thì tác dụng ion hóa càng mạnh. Đối với hợp chất ion, những ion trên bề mặt phân tử hút các phân tử dung môi có cực đồng thời các phân tử dung môi cũng hút các ion ra khỏi phân tử, cứ như thế tinh thể hòa tan dần đến hết.

Dung môi có cực có khả năng phân li các chất: nước, axit fomic, etanol, dung dịch amoniac. Ví dụ 7.19. Hòa tan 12g CH_3COOH vào 2L nước thu được dung dịch có nồng độ $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Tính độ điện li của CH_3COOH trong trường hợp trên.

5.1. Độ điện li biểu kiến

Chất điện li mạnh có $\alpha = 1$, nhưng thực nghiệm xác định $\alpha < 1$, chỉ khi dung dịch loãng mới đo được $\alpha = 1$. Trong dung dịch rất loãng, khoảng cách giữa các ion lớn, nên có thể bỏ qua sự tương tác tĩnh điện giữa các ion. Trong dung dịch đặc, các ion gần nhau, nên có sự tương tác tĩnh điện giữa các ion làm giảm sự chuyển động tự do của các ion và được phản ánh ở giá trị α đo được. Giá trị α đo được bằng thực nghiệm của chất điện li mạnh < 1 không phải là độ điện li thực của nó, nên được gọi là độ điện li biểu kiến.

5.2. Mối quan hệ giữa độ điện li và hệ số đẳng trương

Nếu gọi n là số phân tử hòa tan, α là độ điện li của nó, q là số ion mà một phân tử phân li ra thì αn là số phân tử phân li ra ion, $\alpha n q$ là số ion được tạo thành, $n - \alpha n$ là số phân tử không phân li

$$i = \frac{n - \alpha n + \alpha n q}{n} \Rightarrow \alpha = \frac{i - 1}{q - 1} \quad (7.18)$$

Ví dụ 7.20. Xác định độ điện li biểu kiến của K_2SO_4 trong dung dịch chứa 8,7g K_2SO_4 trong 100g nước có nhiệt độ đông đặc là $-1,83^\circ C$ (hằng số nghiệm đông của nước là $1,86^\circ C \cdot kg/mol$).

6. Hằng số phân li (hằng số điện li)

6.1. Hằng số phân li đặc trưng cho độ điện li của một chất

Xét sự điện li của chất điện li yếu: $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \quad (7.19)$$

K càng lớn chất điện li càng mạnh và ngược lại. K chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

6.2. Định luật pha loãng

Dung dịch càng loãng sự điện li càng lớn và ngược lại. Biểu thức của định luật pha loãng:

Acid: $K_a = \frac{C_a \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$ $pK_a = -\log K_a$ (7.20)

Bazơ: $K_b = \frac{C_b \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$ $pK_b = -\log K_b$ (7.21)

C_a, C_b : nồng độ mol/L của axit, bazơ α : độ điện li của chất

K_a, K_b : hằng số điện ly của axit, bazơ

- Biểu thức liên hệ giữa một cặp axit – bazơ liên hợp

$$K_a \cdot K_b = 10^{-14} \quad \text{hoặc} \quad pK_a + pK_b = 14$$

Ví dụ 7.21. Độ điện li của axit axetic trong nước bằng $1,32 \cdot 10^{-2}$. Tính hằng số điện li và pK_a của dung dịch có nồng độ 0,1M.

Ví dụ 7.22. Hằng số điện li của axit HCN là $7,9 \cdot 10^{-10}$. Tính độ điện li của HCN trong dung dịch nồng độ 0,001M.

Ví dụ 7.23. Tính giá trị pK_a của các axit: HCN; HNO_2 ; HF. (xem số liệu ở bảng)

Bảng. Hằng số phân li của một số chất điện li trong dung dịch nước (ở $25^\circ C$)

Chất	K_a	Chất	K_a	Chất	K_a
HNO_2	$K = 4 \cdot 10^{-4}$	H_3PO_4	$K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$	NH_4OH	$K = 2 \cdot 10^{-5}$
H_2O_2	$K = 10^{-12}$		$K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$	HNO_3	$K = 43,6$
H_2SiO_3	$K_1 = 10^{-10}$		$K_3 = 10^{-12}$	HBr	$K = 10^9$
	$K_2 = 10^{-12}$	H_2CO_3	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$	HI	$K = 10^{11}$
H_2SO_3	$K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$		$K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$	$HMnO_4$	$K = 200$
	$K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$	CH_3COOH	$K = 2 \cdot 10^{-5}$	H_2SO_4	$K_1 = 1000$
H_2S	$K_1 = 6 \cdot 10^{-8}$	HF	$K = 7 \cdot 10^{-4}$		$K_2 = 10^{-2}$
	$K_2 = 10^{-14}$	HCN	$K = 8 \cdot 10^{-10}$	HCl	$K = 10^7$

7. Tích số tan

7.1. Khái niệm

Khi hòa tan chất rắn vào nước thì quá trình chỉ ngừng lại khi cân bằng hóa học được thiết lập.

Trong dung dịch bão hòa chất điện li thì tích số các nồng độ ion là đại lượng không đổi, hằng số đó gọi là tích số tan.

$$A_c B_d (tt) \rightleftharpoons c A^{n+} + d B^{m-}$$

$$K_s = [A^{n+}]^c \cdot [B^{m-}]^d \quad (7.22)$$

$[A^{n+}]$ và $[B^{m-}]$ - nồng độ mol/L của các ion A^{n+} và B^{m-} lúc cân bằng.

K_s của chất điện li xác định chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Bảng. Tính tan trong nước của một số muối

Anion	Tính tan của muối
NO_3^-	Tất cả đều tan
Cl^-	Tất cả đều tan trừ $AgCl$; $CuCl$; $PbCl_2$; $HgCl_2$
SO_4^{2-}	Tất cả đều tan trừ $BaSO_4$; $SrSO_4$; $PbSO_4$; ($CaSO_4$ tan ít)

CO_3^{2-}	Trong các muối trung tính chỉ có muối của Na^+ ; K^+ ; NH_4^+ tan
PO_4^{3-}	Trong các muối trung tính chỉ có muối của Na^+ ; K^+ ; NH_4^+ tan

7.2. Điều kiện kết tủa

Điều kiện kết tủa chất ít tan từ dung dịch là tích số nồng độ các ion với số mũ thích hợp lớn hơn tích số tan.

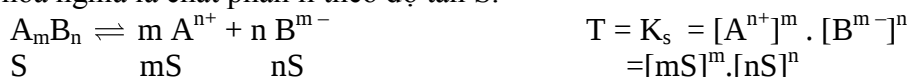


7.3 Điều kiện hòa tan kết tủa

Một chất điện li ít tan chỉ có thể kết tủa khi tích số nồng độ ion của nó lớn hơn tích số hòa tan. Muốn hòa tan một chất điện li ít tan thì phải thêm vào dung dịch một chất có khả năng kết hợp với một trong các ion của chất điện li ít tan để tạo thành chất điện li yếu sao cho tích số nồng độ các ion của chất điện li ít tan luôn luôn nhỏ hơn tích số hòa tan.

7.4. Mối liên hệ giữa tích số tan và độ hòa tan

Tại nhiệt độ nhất định chất có tích số tan càng nhỏ thì tan ít. Tại thời điểm dung dịch đạt trạng thái bão hòa nghĩa là chất phân li theo độ tan S.



$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}} \quad (7.23)$$

Bảng. Tích số tan của một số chất (ở 5°C)

Hợp chất	K_s	Hợp chất	K_s
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CaCO_3	$5 \cdot 10^{-9}$
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$
AgI	10^{-16}	Cu_2S	10^{-48}
Zn(OH)_2	10^{-17}	HgS	10^{-52}
Cu(OH)_2	$2,2 \cdot 10^{-20}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CaSO_4	$1,3 \cdot 10^{-4}$	ZnS	10^{-23}

Ví dụ 7.24. Độ tan của canxi oxalat trong dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,05 M nhỏ hơn trong nước bao nhiêu lần. Cho biết độ điện li của $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ là 70%. Tích số tan của CaC_2O_4 là $3,8 \cdot 10^{-9}$ (bỏ qua lực ion).

Ví dụ 7.25. Trộn lẫn hai thể tích bằng nhau của hai dung dịch MgSO_4 nồng độ 0,02M và NaOH nồng độ 0,04M. Hỏi có kết tủa Mg(OH)_2 không? (biết rằng K_s của Mg(OH)_2 là $5 \cdot 10^{-12}$).

8. Sự phân li của nước. Chỉ số hidro

Nước nguyên chất điện li yếu theo phương trình: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Tích số ion của nước $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ở 25°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$

8.1 Chỉ số hidro – Độ pH

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ Giá trị của pH trong khoảng từ 0 đến 14

pH = 7 là môi trường trung tính; pH < 7 là môi trường axit; pH > 7 là môi trường bazơ

8.2. pH của dung dịch

8.2.1. pH của dung dịch axit mạnh một nấc

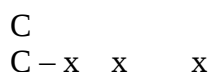
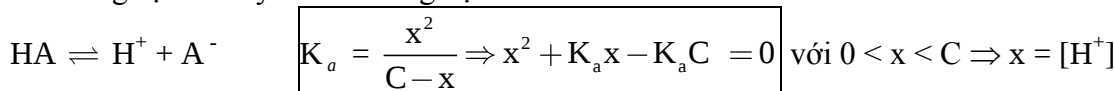
Axit một nấc là axit có một phân tử (hoặc 1 ion) chỉ có thể nhường một proton hoặc chỉ có thể phân li ra một ion H^+ như HCl, HNO_3 .

Vì axit mạnh điện li hoàn toàn nên: $[\text{H}_3\text{O}^+] = C \text{ mol/L}$

$$\text{pH} = -\log C \quad (7.24)$$

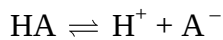
8.2.2. pH của dung dịch axit yếu một nấc

Xét dung dịch axit yếu HA nồng độ C mol/L :



$$\text{pH} = -\log x \quad (7.25)$$

Có thể tính số mol ion H^+ dựa theo giá trị α



C $C\alpha$

$$pH = -\log(C\alpha) \quad (7.26)$$

8.2.3. pH của dung dịch bazơ mạnh một nấc

Bazơ một nấc là bazơ là một phân tử (hoặc một ion) chỉ có thể nhận một proton hoặc chỉ có thể phân li ra một ion OH^- như NaOH; KOH.

Vì bazơ mạnh phân li hoàn toàn nên $[OH^-] = C$ mol/L.

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{C}$$

$$pH = 14 + \log C \quad (7.27)$$

8.2.4. pH của dung dịch bazơ yếu một nấc

Xét dung dịch bazơ yếu MOH nồng độ C_M

$$K_b = \frac{x^2}{C - x} \Rightarrow x^2 + K_b x - K_b C = 0 \text{ với } 0 < x < C \Rightarrow x = [OH^-]$$

$$pH = 14 + \log x \quad (7.28)$$

8.2.5. pH của dung dịch muối

* Trường hợp dung dịch muối tạo bởi axit mạnh, bazơ yếu

Ví dụ: Muối NH_4Cl trong dung dịch điện li như sau: $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

$$K_a = \frac{x^2}{C - x} \quad (7.29)$$

Cách giải tương tự như một axit yếu đã xét ở trên.

* Trường hợp dung dịch muối tạo bởi axit yếu, bazơ mạnh

Ví dụ: Muối CH_3COONa trong dung dịch điện li: $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$

$$K_b = \frac{x^2}{C - x} \quad (7.30)$$

Cách giải tương tự như một bazơ yếu đã xét ở trên.

* Trường hợp dung dịch muối tạo bởi axit yếu, bazơ yếu

Ví dụ: Muối NH_4NO_2 trong dung dịch điện li như sau: $NH_4NO_2 \rightarrow NH_4^+ + NO_2^-$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) \quad (7.31)$$

Bảng. Khoảng chuyển màu của một số chỉ thị màu

pH	0	3,1	4,4	7	8	10	11	14
Metyl da cam	hồng	da cam			vàng			
Quỳ			đỏ		tím		xanh	
Phenolphthalein			không màu			hồng	đỏ thắm	

Ví dụ 7.26. Tính pH của các trường hợp sau:

- Dung dịch H_2SO_4 nồng độ 0,005M.
- Dung dịch CH_3COOH nồng độ 0,01M với độ điện li $\alpha = 1,4\%$.
- Dung dịch CH_3COOH nồng độ 0,05M. Cho pK_a của CH_3COOH là 4,75.
- Dung dịch NaOH nồng độ 0,002M.
- Dung dịch NH_4Cl nồng độ 0,02M với pK_b của NH_4OH là 4,75.
- Dung dịch CH_3COOK nồng độ 0,04M. Cho pK_a của CH_3COOH là 4,75.
- Tính pH của dung dịch amoniac nồng độ 0,04M cho hằng số $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
- Tính pH của dung dịch muối NH_4NO_2 . Cho hằng số K_a của $HNO_2 = 4 \cdot 10^{-4}$ và hằng số K_b của $NH_4OH = 1,78 \cdot 10^{-5}$.

8.3. pH của dung dịch đệm

8.3.1. Định nghĩa

Dung dịch đệm là dung dịch chứa một hỗn hợp axit yếu và bazơ liên hợp (CH_3COOH/CH_3COO^-) hoặc bazơ yếu và axit liên hợp của nó (NH_4^+/NH_3). Dung dịch đệm có đặc

điểm là khi thêm vào một lượng chất có tính bazơ hay axit thì pH của dung dịch mới thay đổi rất ít so với dung dịch khi chưa có tác động.

8.3.2. pH của dung dịch đệm

Giả sử dung dịch đệm gồm axit HA với nồng độ $[HA]$, hằng số K_a và dạng bazơ liên hợp A^- với nồng độ $[A^-]$. Từ cân bằng điện li: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ ta có:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad [H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \quad pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Một cách tổng quát, pH của dung dịch đệm là

$$pH = pK_a + \log \frac{[bazolienhop]}{[axitlienhop]}$$

Phương trình này được gọi là phương trình Henderson – Hasselbalch.

Lưu ý: Tỷ số nồng độ $\frac{[bazolienhop]}{[axitlienhop]}$ cũng là tỷ số mol của bazơ liên hợp và axit liên hợp

trong dung dịch đệm.

Dựa vào phương trình Henderson – Hasselbalch ta có thể:

- Tính pH của dung dịch đệm nếu biết pK_a , $[A^-]$, $[HA]$.

Ví dụ: Tính pH của dung dịch đệm gồm 100mL dung dịch CH_3COOH 0,1M và 50mL dung dịch CH_3COONa 0,4M.

$$pH = 4,76 + \log \frac{0,05 \cdot 0,4}{0,1 \cdot 0,1} = 5,06$$

Kinh nghiệm cho thấy, để đảm bảo một dung dịch đệm có khả năng đệm tốt thì nồng độ của một dạng này (axit hay bazơ liên hợp) không nên gấp quá 10 lần nồng độ của dạng kia. Điều đó cũng có nghĩa là một dung dịch đệm có khả năng đệm tốt có pH trong khoảng $pK_a \pm 1$.

- Tính K_a hay pK_a của axit tạo ra dung dịch đệm nếu biết tỷ số nồng độ $\frac{[bazolienhop]}{[axitlienhop]}$ và pH của dung dịch đệm.

Ví dụ: Xác định pK_a của axit lactic $CH_3CHOHCOOH$ biết dung dịch chứa 0,01 mol axit lactic và 0,087 mol natri lactat $CH_3CHOHCOONa$ có pH là 4,8.

$$pH = pK_a + \log \frac{[lactat]}{[lactic]}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{[lactat]}{[lactic]} = 4,8 - \log \frac{0,087}{0,01} = 3,86$$

8.3.3. Ứng dụng của dung dịch đệm

Dung dịch đệm được dùng phổ biến trong các quá trình hoá học để giữ độ pH cố định và cần thiết cho các chu trình hoá sinh. Đệm lý tưởng cho một độ pH xác định cần phải có một con số pK_a bằng với pH mới tạo được dung dịch có khả năng đệm tối đa.

Dung dịch đệm giúp giữ nguyên độ pH cho các enzyme trong các cơ thể sống hoạt động. Nhiều enzyme chỉ hoạt động trong một điều kiện cố định; nếu độ pH vượt ra xa mức ban đầu, enzyme sẽ bị chậm hoá, ngừng làm việc hoặc tệ hơn là bị biến tính, làm mất luôn khả năng xúc tác. Hỗn hợp đệm của axit cacbonic (H_2CO_3) và bicacbonat (HCO_3^-) hiện diện trong huyết tương nhằm duy trì pH trong giữa 7,35 và 7,45.

Trong công nghiệp, dung dịch đệm được dùng trong các quá trình lên men và trong từng trường hợp nhuộm riêng lẻ. Chúng cũng được dùng trong ngành hoá phân tích và chuẩn độ pH. Phần lớn mẫu vật sinh học được nghiên cứu trong chất đệm đặc biệt PBS (dung dịch muối đệm phosphat) tại pH là 7,4.

Trong hóa phân tích, một số phản ứng hóa học đòi hỏi giá trị pH xác định, trước khi tiến hành phản ứng, người ta thêm dung dịch đệm vào để tạo môi trường pH thích hợp. Các dung dịch đệm thường dùng là:

- Đệm fomiat: $HCOOH$ 0,1M và $HCOONa$ 0,1M có pH = 3,22
- Đệm axetat: CH_3COOH 0,1M và CH_3COONa 0,1M có pH = 4,75
- Để có môi trường trung tính: NaH_2PO_4 0,1M và Na_2HPO_4 0,1M có pH = 7,2
- Đệm amoni: NH_4OH 0,1M và NH_4Cl 0,1M có pH = 9,25

BÀI TẬP

- 7.54. Viết phương trình điện li trong nước của các chất điện li sau: HNO_3 ; HClO_4 ; KOH ; Ba(OH)_2 ; AlCl_3 ; K_2CO_3 ; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; $\text{Cu(NO}_3)_2$; CH_3COOH ; HCN ; H_2S ; HgCl_2 .
- 7.55. Dung dịch chứa 0,85g kẽm clorua (ZnCl_2) trong 125g nước đông đặc ở $-0,23^\circ\text{C}$. Xác định độ điện li biểu kiến của kẽm clorua. (hằng số nghiệm đông của nước k_d là $1,86^\circ\text{C.kg/mol}$).
- 7.56. Dung dịch có 8g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ trong 25g nước đông đặc tại $-4,46^\circ\text{C}$. Tính độ điện li biểu kiến của muối trong dung dịch này (hằng số nghiệm đông của nước k_d là $1,86^\circ\text{C.kg/mol}$).
- 7.57. Tìm áp suất hơi của dung dịch chứa 5g NaOH trong 180g nước ở 100°C nếu độ điện li biểu kiến của NaOH trong dung dịch đó là 80%? (áp suất hơi bão hòa của hơi nước ở 20°C là 17,5 mmHg).
- 7.58. Tính độ điện li của các chất trong các trường hợp sau:
- Axit axetic (CH_3COOH) biết rằng trong dung dịch nồng độ 0,002M cho hằng số điện li là $1,78.10^{-5}$.
 - Axit cyanhydric (HCN) biết rằng trong dung dịch nồng độ 0,05M hằng số điện li của axit là 7.10^{-10} .
- 7.59. Cần cho bao nhiêu nước vào 300mL dung dịch axit axetic (CH_3COOH) nồng độ 0,2M (cho hằng số cân bằng $K_a = 1,8.10^{-5}$) để độ điện li của dung dịch tăng gấp đôi?
- 7.60. Dung dịch axit nitơ (HNO_2) có $K_a = 5.10^{-4}$ độ điện li $\alpha = 20\%$. Tính nồng độ mol/L của dung dịch trên.
- 7.61. Tính độ tan của AgCl trong dung dịch AgNO_3 nồng độ $6,5.10^{-3}\text{M}$ (biết tích số tan của AgCl ở 25°C là $1,6.10^{-10}$).
- 7.62. Trộn lẫn hai dung dịch SrCl_2 nồng độ 0,02M và K_2SO_4 nồng độ 0,04M với thể tích bằng nhau. Tính xem có tạo kết tủa hay không? Cho tích số hòa tan của SrSO_4 là $3,6.10^{-7}$.
- 7.63. Trộn 10mL dung dịch AgNO_3 nồng độ 0,01M với 40mL dung dịch NaCl nồng độ 0,02M. Phản ứng có tạo thành kết tủa không? (Cho tích số tan AgCl là $1,8.10^{-10}$).
- 7.64. Có tạo thành kết tủa Mg(OH)_2 trong các trường hợp sau đây không?
- Trộn 100mL dung dịch $\text{Mg(NO}_3)_2$ $1,5.10^{-3}\text{M}$ với 50mL dung dịch NaOH 3.10^{-5}M .
 - Trộn hai thể tích bằng nhau của hai dung dịch $\text{Mg(NO}_3)_2$ nồng độ 2.10^{-3}M và dung dịch amoniac nồng độ 4.10^{-3}M . Cho $K_s [\text{Mg(OH)}_2] = 10^{-11}$
- 7.65. Độ hòa tan của PbI_2 ở 18°C là $1,5.10^{-3}\text{ mol/L}$ Tính:
- Nồng độ của các ion trong dung dịch bão hòa PbI_2
 - Tích số tan của PbI_2
 - Khi thêm KI vào thì độ tan của PbI_2 tăng hay giảm? Tại sao?
 - Muốn làm giảm độ tan của PbI_2 đi 15 lần thì thêm bao nhiêu mol KI vào 1L dung dịch bão hòa PbI_2 ?
- 7.66. Tính pH của các dung dịch sau:
- Trong 1L dung dịch có chứa 8g NaOH .
 - Dung dịch NH_3 trong nước có nồng độ 0,1M biết hằng số $K_b = 1,8.10^{-5}$.
 - Dung dịch CH_3COONa nồng độ 10^{-2}M (hằng số axit CH_3COOH là $K_a = 1,78.10^{-5}$).
- 7.67. Tính pH của dung dịch CH_3COOH 0,01M có độ điện li là 0,042.
- 7.68. Thêm 25mL nước vào 5mL dung dịch HCl có pH = 1. Tìm pH của dung dịch mới.
- 7.69. Trộn 100mL dung dịch CH_3COOH nồng độ 0,1 M với 100mL dung dịch CH_3COOH có nồng độ 0,2M Tính pH của dung dịch thu được. Cho hằng số axit của CH_3COOH là $1,78.10^{-5}$.
- 7.70. Tính pH của dung dịch gồm có HCl nồng độ 0,2M và H_2SO_4 nồng độ 0,1M được trộn với tỉ lệ thể tích bằng nhau.
- 7.71. Thêm 10mL dung dịch KOH vào 15mL dung dịch axit sulfuric nồng độ 0,5M dung dịch còn dư axit. Thêm tiếp 3mL dung dịch NaOH nồng độ 1M vào thì dung dịch vừa trung hòa. Tính pH của dung dịch KOH .
- 7.72. Tính độ pH của các dung dịch A; B và C trong các trường hợp sau:
- Dung dịch A: H_2SO_4 0,01M; Dung dịch B: NaOH 0,01M; Dung dịch C được tạo bởi dung dịch A trộn với dung dịch B theo tỉ lệ thể tích là $V_A: V_B = 1:2$.
- 7.73. Cho quỳ tím vào các dung dịch sau đây: H_2SO_4 ; KNO_3 ; KNO_2 ; Na_2SO_4 ; NH_4Cl ; CH_3COONa ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$; KHSO_3 . Cho biết quỳ tím đổi màu như thế nào? Viết phương trình hóa học để giải thích.

Chương 8 : Điện hóa học

1. Phản ứng oxi hóa – khử

1.1. Độ oxi hóa của nguyên tố

Sự không đồng đều về phân bố electron giữa các nguyên tử trong hợp chất gọi là độ oxi hóa. Số oxi hóa của một nguyên tử là điện tích mà nguyên tử đó có được khi xem như các electron tham gia tạo liên kết di chuyển hẳn về phía nguyên tử có độ âm điện cao hơn.

1.2. Khái niệm và điều kiện xảy ra phản ứng oxi hóa-khử

Phản ứng oxi hóa – khử là phản ứng trong đó có sự thay đổi số oxi hóa của các nguyên tố trong các tác chất.

Sự oxi hóa là sự tách electron, kèm theo sự tăng mức oxi hóa của nguyên tố. Sự khử là sự kết hợp electron, kèm theo sự giảm mức oxi hóa của nguyên tố.

Chất khử là chất mà trong thành phần của nó chứa nguyên tố bị oxi hóa. Chất oxi hóa là chất mà trong thành phần của nó chứa nguyên tố bị khử.

Cặp oxi hóa – khử liên hợp: Cặp gồm có chất khử và chất oxi hóa của cùng nguyên tố hoặc nhóm nguyên tố.

Điện cực thực hiện sự oxi hóa được gọi là anode. Điện cực thực hiện sự khử được gọi là cathode.

Ví dụ : $\text{Sn}^{2+} - 2e \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ (sự oxi hóa) $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (sự khử)

- **Điều kiện xảy ra phản ứng oxi hóa-khử**

Chất khử mạnh + Chất oxi hóa mạnh $\rightarrow$ Chất khử yếu + chất oxi hóa yếu

Dựa trên nguyên tắc tổng electron tách ra của chất khử bằng tổng electron mà chất oxi hóa kết hợp.

2. Điện hóa học

2.1. Nguồn điện hóa

Những thiết bị dùng để biến trực tiếp năng lượng của phản ứng hóa học thành điện năng gọi là nguồn điện hóa.

2.1.1. Nguyên tắc biến hóa năng thành điện năng

Trong phản ứng oxi hóa khử thông thường, electron chuyển trực tiếp từ chất khử sang chất oxi hóa và năng lượng của phản ứng hóa học biến thành nhiệt. Năng lượng của phản ứng thoát ra dưới dạng nhiệt.

Nếu thực hiện phản ứng ở một nơi khác và cho electron chuyển động từ một kim loại sang ion của kim loại khác qua một dây dẫn nghĩa là cho electron chuyển động theo một dòng nhất định thì năng lượng sẽ chuyển từ hóa năng sang điện năng, đó là quá trình xảy ra trong các pin.

2.1.2. Điện cực

Điện cực là một hệ gồm một thanh dẫn điện tiếp xúc với dung dịch chứa một cặp oxi hóa-khử liên hợp.

2.1.3. Các loại điện cực

Điện cực trơ

Điện cực trơ là điện cực không chuyển ion của nó vào dung dịch, đó là những điện cực được làm bằng những kim loại rất bền về phương diện hóa học như platin, vàng ...

Ví dụ : Thanh platin tiếp xúc với dung dịch hỗn hợp hai muối FeCl_3 và FeCl_2 .

Điện cực kim loại – ion kim loại (điện cực tan)

Điện cực gồm kim loại tiếp xúc với ion của nó trong dung dịch.

Ví dụ : Thanh kẽm tiếp xúc với ion của kẽm trong dung dịch.

Điện cực khí-ion

Điện cực khí là điện cực tiếp xúc đồng thời với khí và dung dịch chứa ion của khí đó.

Ví dụ : Điện cực hidro là kim loại platin phủ muối platin nhúng vào dung dịch axit sunfuric sau đó thổi hidro qua ống K, hidro bị thanh platin hấp phụ và được nhúng vào dung dịch chứa ion của kim loại đó.

Điện cực kim loại – muối không tan của kim loại

Điện cực gồm có kim loại tiếp xúc với muối không tan của kim loại đó đồng thời với dung dịch chứa muối tan có anion giống với muối không tan.

Ví dụ : Điện cực bạc – bạc clorua gồm có bạc tiếp xúc với dung dịch chứa NaCl và AgCl .

Điện cực tiêu chuẩn là điện cực được nhúng vào dung dịch có nồng độ 1M.

2.1.4. Ký hiệu của pin

Hệ điện hóa là một hệ gồm hai điện cực được nhúng vào dung dịch điện li.

Nếu hệ sinh ra dòng điện gọi là pin.

Nếu hệ được nối với một nguồn điện bên ngoài và thực hiện thêm một phản ứng hóa học gọi là hệ điện phân.

Theo công ước quốc tế của Hiệp hội quốc tế hóa học và ứng dụng (IUPAC) một hệ điện hóa bất kỳ cũng được ký hiệu như sau:

(-) Vật liệu điện cực 1(r) | dung dịch 1(C_{M1}) || dung dịch 2 (C_{M2}) | vật liệu điện cực 2(r) (+)

Nếu điện cực hoặc dung dịch gồm nhiều chất thì giữa các chất có dấu phẩy.

Ví dụ : Pin gồm một điện cực hidro và một điện cực đồng giữa hai dung dịch H₂SO₄ và CuSO₄ không có thể khuếch tán được ký hiệu như sau:

(-) Pt, H₂ (k) | H₂SO₄ (dd) || CuSO₄ (dd) | Cu (r) (+)

Hoặc đơn giản: (-) Pt, H₂ (k) | H₃O⁺ (dd) || Cu²⁺ (dd) | Cu (r) (+)

Ví dụ 8.1. Viết ký hiệu cho hệ điện hóa gồm kim loại Al nhúng vào dung dịch AlCl₃ nồng độ 0,1M và kim loại chì nhúng vào dung dịch Pb(NO₃)₂ nồng độ 0,5M.

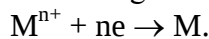
2.1.5. Thế điện cực chuẩn

Mỗi phản ứng oxi hóa – khử được kết hợp từ nửa phản ứng oxi hóa và khử.

Điện cực hidro tiêu chuẩn

Về mặt thực nghiệm chỉ có thể đo được suất điện động của pin nghĩa là đo được hoặc $E_1^o + E_2^o$ không xác định được thế của từng điện cực riêng biệt. Để làm mất sự bất định này cần phải đưa vào điều kiện hỗ trợ: Lấy thế của một điện cực nào đó quy ước bằng 0, sau đó xác định thế của các điện cực khác theo thang này. Người ta lấy điện cực hidro làm việc ở hoạt độ của H₃O⁺ và hoạt áp của H₂ bằng 1 làm điện cực chuẩn.

Theo công ước quốc tế Stockholm (1968) phản ứng điện cực là phản ứng khử:



Thế điện cực cân bằng theo công ước này là thế khử.

Bảng. Dãy điện thế của các kim loại (ở 25°C)

Phương trình phản ứng	E ^o (V)	Phương trình phản ứng	E ^o (V)
Li ⁺ (dd) + e → Li(r)	-3,045	Ni ²⁺ (dd) + 2e → Ni(r)	-0,250
Rb ⁺ (dd) + e → Rb(r)	-2,925	Sn ²⁺ (dd) + 2e → Sn(r)	- 0,136
K ⁺ (dd) + e → K(r)	-2,925	Pb ²⁺ (dd) + 2e → Pb(r)	- 0,126
Cs ⁺ (dd) + e → Cs(r)	-2,923	2H ₃ O ⁺ (dd) + 2e → H ₂ + 2H ₂ O (l)	0
Ba ²⁺ (dd) + 2e → Ba(r)	- 2,90	Cu ²⁺ (dd) + e → Cu ⁺ (dd)	+0,153
Ca ²⁺ (dd) + 2e → Ca(r)	-2,866	Sn ⁴⁺ (dd) + 2e → Sn ²⁺ (dd)	+0,15
Na ⁺ (dd) + e → Na(r)	-2,714	Bi ³⁺ (dd) + 3 e → Bi(r)	+0,215
Mg ²⁺ (dd) + 2e → Mg(r)	-2,363	Cu ²⁺ (dd) + 2e → Cu(r)	+0,337
Be ²⁺ (dd) + 2e → Be(r)	-1,850	Cu ⁺ (dd) + e → Cu(r)	+0,521
Al ³⁺ (dd) + 3e → Al(r)	-1,662	Fe ³⁺ (dd) + e → Fe ²⁺ (dd)	+0,771
Ti ²⁺ (dd) + 2e → Ti(r)	-1,628	Hg ₂ ²⁺ (dd) + 2e → 2Hg(r)	+0,798
Mn ²⁺ (dd) + 2e → Mn(r)	-1,18	Ag ⁺ (dd) + e → Ag(r)	+0,799
Cr ²⁺ (dd) + 2 e → Cr(r)	-0,913	Hg ₂ ²⁺ (dd) + 2e → Hg(r)	+0,854
Zn ²⁺ (dd) + 2e → Zn(r)	- 0,763	2Hg ²⁺ (dd) + 2e → Hg ₂ ²⁺ (dd)	+0,91
Cr ³⁺ (dd) + 3e → Cr(r)	-0,744		+1,2
Fe ²⁺ (dd) + 2e → Fe(r)	-0,440	Pt ²⁺ (dd) + 2e → Pt(r)	+1,498
Cr ³⁺ (dd) + e → Cr ²⁺ (dd)	-0,410	Au ³⁺ (dd) + 3e → Au(r)	+1,61
Cd ²⁺ (dd) + 2e → Cd(r)	-0,403	Ce ⁴⁺ (dd) + e ⇌ Ce ³⁺ (dd)	+1,691
Co ²⁺ (dd) + 2e → Co(r)	-0,277	Au ⁺ (dd) + e → Au(r)	
Fe ³⁺ (dd) + 3e → Fe(r)	- 0,036		

Quy ước về dấu của suất điện động của pin để phù hợp với nhiệt động hóa học

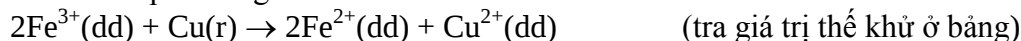
Giá trị biến thiên thế đẳng nhiệt đẳng áp $\Delta G < 0$ khi quá trình tự xảy ra nghĩa là phản ứng theo chiều thuận.

- Thế điện cực là suất điện động của pin gồm điện cực hidro tiêu chuẩn ghi bên trái và điện cực khảo sát ghi bên phải.

- Suất điện động của pin được coi là dương nếu dòng điện trong pin đi từ trái sang phải (dòng electron đi từ phải sang trái).

Vậy muốn đo thế cân bằng của một điện cực nào đó ta thiết lập một pin gồm điện cực hidro tiêu chuẩn (trái) và điện cực đó (phải). Cặp oxi hóa khử nào có thế điện cực tiêu chuẩn lớn thì dạng oxi hóa của nó có thể oxi hóa được dạng khử của cặp có thế điện cực tiêu chuẩn nhỏ hơn.

Ví dụ 8.2. Dự đoán chiều phản ứng :



Ví dụ 8.3. Pin gồm thanh kẽm nhúng vào dung dịch $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ nồng độ 0,1M và thanh chì nhúng vào dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ nồng độ 0,02M. Tính suất điện động của pin. (tra giá trị thế khử ở bảng).

2.1.6. Suất điện động của pin- Công thức Nernst

Xét pin: (-) $\text{Zn}(\text{r}) | \text{ZnSO}_4(\text{dd}) || \text{CuSO}_4(\text{dd}) | \text{Cu}(\text{r})$ (+)

Phản ứng xảy ra khi pin làm việc: $\text{Zn}(\text{r}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{dd}) \quad E^\circ_{\text{Zn}}$

$\text{Cu}^{2+}(\text{dd}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}(\text{r}) \quad E^\circ_{\text{Cu}}$

Tổng quát : $\text{Zn}(\text{r}) + \text{Cu}^{2+}(\text{dd}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{dd}) + \text{Cu}(\text{r})$

Suất điện động của pin:

$$E = \sum \varepsilon_i \quad (5.1)$$

Công thức Nernst

Xét phản ứng tổng quát : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{hoặc} \quad E = E^\circ - \frac{0,059}{n_e} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (5.2)$$

n_e : số electron trao đổi

F: hằng số Faraday $F = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 9,6472 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$

Công thức Nernst cho thấy ảnh hưởng của nồng độ và nhiệt độ đến suất điện động của pin điện hóa.

2.1.7. Chiều của phản ứng oxi hóa – khử trong dung dịch nước

$$\Delta G = - nFE \quad (5.3)$$

E hay $E^\circ > 0$ thì phản ứng xảy ra theo chiều thuận

$$\Delta G^\circ = - nFE^\circ \quad (5.4)$$

E hay $E^\circ < 0$ thì phản ứng xảy ra theo chiều nghịch

2.1.8. Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa – khử

Mối quan hệ giữa biến thiên thế đẳng áp chuẩn và hằng số cân bằng của quá trình được biểu diễn bằng biểu thức: $\Delta G^\circ = - RT \ln K$.

$$\ln K = \frac{nFE^\circ}{RT} \quad (5.5)$$

Ví dụ 8.4. Tính hằng số cân bằng của phản ứng sau: $\text{Zn}(\text{r}) + \text{Pb}^{2+}(\text{dd}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{dd}) + \text{Pb}(\text{r})$ (tra giá trị thế khử ở bảng)

2.2. Một số nguồn điện hóa

Pin là loại nguồn điện hóa phổ biến dùng cho nhiều mục đích, trong pin năng lượng phản ứng hóa học biến thành điện năng.

2.2.1. Pin khô

Pin khô Leclanché có anode bằng kẽm được cuốn thành ống trụ kiêm chức năng hộp đựng, cathode là một thanh than chì bao bọc bởi một lớp MnO_2 . Chất điện li là hỗn hợp NH_4Cl với ZnCl_2 hòa trong hồ tinh bột với gelatin.

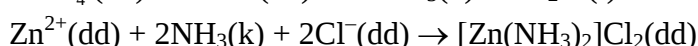
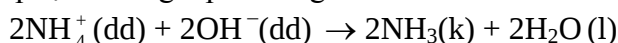
Sơ đồ: $\text{Zn}(\text{r}) | \text{NH}_4\text{Cl}(\text{dd}), \text{ZnCl}_2(\text{dd}) | \text{MnO}_2(\text{r}), \text{C}(\text{r})$

Anode : $\text{Zn}(\text{r}) - 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{dd})$

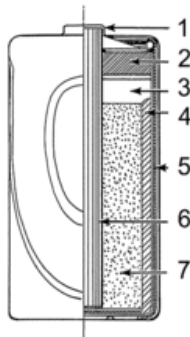
Cathode: $2\text{MnO}_2(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{r}) + 2\text{OH}^-(\text{dd})$

Tổng quát : $\text{Zn}(\text{r}) + 2\text{MnO}_2(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{dd}) + \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{r}) + 2\text{OH}^-(\text{dd})$

Ion hydroxyl tiếp tục tham gia phản ứng :



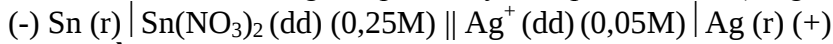
Suất điện động của pin 1,2V đến 1,5V; pin dùng một lần không thể sạc.



- 1- Nắp đồng
- 2- Lớp xi bằng nhựa
- 3- Khoảng trống
- 4- Lớp giấy bồi xốp
- 5- Kẽm
- 6- Lõi carbon
- 7- Hỗn hợp NH_4Cl và ZnCl_2

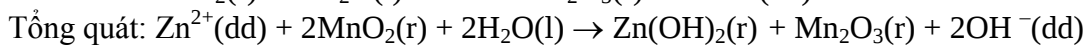
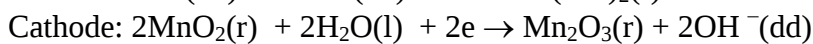
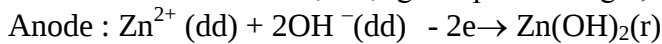
Hình. Pin khô Leclanché

Ví dụ 8.5. Tìm suất điện động của pin có ký hiệu pin như sau: (tra giá trị thế khử ở bảng)



2.2.2. Pin kiềm

Pin kiềm giống như pin Leclanché nhưng khác là điện cực chứa KOH, thời gian sử dụng lâu hơn pin khô Leclanché. Suất điện động của pin khoảng 1,5 V.



3. Điện phân

3.1. Bản chất của sự điện phân

Bản chất của sự điện phân là sự khử xảy ra trên cathode và sự oxi hóa xảy ra trên anode.

3.2 Định nghĩa

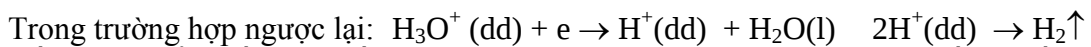
Sự điện phân là sự oxi hóa và sự khử xảy ra trên bề mặt điện cực khi cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch của chất điện li hoặc qua chất điện li nóng chảy có kèm theo sự biến đổi điện năng thành hóa năng.

3.3. Điện phân dung dịch nước có chứa chất điện li

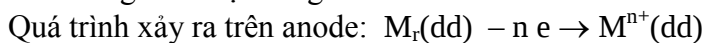
Trong dung dịch, ngoài ion của chất điện li còn có các ion H_3O^+ và OH^- nên khi thiết lập một hiệu điện thế giữa hai điện cực thì cation kim loại và H_3O^+ đi về cathode và anion OH^- đi về anode.



Nếu thế phóng điện của cation dương hơn thế phóng điện của H_3O^+ thì cation kim loại nhận electron.



Nếu không để ý đến quá thế của hidro thì chỉ những cation kim loại có thế cân bằng lớn hơn thế cân bằng của hidro trong dung dịch thì mới phóng điện, nhưng do có quá thế của hidro mà có sự chuyển tới những kim loại đứng sau nhôm.

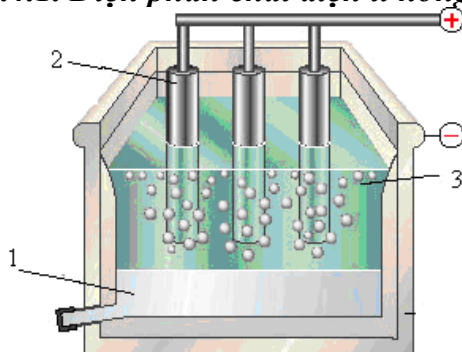


Nếu thế phóng điện anion và OH^- lớn hơn thế cân bằng của kim loại làm anode thì anode sẽ bị oxi hóa và tan ra.

Trong trường hợp ngược lại anode không tan (trơ) thì anion hoặc OH^- sẽ bị oxi hóa. Ion OH^- chỉ phóng điện khi thế của anode dương hơn thế cân bằng của cặp $\text{OH}^- \mid \text{O}_2$

3.4. Một số quá trình điện phân

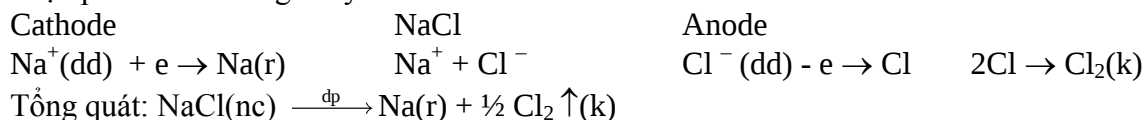
3.4.1. Điện phân chất điện li nóng chảy



- 1- Nhôm
- 2- Điện cực bằng than chì
- 3- Nhôm tan trong cryolic nóng chảy

Hình. Điện phân Al_2O_3 nóng chảy

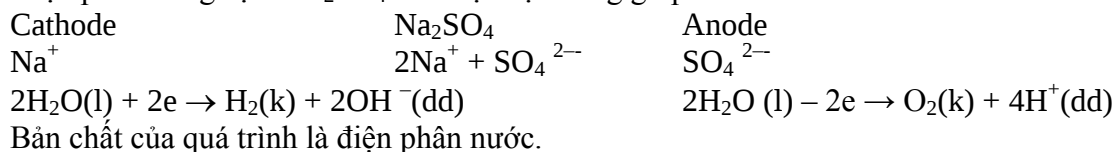
Ví dụ : Điện phân NaCl nóng chảy



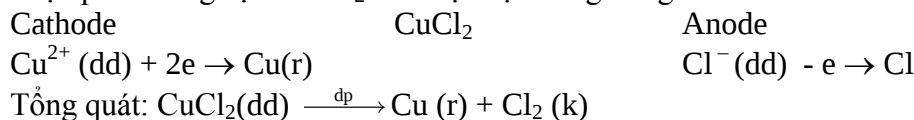
Ví dụ 8.6. Viết các phản ứng xảy ra tại các điện cực khi điện phân Al_2O_3 nóng chảy

3.4.2. Điện phân dung dịch chứa một chất điện li

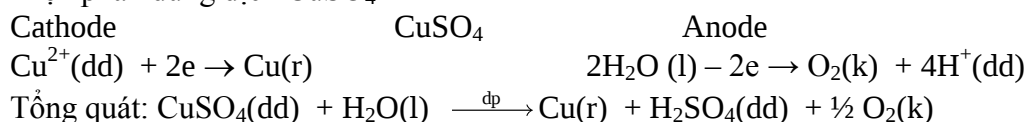
Ví dụ : Điện phân dung dịch Na_2SO_4 với điện cực bằng graphit



Ví dụ : Điện phân dung dịch CuCl_2 với điện cực bằng đồng



Ví dụ : Điện phân dung dịch CuSO_4



3.4.3. Điện phân dung dịch nước chứa nhiều chất điện li

Thường khi điện phân dung dịch nước thứ tự phóng điện của các anion như sau: đầu tiên là các anion không chứa oxi, sau đó là OH^- và sau cùng là anion chứa oxi.

3.4.4. Điện phân bằng cách mắc nối tiếp các bình điện phân

Trong trường hợp mắc nối tiếp cường độ dòng điện như nhau nên điện lượng của các điện cực như nhau.

Ví dụ 8.7. Viết phương trình hóa học của các quá trình xảy ra tại điện cực khi thực hiện phương pháp điện phân đối với từng trường hợp sau đây:

- a) Dung dịch KCl b) Dung dịch KNO_3 c) NaOH nóng chảy
d) Dung dịch chứa hỗn hợp các chất HCl, NaCl, CuSO_4 .

3.5. Định luật Faraday

* Định luật 1: Khối lượng chất thoát ra tỉ lệ thuận với điện lượng qua bình điện phân.

* Định luật 2: Những điện lượng như nhau qua bình điện phân làm thoát ra cùng một số đương lượng gam chất.

Ví dụ 8.8. Khi điện phân dung dịch CuCl_2 thu được 560mL khí thoát ra ở anode (đo ở điều kiện tiêu chuẩn). Tính khối lượng đồng thu được ở cathode.

Công thức Faraday

$$m = \frac{AIt}{Fn} = \frac{A.Q}{n.F} \quad (5.6)$$

A: Nguyên tử lượng của chất thu được tại điện cực

m: khối lượng chất tạo thành ở điện cực

t : thời gian điện phân

I: cường độ dòng điện

n: số electron cho hoặc nhận ở điện cực

Ví dụ 8.9. Trong 4giờ cho dòng điện cường độ 0,402A qua bình điện phân chứa 200mL dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ và AgNO_3 thì kim loại thoát ra vừa hết, tại cathode thu được 3,44g hỗn hợp kim loại. Tính nồng độ các chất trong dung dịch ban đầu.

4. Sự ăn mòn kim loại

4.1. Định nghĩa

Sự tự phá hủy vật liệu kim loại gây nên bởi các chất ở môi trường xung quanh gọi là sự ăn mòn kim loại.

4.2. Phân loại

4.2.1. Sự ăn mòn hóa học

Sự ăn mòn hóa học (sự ăn mòn khô hay sự ăn mòn khí) là sự phá hủy kim loại hoặc hợp kim do tác dụng hóa học trực tiếp của các chất khí khô có ở môi trường với vật liệu kim loại. Sự ăn

mòn này xảy ra ở nhiệt độ cao hơn mức bình thường, khi mà sự ngưng tụ hơi ẩm trên bề mặt vật liệu kim loại không thể có được.

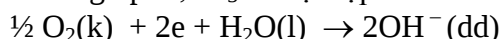
4.2.2. Sự ăn mòn điện hóa

Sự ăn mòn điện hóa (sự ăn mòn trong không khí ẩm, sự ăn mòn ướt) là sự ăn mòn trong dung dịch chất điện li có mặt đồng thời oxy và nước thiên nhiên. Nguyên nhân của sự ăn mòn điện hóa là do kim loại không nguyên chất tiếp xúc với oxy không khí và nước thiên nhiên tạo thành những vi pin điện hóa, kim loại bị ăn mòn đóng vai trò anode, còn cấu tử hoặc tạp chất kia là cathode của pin.

Ví dụ 8.10. Thép thường (thép cacbon) chứa Fe, C graphit, Fe_3C và một số tạp chất khác bị ăn mòn trong không khí ẩm như sau: Hơi ẩm trong không khí bám trên bề mặt thép hoà tan một số khí như oxy, CO_2 tạo thành dung dịch chất điện li H_2CO_3 .

Fe đóng vai trò anode nên bị ăn mòn: $\text{Fe(r)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{dd}) + 2\text{e}$

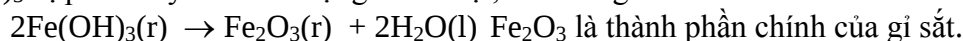
Cathode là C graphit, Fe_3C hoặc tạp chất nào đó xảy ra sự khử oxy:



Các sản phẩm tạo ra phản ứng với nhau: $\text{Fe}^{2+}(\text{dd}) + 2\text{OH}^-(\text{dd}) \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{r})$

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ bị oxy không khí oxy hoá: $4\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{k}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{r})$

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ bị phân hủy dưới tác dụng của nhiệt, ánh sáng:



Sự ăn mòn sinh học là sự ăn mòn gây nên bởi nấm và vi sinh vật trong môi trường mà vật liệu kim loại tiếp xúc.

4.3. Các phương pháp bảo vệ vật liệu kim loại khỏi bị ăn mòn

Dùng các hợp kim bền đối với môi trường: Trong các hợp kim bền thì thép không gỉ có ứng dụng rộng rãi nhất, thành phần của hợp kim có khoảng 18% crom và 10% niken.

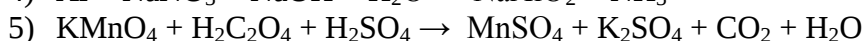
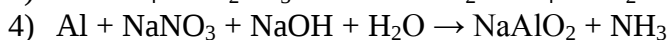
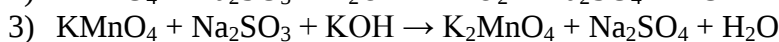
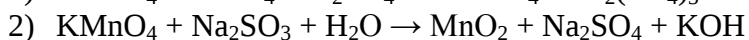
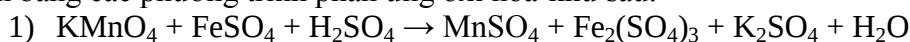
Bảo vệ bề mặt vật liệu kim loại bằng các chất phủ: Để chống ăn mòn sinh học, người ta trộn chất chống nấm, chống vi sinh vật vào chất phủ bề mặt kim loại.

Xử lý môi trường ăn mòn.

Dùng phương pháp điện hóa.

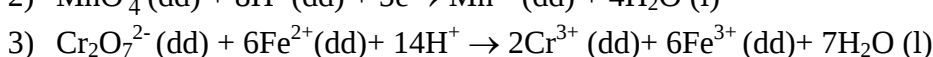
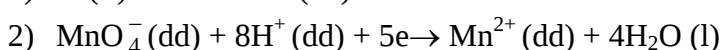
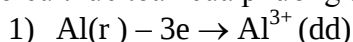
❧❧❧ BÀI TẬP

8.1. Cân bằng các phương trình phản ứng oxi hóa-khử sau:



8.2. Dự đoán chiều phản ứng: $\text{Fe}^{2+}(\text{dd}) + \text{Cu(r)} \rightarrow \text{Fe(r)} + \text{Cu}^{2+}(\text{dd})$.

8.3. Viết biểu thức toán của phương trình Nernst cho các quá trình:



8.4. Cho hệ điện hóa ráp bởi cực nhôm nhúng trong dung dịch $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ nồng độ 0,01M với cực bạc nhúng trong dung dịch AgNO_3 nồng độ 2M.

a) Tìm suất điện động của hệ.

b) Tính giá trị biến thiên thế đẳng nhiệt đẳng áp chuẩn của hệ (ΔG_{298}°).

8.5. Tính giá trị suất điện động và hằng số cân bằng của phản ứng trong hệ điện hóa sau: Mg nhúng vào dung dịch $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ nồng độ 0,2M và chì nhúng vào dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ nồng độ 0,3 M.

8.6. Tính giá trị suất điện động của hệ điện hóa sau: Al nhúng vào dung dịch $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ nồng độ 0,1 M và đồng nhúng vào dung dịch CuSO_4 nồng độ 1M.

8.7. Cho sơ đồ: $\text{Sn}^{4+}(\text{dd}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{dd})$ $E^0 = +0,15 \text{ V}$

Tính thế điện cực oxi hóa của điện cực $\text{Sn}^{2+}(\text{dd}) - 2\text{e} \rightarrow \text{Sn}^{4+}(\text{dd})$

Cho $[\text{Sn}^{2+}] = 0,1\text{M}$ $[\text{Sn}^{4+}] = 0,01\text{M}$

- 8.8. Ở 25°C điện cực tan magie tiêu chuẩn được nối với điện cực tan kẽm nồng độ kẽm phải là bao nhiêu để pin có suất điện động là 1,6 V?
- 8.9. Dự đoán chiều phản ứng : $2\text{Cu}^{2+}(\text{dd}) + 4\text{I}^{-}(\text{dd}) \rightleftharpoons 2\text{CuI}(\text{r}) + \text{I}_2(\text{dd})$
Cho biết $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,17\text{V}$ $E_{\text{I}^{-}/\text{I}}^{\circ} = +0,54\text{V}$. Tích số hòa tan của CuI bằng 10^{-12} .
- 8.10. Cho: $\text{AsO}_4^{3-}(\text{dd}) + 2\text{H}^{+}(\text{dd}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{AsO}_3^{3-}(\text{dd}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ có thế khử tiêu chuẩn là +0,57V. Tính thế điện cực khử của phản ứng với pH = 8 và $[\text{AsO}_4^{3-}] = [\text{AsO}_3^{3-}] = 0,1\text{M}$
- 8.11. Có hai dung dịch HNO_3 nồng độ 1M và dung dịch HCl nồng độ 1 M. Dung dịch nào có thể oxi hóa Hg thành Hg_2^{2+} ?
- 8.12. Tính hằng số cân bằng của các phản ứng sau:
1) $\text{Mg}^{2+}(\text{dd}) + \text{H}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{r}) + 2\text{H}^{+}(\text{dd})$
2) $2\text{Fe}^{3+}(\text{dd}) + \text{Sn}^{2+}(\text{dd}) \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+}(\text{dd}) + 2\text{Fe}^{2+}(\text{dd})$
Cho biết $E_{\text{Fe}^{3+},\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = +0,77\text{V}$ $E_{\text{Sn}^{4+},\text{Sn}^{2+}}^{\circ} = +0,15\text{V}$
3) $2\text{Fe}^{3+}(\text{dd}) + \text{Fe}(\text{r}) \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}(\text{dd})$
4) $\text{Sn}(\text{r}) + 2\text{Cu}^{2+}(\text{dd}) \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}(\text{dd}) + 2\text{Cu}^{+}(\text{dd})$
- 8.13. Cho ký hiệu pin như sau: $(-) \text{Ag}(\text{r}) \mid \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{dd}) \parallel \text{AgNO}_3(\text{dd}) (2\text{M}) \mid \text{Ag}(\text{r}) (+)$
Tính độ hòa tan mol/L của Ag_2SO_4 trong nước dựa vào suất điện động của pin ở 25°C là 0,109V.
- 8.14. Viết sơ đồ biểu diễn quá trình điện phân các chất sau: BaCl_2 (nóng chảy); dung dịch KCl; dung dịch CuCl_2 ; dung dịch $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.
- 8.15. Cho dòng điện cường độ 0,291A qua bình điện phân chứa dung dịch CuSO_4 tính thời gian cần thiết để có 1,68g Cu.
- 8.16. Cần thời gian bao lâu để phân huỷ hoàn toàn 2 mol nước bằng dòng điện cường độ 2A?
- 8.17. Cho dòng điện đi qua hai bình điện phân mắc nối tiếp chứa AgNO_3 và $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ bình (1) có 0,9g Ag thoát ra, Tính khối lượng Bi thoát ra ở bình (2).
- 8.18. Cho dòng điện qua 3 bình điện phân mắc nối tiếp: bình (A) có 2 điện cực đồng nhúng vào dung dịch muối đồng, bình (B) có 2 điện cực kim loại B nhúng vào dung dịch muối của B, bình (C) có kim loại C nhúng vào muối của C. Sau điện phân cathode bình (A) tăng 0,96g. Cathode bình (B) tăng 1,68g và cathode bình (C) tăng 3,24g Xác định B và C.
- 8.19. Cho dòng điện cường độ 3,7A trong 6giờ qua dung dịch NiSO_4 nồng độ 2,3M có hai điện cực Ni. Tính nồng độ dung dịch sau điện phân và cho biết khối lượng cathode biến đổi như thế nào?
- 8.20. Dung dịch D có thể tích 400mL chứa AgNO_3 nồng độ 0,1M và $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ nồng độ 0,15M Điện phân dung dịch D với điện cực Platin dòng điện có cường độ 3,86A trong 30 phút.
1) Tính độ tăng khối lượng cathode và thể tích khí thu được ở anode.
2) Tính nồng độ mol/L của từng chất sau điện phân (xem như thể tích dung dịch không thay đổi).
- 8.21. Có hai bình điện phân mắc nối tiếp: Bình (1) chứa dung dịch 0,3725g muối clorua kim loại kiềm bình (2) chứa dung dịch CuSO_4 . Sau một thời gian bình (2) có 0,16g kim loại bám vào bình (1) muối điện phân hết. Thể tích dung dịch thu được là 50mL có chứa một chất tan với pH của dung dịch là 13. Tính thể tích dung dịch trong bình (1) và xác định tên kim loại.
- 8.22. Tiến hành điện phân 200mL dung dịch AgNO_3 trong một bình điện phân có hai điện cực là than chì cho đến khi cathod bắt đầu xuất hiện bọt khí .Để trung hòa dung dịch thu được cần 500mL dung dịch KOH nồng độ 0,4M.
1) Tính C_M của dung dịch AgNO_3 ban đầu.
2) Sau điện phân khối lượng cathode tăng hay giảm bao nhiêu gam ?
3) Tính thể tích khí thoát ra ở nhiệt độ 54,6°C áp suất 760mmHg.
- 8.23. Viết các phản ứng xảy ra khi điện phân dung dịch muối ăn:
a) Bể điện phân có màng ngăn
b) Bể điện phân không có màng ngăn
- 8.24. Tính lượng khí clo thoát ra khi điện phân dung dịch muối NaCl trong bể có màng ngăn trong một giờ. Biết cường độ $I = 15\text{A}$.

Chương 9 : Đại cương về các nguyên tố không chuyển tiếp và các nguyên tố chuyển tiếp

1. Các nguyên tố không chuyển tiếp

1.1. Đặc tính chung

Tất cả các nguyên tố s, p tạo thành 8 nhóm A của bảng hệ thống tuần hoàn đều được gọi là các nguyên tố không chuyển tiếp. 2 nguyên tố thuộc chu kỳ 1 (H, He) có cấu trúc khác hẳn các nguyên tố còn lại cùng phân nhóm.

Orbital hóa trị và electron hóa trị của các nguyên tố s, p là lớp vỏ ngoài cùng. Khả năng tạo liên kết hóa học của các nguyên tố s, p phụ thuộc nhiều vào giá trị tương đối giữa số orbital hóa trị và electron hóa trị của nguyên tử.

Các nguyên tố không chuyển tiếp có số oxi hóa tuân theo quy tắc Meendeleev. Số oxi hóa cao nhất có giá trị bằng số thứ tự của nhóm.

Trong một phân nhóm, khi đi từ trên xuống dưới, tính kim loại tăng dần, tính bazơ của các hợp chất bậc 2 tăng dần (tính axit giảm dần), độ bền của số oxi hóa dương cao nhất giảm dần. Trong một chu kỳ, khi đi từ trái sang phải, tính kim loại giảm dần, tính không kim loại tăng dần, độ bền của các số oxi hóa cao nhất giảm dần.

1.2. Hydrogen

Hydro có cấu hình electron hóa trị giống các nguyên tố nhóm IA, chỉ thiếu một electron là bão hòa phân lớp 1s, nên cũng tương tự với các nguyên tố nhóm VIIA, do đó H có thể được xếp vào nhóm IA hoặc VIIA, nhưng tính chất của H giống các nguyên tố nhóm VIIA hơn.

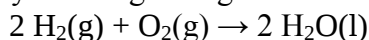
Số oxi hóa thường gặp của hydro là -1, 0, +1, liên kết trong các hợp chất chủ yếu mang tính cộng hóa trị hoặc cộng hóa trị phân cực. Các hợp chất của hydro với các nguyên tố có độ âm điện mạnh (F, O, N) tạo được liên kết hydrogen.

Hydro có 3 đồng vị: hydro hay còn gọi là protium (${}^1_1\text{H}$), deuterium (${}^2_1\text{H}$ hay D) và tritium (${}^3_1\text{H}$ hay T), trong đó H và D là đồng vị bền còn T là đồng vị phóng xạ.

1.2.1. Lý tính và hóa tính

Ở nhiệt độ và áp suất tiêu chuẩn hydro là một khí lưỡng nguyên tử có công thức phân tử H_2 , không màu, không mùi, dễ bắt cháy, có thể phản ứng với hầu hết các nguyên tố hóa học khác.

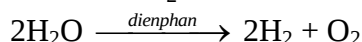
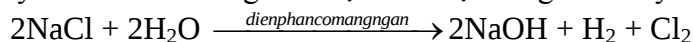
Khí hydro có tính cháy cao, nổ với hỗn hợp không khí với nồng độ 4–74% và với clo nếu nồng độ nó là 5–95%. Hỗn hợp có thể được đốt cháy bằng tia lửa, nhiệt hoặc ánh sáng mặt trời. Nhiệt độ tự cháy của hydro trong không khí là 500 °C (932 °F).



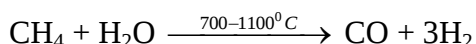
1.2.2. Điều chế và ứng dụng

Trong phòng thí nghiệm, hydro được điều chế bằng phản ứng của axit với kim loại. Để sản xuất công nghiệp có giá trị thương mại nó được điều chế từ khí thiên nhiên. Điện phân nước là biện pháp đơn giản nhưng không kinh tế để sản xuất hàng loạt hydro. Các nhà khoa học đang nghiên cứu để tìm ra những phương pháp điều chế mới như sản xuất hydro sinh học sử dụng quá trình quang phân ly nước ở tảo lục hay việc chuyển hóa các dẫn xuất sinh học như glucose hay sorbitol ở nhiệt độ thấp bằng các chất xúc tác mới.

Hydro có thể điều chế theo nhiều cách: hơi nước qua than (cacbon) nóng đỏ, phân hủy hydrocacbon bằng nhiệt, phản ứng của các bazơ mạnh (kiềm) trong dung dịch với nhôm, điện phân nước hay khử từ axit loãng với một kim loại đứng trước hydro trong dãy điện hóa.



Việc sản xuất thương mại của hydro thông thường là từ khí tự nhiên được xử lý bằng hơi nước nóng.



Hydro đóng vai trò sống còn trong việc cung cấp năng lượng trong vũ trụ thông qua các phản ứng proton-proton và chu trình cacbon - nitơ. (Đó là các phản ứng nhiệt hạch giải phóng năng lượng không lồ thông qua việc tổ hợp hai nguyên tử hydro thành một nguyên tử heli). Ngoài ra, hydro còn được sử dụng làm nhiên liệu cho tên lửa, khinh khí cầu.

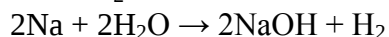
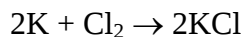
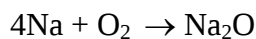
1.3. Các nguyên tố nhóm IA (Kim loại kiềm)

Kim loại kiềm gồm liti (Li), natri (Na), kali (K), rubidi (Rb), xesi (Cs) và franxi (Fr).

1.3.1. Lý tính và hóa tính

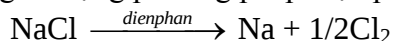
Kim loại kiềm có màu trắng bạc, có ánh kim, dẫn điện và dẫn nhiệt tốt, nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi thấp. Khối lượng riêng nhỏ, độ cứng thấp, có thể cắt bằng dao một cách dễ dàng.

Kim loại kiềm có tính khử mạnh, tác dụng mãnh liệt với nước và dễ dàng khử các phi kim.



1.3.2. Điều chế và ứng dụng

Thường sử dụng phương pháp điện phân nóng chảy muối halogen điều chế kim loại kiềm.



Kim loại kiềm được dùng để chế tạo hợp kim có nhiệt độ nóng chảy thấp, điều chế một số kim loại hiếm bằng phương pháp nhiệt luyện, dùng làm xúc tác trong nhiều phản ứng hữu cơ. Na và K dùng làm chất trao đổi nhiệt trong một vài loại lò phản ứng hạt nhân.

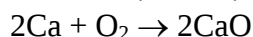
1.4. Các nguyên tố nhóm IIA (Kim loại kiềm thổ)

Kim loại kiềm thổ gồm beri (Be), magie (Mg), canxi (Ca), stronti (Sr), bari (Ba), radi (Ra).

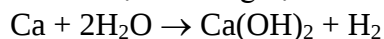
1.4.1. Lý tính và hóa tính

Kim loại kiềm thổ có nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi tương đối thấp (trừ Be). Độ cứng tuy có cao hơn kim loại kiềm nhưng chúng là những kim loại mềm và nhẹ hơn nhôm (trừ Ba).

Trong không khí, ở nhiệt độ thường, Be và Mg bị oxi hóa chậm tạo thành màng oxit bảo vệ cho kim loại. Các kim loại còn lại tác dụng với oxi của không khí mãnh liệt hơn.

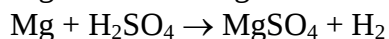
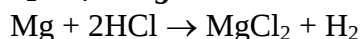


Trong nước (ở nhiệt độ thường), Be không có phản ứng, Mg khử chậm, các kim loại còn lại khử nước mạnh mẽ và tạo ra dung dịch bazơ.

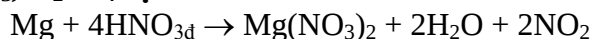


Mg có tính khử mạnh, có thể tác dụng với axit không có tính oxi hóa và axit có tính oxi hóa.

Với axit HCl, H₂SO₄ loãng

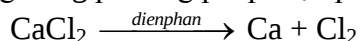


Với axit HNO₃, H₂SO₄ đặc



1.4.2. Điều chế và ứng dụng

Thường dùng phương pháp điện phân nóng chảy muối halogen điều chế kim loại kiềm thổ.



Be tạo ra những hợp kim cứng, đàn hồi, không bị ăn mòn, dùng chế tạo máy bay, vỏ tàu biển. Mg tạo ra những hợp kim có tính bền, dùng chế tạo máy bay, tên lửa...Ca dùng làm chất khử để tách một số kim loại khỏi hợp chất.

1.5. Các nguyên tố nhóm IIIA

Nhóm IIIA gồm B (Bor), Al (Aluminium), Ga (Gallium), In (Indium) và Tl (Thallium).

1.5.1. Lý tính và hóa tính

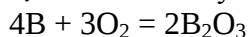
Các nguyên tố trong nhóm IIIA không giống nhau nhiều như các nguyên tố trong nhóm kim loại kiềm và kiềm thổ. Chúng đều là kim loại ngoại trừ B. Tính kim loại tăng dần theo chiều từ trên xuống trong phân nhóm.

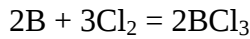
B là nguyên tố độc nhất trong nhóm. B dạng nguyên tố có màu nâu, vô định hình, là chất giòn. B dạng tinh thể là chất rắn rất cứng, giòn, màu đen xám, khó nóng chảy, là chất bán dẫn.

Nhôm có màu trắng bạc ở cả dạng thanh lẫn dạng bột, dẫn nhiệt và điện tốt. Nhôm bền và không bị gỉ trong không khí, nhẹ, dễ dát mỏng và kéo sợi, có mạng tinh thể lập phương tâm diện.

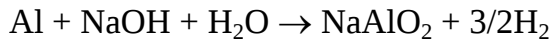
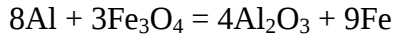
Ga, In và Tl có màu trắng bạc, dễ nóng chảy. Ga có nhiệt độ nóng chảy rất thấp, nhiệt độ sôi rất cao và chậm đông, độ cứng Ga gần với Pb, còn In và Tl mềm hơn.

B là chất khử mạnh và oxi hóa yếu.



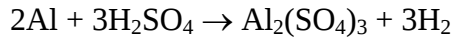
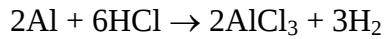


Al có tính khử mạnh ở nhiệt độ cao, tác dụng với đơn chất oxi hóa mạnh và oxi hóa yếu như O_2 , N_2 , S ... Al còn tác dụng với hợp chất oxi hóa mạnh hơn như Fe_3O_4 , SiO_2 , H_2O , kiềm mạnh

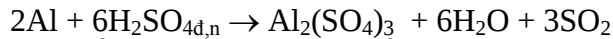
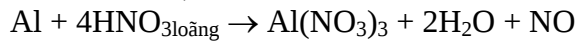


Al có thể tác dụng với axit không có tính oxi hóa và axit có tính oxi hóa đun nóng.

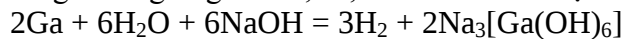
Với axit HCl, H_2SO_4 loãng



Với axit HNO_3 , H_2SO_4 đặc, nóng

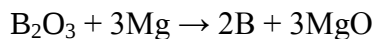


Ga, In và Tl bền ngoài không khí giống Al do được màng oxit bảo vệ. Chúng phản ứng với halogen ở nhiệt độ thường, với oxy lưu huỳnh, iot khi đốt nóng, hoà tan trong axit loãng tạo thành muối Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} (riêng Tl bị thụ động hóa trong axit HCl do tạo thành $TlCl$ không tan trong nước). Ga tan trong kiềm giống Al. In, Tl, chỉ tan khi có mặt chất oxi hoá.



1.5.2. Điều chế và ứng dụng

Bo tinh khiết điều chế rất khó khăn vì nhiệt độ nóng chảy cao. Điều chế Bo không tinh khiết bằng cách dùng Mg khử Bo oxit. Bo cũng được điều chế bằng cách khử bo halogenua hoặc nhiệt phân boran.



Boxit được dùng nhiều nhất để sản xuất nhôm có thành phần $AlO_x(OH)_{3-2x}$ ($0 < x < 1$), với một lượng biến đổi SiO_2 , các sắt oxit và titan oxit. Từ boxit được chế hóa thành Al_2O_3 , sau đó dùng phương pháp điện phân nhôm oxit trong criolit nóng chảy ở khoảng $960^\circ C$.

Nguyên liệu chính dùng để điều chế Ga là boxit (thường có khoảng 0,1% gali), In là quặng sunfua của các kim loại Zn, Pb, Cu và Tl là pirit FeS_2 . Quá trình điều chế các kim loại khá phức tạp. Sau nhiều lần chế hóa quặng và tinh chế, người ta tách ra được oxit hay clorua của chúng rồi điện phân dung dịch muối clorua hoặc dùng khí hydro khử oxit của chúng.

Al được dùng làm vật liệu chế tạo máy bay, ô tô, tên lửa, tàu vũ trụ, xây dựng nhà cửa và trang trí nội thất. In phản xạ đều ánh sáng với mọi bước sóng khác nhau nên được dùng làm gương. Ga có nhiệt độ nóng chảy rất thấp, nhiệt độ sôi rất cao và chậm đông nên được dùng để chế tạo nhiệt kế đo nhiệt độ cao. Bo được sử dụng để hỗ trợ kiểm soát của các lò phản ứng hạt nhân, là lá chắn chống bức xạ và phát hiện neutron. Các sợi bo là vật liệu nhẹ có độ cứng cao, được sử dụng chủ yếu trong các kết cấu tàu vũ trụ.

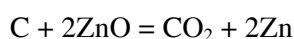
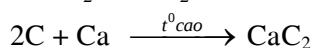
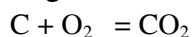
1.6. Các nguyên tố nhóm IVA

Nhóm IVA gồm C (Carbon), Si (Silic), Ge (Germany), Sn (Thiếc) và Pb (Chì).

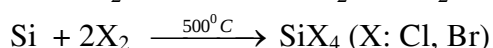
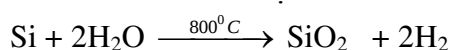
1.6.1. Lý tính và hóa tính

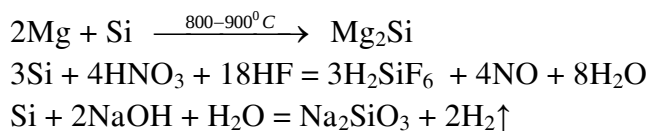
C là nguyên tố không kim loại điển hình. Sn, Pb là nguyên tố kim loại điển hình. Si, Ge là nguyên tố trung gian. Về mặt hóa học, Si là nguyên tố phi kim nhưng về mặt lý học lại là nguyên tố bán kim loại. Ge về cả hai mặt lý hoá đều là nguyên tố bán kim loại.

Ở nhiệt độ thường, C rất trơ về mặt hóa học. Ở nhiệt độ cao, C tác dụng trực tiếp với nhiều kim loại và không kim loại. C vô định hình hoạt động hơn C tinh thể. Trong C tinh thể thì than chì hoạt động hơn kim cương. C thể hiện tính khử. Tính oxy hoá của C rất yếu.

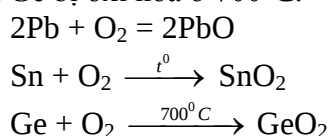


Ở điều kiện thường, Si khá trơ về mặt hoá học vì mạng tinh thể rất bền. Si vô định hình hoạt động hơn Si tinh thể. Si thể hiện tính khử và tính oxy hoá.

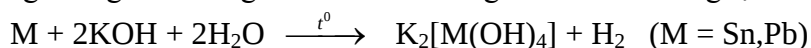
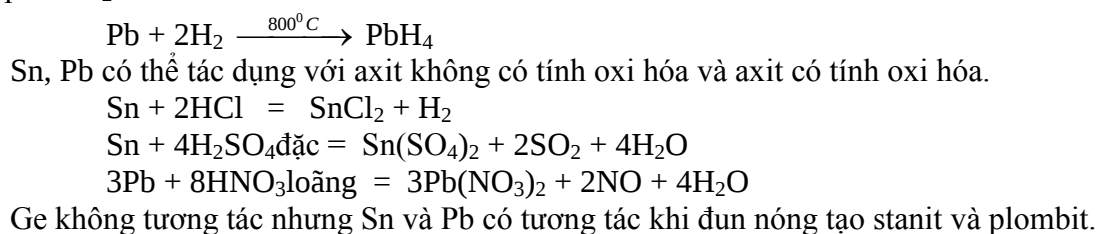




Ở điều kiện thường, Ge và Sn không tác dụng với oxi không khí, Pb bị oxi hoá tạo màng oxít màu xám xanh trên bề mặt bảo vệ cho Pb không tiếp tục bị oxi hoá. Khi đun nóng, Sn bắt đầu bị oxi hoá còn Ge bị oxi hoá ở 700°C .

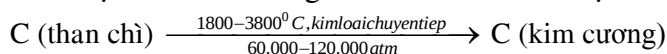


Ge không phản ứng trực tiếp với H_2 , Sn tác dụng với H_2 khi có mặt xúc tác. Pb phản ứng trực tiếp với H_2 ở 800°C .



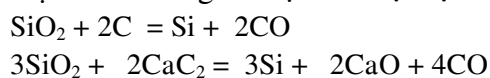
1.6.2. Điều chế và ứng dụng

Tất cả kim cương, than chì thường được khai thác trong tự nhiên. Điều chế kim cương từ than chì. Than chì được điều chế bằng cách kết tinh C vô định hình ở nhiệt độ cao.



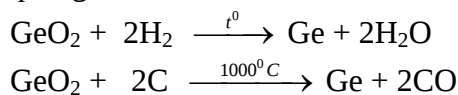
Kim cương dùng làm đồ trang sức, mũi khoan, lưỡi dao cắt thủy tinh, kim loại... Than chì dùng để chế tạo điện cực, hỗn hợp than chì và đất sét dùng làm lõi bút chì. Than cốc dùng luyện kim khi luyện kim loại từ quặng. Than gỗ dùng trong kỹ nghệ luyện kim màu, dùng cho các lò rèn, dùng để chế thuốc súng đen. C có khả năng hấp thụ nên được dùng để tẩy màu, tẩy mùi, làm mặt nạ phòng chống hơi độc. Mồ hống dùng chế mực tàu, mực in, làm chất độn trong kỹ nghệ gia công cao su đen.

Si kỹ thuật, với độ tinh khiết 95-98% được điều chế ở dạng khối lớn khi dùng than cốc hay CaC_2 khử thạch anh trong lò điện ở nhiệt độ cao.

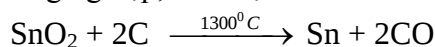


Si được dùng chủ yếu trong các hợp kim. Si nguyên chất được dùng làm chất bán dẫn trong kỹ thuật điện tử. Từ Si chế tạo ra pin mặt trời có khả năng chuyển năng lượng mặt trời thành điện năng và cung cấp cấp điện cho các thiết bị vô tuyến điện và viễn thông trong các con tàu vũ trụ.

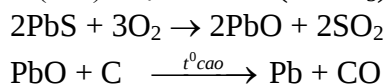
Từ các quặng chứa Ge tách oxít GeO_2 ra rồi dùng H_2 hoặc than để khử ở nhiệt độ 1000°C .



Trong công nghiệp, Sn được sản xuất bằng cách dùng C để khử quặng canxiterít ở 1300°C .



Từ galen (Pbs) hoặc xeruzit (PbCO_3) chuyển thành PbO sau đó dùng C khử ở nhiệt độ cao.



1.7. Các nguyên tố nhóm VA

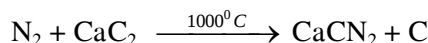
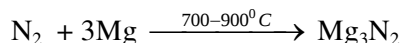
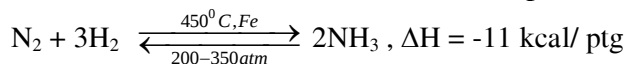
Nhóm VA gồm N (Nitơ), P (photpho), As (Asen), Sb (Antimon) và Bi (Bimut).

1.7.1. Lý tính và hóa tính

Đi từ N đến Bi, tính phi kim giảm dần, tính kim loại tăng dần. N, P là các phi kim. As thể hiện tính phi kim trội hơn tính kim loại. Sb thể hiện tính kim loại và tính phi kim ở mức độ gần như nhau, còn Bi có tính kim loại trội hơn tính phi kim.

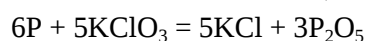
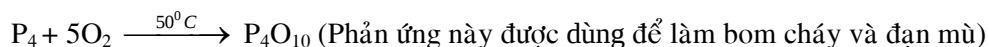
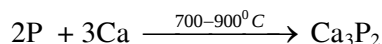
Nhóm VA thể hiện tính oxi hóa và tính khử. Tính oxi hóa giảm dần từ N đến Bi.

N₂ thường tham gia phản ứng với vai trò chất oxy hóa, chỉ khi tác dụng với F₂, O₂ mới thể hiện vai trò chất khử. Ở nhiệt độ thường, N₂ chỉ tương tác với Li tạo nitrua nhưng ở nhiệt độ cao, N₂ tương tác được với H₂, O₂, một số ít kim loại và hợp chất.

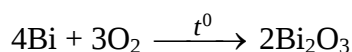
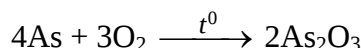


CaCN₂ là loại phân bón rất tốt. Đây là phản ứng cho phép kết hợp được nitơ tự nhiên trong khí quyển thành nitrogen liên kết có ích mà thực vật đồng hóa được.

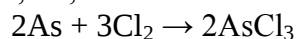
P vừa có tính oxi hoá vừa có tính khử. P trắng hoạt động hơn P đỏ, P đen kém hoạt động nhất. P vừa có tính oxi hóa vừa có tính khử. P thể hiện tính oxi hóa khi tác dụng với một số kim loại hoạt động. P thể hiện tính khử khi tác dụng với các phi kim hoạt động như oxi, halogen, lưu huỳnh,... cũng như với các chất oxi hóa mạnh khác.



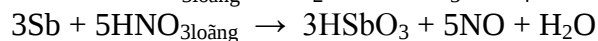
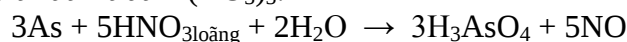
Ở điều kiện thường, trong không khí, Sb không bị biến đổi, còn As và Bi bị oxi hoá trên bề mặt, khi đun nóng chúng cháy tạo thành oxit.



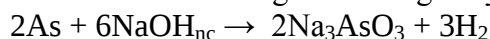
Ở dạng bột nhỏ, As, Sb và Bi bốc cháy trong khí clo tạo thành triclorea.



Không tan trong dung dịch HCl, nhưng tan trong các chất oxi hoá mạnh như HNO₃ loãng, nước cường thủy thì oxi hoá As thành axit asenic H₃AsO₄, Sb thành axit meta antimonit HSbO₃, còn Bi thành bitmut nitrat Bi(NO₃)₃.

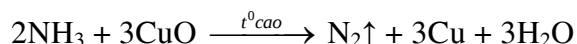
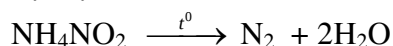


Riêng As còn có thể tan trong kiềm nóng chảy giải phóng H₂

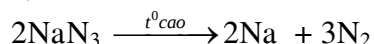


1.7.2. Điều chế và ứng dụng

Điều chế N₂ trong phòng thí nghiệm bằng cách nhiệt phân muối nitrit hoặc oxy hóa NH₃ bằng CuO ở nhiệt độ cao.

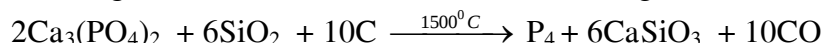


Ngoài ra, để điều chế N₂ rất tinh khiết thì nhiệt phân muối natri azit



Ứng dụng quan trọng nhất của nitơ là điều chế NH₃, các loại phân bón, HNO₃ và những hợp chất khác của nitơ, dùng trong công nghệ đèn điện, dùng để bảo quản những chất dễ bị oxy hóa trong phòng thí nghiệm.

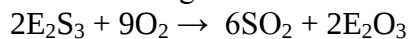
Điều chế P bằng cách đổ Ca₃(PO₄)₂ với than và cát trong lò điện ở 1500⁰C.



Làm nguội tự hơi thoát ra sẽ được P trắng, sau đó bằng cách đốt nóng lâu ở 200 – 300°C sẽ chuyển thành P đỏ.

P đỏ dùng để điều chế thuốc diêm (thuốc đầu diêm : KClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, S; thuốc phần diêm : P đỏ, Sb_2S_3 , keo, bột thủy tinh). P trắng làm lựu đạn khói. P còn được dùng để sản xuất các chất độc hoá học.

Để điều chế As, Sb, Bi thường đốt cháy khoáng vật sunfua trong không khí để chuyển chúng thành oxit sau đó dùng than khử oxit thành kim loại.



Ứng dụng của As đơn chất rất hạn chế. Người ta cho vào chì 0,5-1% để tạo sức căng bề mặt lớn và dễ dàng tạo thành những giọt hình cầu để chế tạo các loại phù kè. As còn được dùng trong hợp kim để chế tạo các ổ bi. Sb được dùng để sản xuất các hợp kim vì Sb có tính chất làm rắn các kim loại mềm như thiếc, chì v.v... chẳng hạn như hợp kim chì-antimon dùng để đúc chữ in.

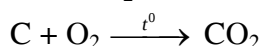
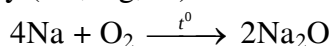
1.8. Các nguyên tố nhóm VIA

Nhóm VIA gồm O (Oxy), S (lưu huỳnh), Se (Selen), Te (Telu) và Po (Poloni).

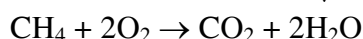
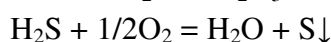
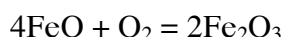
1.8.1. Lý tính và hóa tính

Các nguyên tố này đều có tính oxy hóa, tính oxy hóa giảm dần từ trên xuống dưới. Theo chiều từ O đến Te, tính phi kim loại giảm dần.

Oxy là nguyên tố không kim loại điển hình nhất, có tính oxy hóa mạnh, tác dụng trực tiếp ở nhiệt độ thường và nhất là ở nhiệt độ cao với hầu hết các nguyên tố trừ halogen, khí trơ và một số kim loại quý (Au, Ag, Pt).

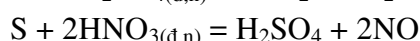
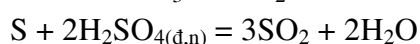
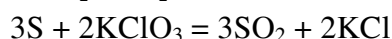
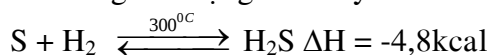


Oxy tác dụng với oxit của nguyên tố tạo một oxit khác của nguyên tố đó có thành phần oxy cao hơn, tác dụng dễ dàng với hợp chất chứa hydro và phản ứng cháy mãnh liệt với các chất hữu cơ.

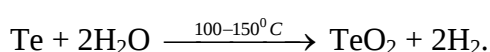
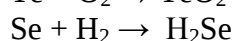
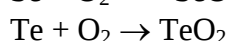
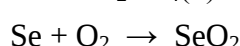
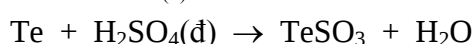
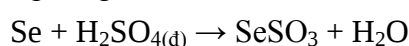


S là chất không kim loại, giòn, cách điện tốt, dẫn nhiệt rất kém và hầu như không tan trong nước, rất ít tan trong rượu và eter; tan nhiều trong dầu hỏa, benzen và nhất là trong CS_2 .

S vừa có tính oxy hóa vừa có tính khử. Ở nhiệt độ thường hơi kém hoạt động nhưng khi đun nóng tương tác với hầu hết các nguyên tố trừ các khí trơ N_2 , I_2 , Au và Pt. S thể hiện tính khử tạo những hợp chất ứng với trạng thái oxy hóa dương.



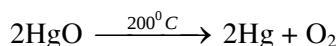
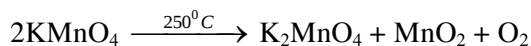
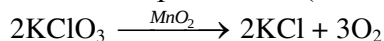
Se có dạng thù hình nâu đỏ Se_α và xám Se_β . Te có dạng tinh thể trắng bạc và dạng vô định hình màu nâu. Se và Te đều có tính bán dẫn. Po là kim loại mềm trắng bạc, có lý tính giống chì là nguyên tố hiếm, phóng xạ.





1.8.2. Điều chế và ứng dụng

Trong phòng thí nghiệm có thể điều chế oxy bằng cách nhiệt phân các chất giàu oxy nhưng kém bền nhiệt hoặc trong công nghiệp dùng phương pháp chưng cất phân đoạn không khí lỏng hoặc điện phân nước có pha NaOH (hoặc KOH).



Oxy dùng để tạo nhiệt độ trong các đèn xì để hàn và cắt kim loại (chỉ dùng để cắt sắt thép mà không cắt được đồng nhôm), tăng cường các quá trình hóa học trong nhiều ngành sản xuất như nấu gang, luyện thép, điều chế các acid (H_2SO_4 , HNO_3), dùng làm khí thở cho thợ lặn, cho người bệnh. Oxy lỏng là nhiên liệu quan trọng dùng trong các tên lửa, phi thuyền...

Điều chế S bằng cách nấu nóng chảy S để tách khỏi bản quặng hoặc thu lại S từ chất bã của kỹ nghệ như H_2S của nhà máy sản xuất khí đốt, SO_2 của nhà máy luyện đồng, kẽm, chì, Sb.

S được sử dụng điều chế H_2SO_4 , thuốc nổ đen, diêm, thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu. S là chất không thể thay thế trong việc lưu hóa cao su để tăng tính bền và mở rộng giới hạn nhiệt độ cho tính đàn hồi của cao su. S hoa (S vô định hình) dùng làm chất khử độc trong y khoa, điều chế thuốc ghê, thuốc lát...

Se được sản xuất phổ biến nhất từ selenua trong nhiều loại quặng sulfua, chẳng hạn từ các khoáng vật của đồng, bạc hay chì, là phụ phẩm của quá trình chế biến các loại quặng này, từ bùn anôt trong tinh lọc đồng và bùn từ các buồng chì trong các nhà máy sản xuất axit sulfuric. Các loại bùn này có thể được xử lý bằng nhiều cách để thu được selen tự do.

Se là chất xúc tác trong nhiều phản ứng hóa học, sử dụng xác định cấu trúc của các protein hay axit nucleic bằng tinh thể học tia X, cải thiện sức kháng mài mòn của cao su lưu hóa, sản xuất thủy tinh và vật liệu gốm, tạo ra màu đỏ cho thủy tinh, men thủy tinh và men gốm cũng như để loại bỏ màu từ thủy tinh bằng cách trung hòa sắc xanh lục do các tạp chất sắt (II) tạo ra. Se được sử dụng cùng Bi trong hàn chì cho đồng thau để thay thế Pb độc hại hơn.

Te dùng điều chế hợp kim, cho thêm vào Pb để tăng độ cứng, độ bền và chống sự ăn mòn của H_2SO_4 , cho thêm vào Cu và thép không gỉ để dễ chế tạo, cho thêm vào gang để dễ làm nguội.

Đồng vị Po^{210} được dùng để làm nguồn hạt alpha. Có thể điều chế trong lò phản ứng nguyên tử (với lượng mg hoặc g) khi bắn chùm neutron vào Bi.

1.9. Các nguyên tố nhóm VIIA

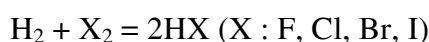
Nhóm VIIA gồm F (Flo), Cl (Clo), Br (Brom), I (Iot) và At (Atatin).

1.9.1. Lý tính và hóa tính

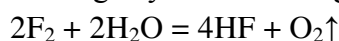
Các halogen có tính hoạt động hóa học mạnh, trong đó F là nguyên tố hoạt động hóa học mạnh nhất. Ở điều kiện thường, F là chất khí màu lục sáng, Cl là chất khí màu vàng lục, Br là chất lỏng màu nâu đỏ, I là chất rắn màu tím đỏ và ánh kim, At có dạng kim loại. Các halogen có mùi hắc khó ngửi, rất độc, nguy hiểm cho hệ hô hấp khi hít phải một lượng hơi của chúng.

Tính chất hóa học điển hình của các halogen là tính oxy hóa rất mạnh. Tính chất này giảm dần từ F đến At. F, Br, Cl có thể tác dụng với hầu hết các nguyên tố trừ O và N đối với F, trừ O, N, C, Ir đối với Cl, Br và các phản ứng của Br xảy ra kém mãnh liệt hơn. I tác dụng trực tiếp với một số nguyên tố ít hơn. Với cùng một nguyên tố, phản ứng của các halogen xảy ra theo một mức độ mãnh liệt giảm dần từ F đến I.

F_2 phản ứng ngay trong bóng tối và ở nhiệt độ rất thấp. Cl_2 phản ứng khi có ánh sáng ở điều kiện nhiệt độ thường. Br_2 phản ứng khi đốt nóng. I_2 phản ứng xảy ra khi đốt nóng mạnh và có tính chất thuận nghịch.

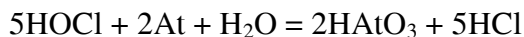
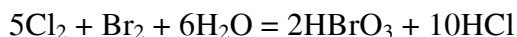


F khi tiếp xúc với nước ở nhiệt độ thường. Cl_2 , Br_2 , I_2 phản ứng với H_2O đòi hỏi năng lượng hoạt hóa cao hơn nên phản ứng xảy ra theo hướng khác.

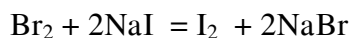
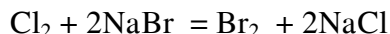




Tính khử không thể hiện ở F và Cl nhưng tăng dần từ Br đến At khi tác dụng với những chất oxy hóa mạnh.

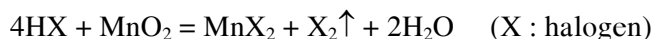
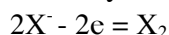


Halogen còn có thể tác dụng với muối halogen của halogen đứng sau trong cùng nhóm. Halogen còn có thể tác dụng với kim loại.



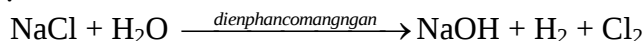
1.9.2. Điều chế và ứng dụng

Phương pháp dùng để điều chế các halogen là dựa trên phản ứng oxy hóa các halogenua như điện phân hoặc dùng các chất oxy hóa mạnh như MnO_2 , $KMnO_4$, ...



Oxy hóa X^- bằng phản ứng anot. Thường tiến hành điện phân muối nóng chảy của các halogenua kim loại kiềm ($NaCl$, KCl , KF , HF , ...). Đây là phương pháp duy nhất để điều chế F_2 .

Đối với Clơ thường sử dụng phương pháp điện phân có màng ngăn dung dịch nước clorua của các kim loại kiềm.



F được dùng để flo hóa các hydrocarbon tạo thành những hợp chất có tính chất đặc biệt như chất làm lạnh thượng hạng Freon (CCl_2F_2), dầu nhờn để bôi trơn máy và nhiều chất dẻo thượng hạng như Teflon... Clơ làm trắng mọi thứ sợi Cellulose, không dùng cho lụa, len vì tính oxy hóa quá mạnh của nó làm hỏng các thứ sợi động vật, điều chế nước Javel, clorua vôi, tổng hợp HCl , dùng để diệt trùng nước uống (0,002g Cl/lít).

Cl là chất độc, dùng để sản xuất thuốc trừ sâu như $C_6H_6Cl_6$, DDT (dicloro diphenyl tricloetan), điều chế một số dung môi quan trọng như CCl_4 , $C_2H_2Cl_4$.

Br được dùng làm dược phẩm, $NaBr$ là thuốc an thần. Iot là chất khử trùng tốt nhất đối với vết thương, thường dùng dưới dạng rượu. Iot vừa diệt trùng vừa kích thích các mô phát triển làm cho vết thương mau lành.

1.10. Các nguyên tố nhóm VIIIA (khí hiếm)

Nhóm VIIIA gồm He (Heli), Ne (Neon), Ar (Argon), Kr (Krypton), Xe (Xenon) và Rn (Radon).

1.10.1. Lý tính và hóa tính

Đặc điểm nổi bật của các nguyên tố này là trơ về mặt hóa học do có 8e ngoài cùng. Các khí hiếm là những khí không màu, không mùi, có nhiệt độ tới hạn thấp và rất khó hóa lỏng, tồn tại dưới dạng đơn nguyên tử. Mặc dù các khí hiếm nói chung là không hoạt động hóa học, nhưng trong một số điều kiện cụ thể thì chúng vẫn tạo ra các hợp chất của khí hiếm.

Trong những năm 1962, 1963 các nhà nghiên cứu Mỹ đã thành công trong việc tổng hợp các chất của các khí hiếm trực tiếp từ các nguyên tố, ví dụ từ F và Xe hay từ F và Kr, hoặc F với Rn dưới áp suất đã điều chế được các florua của các khí hiếm như XeF_6 , XeF_4 , XeF_2 ; KrF_4 ; RnF_x .

1.10.2. Điều chế và ứng dụng

Có thể điều chế khí hiếm từ không khí, khí đốt và các khoáng chất. Nếu muốn tách khí hiếm ra khỏi không khí, có thể thực hiện bằng hai phương pháp: phương pháp hóa học và phương pháp vật lý. Phương pháp hóa học được dùng để điều chế khí hiếm trong phòng thí nghiệm, còn phương pháp vật lý được dùng để sản xuất khí hiếm trong công nghiệp.

He được dùng để nạp khí cầu thay cho khí hydro rất dễ cháy. He và Ar được điều chế để sử dụng làm môi trường trơ khi nung chảy và hàn một số kim loại như ziriconi, titan v.v... và dùng làm bầu khí quyển trơ trong các thiết bị nghiên cứu vật lý và hóa học. Ne chủ yếu được dùng trong

công nghiệp sản xuất đèn ống (đèn neon) để thắp sáng và trang trí, quảng cáo, vì chỉ cần một điện áp ion hóa thấp cũng đủ để kích thích phát sáng.

Ar được dùng để nạp các đầu đo Geiger Muller (Geiger Muller) trong nghiên cứu các đồng vị phóng xạ và các phản ứng hạt nhân. Ar và Kr dùng để nạp vào các bóng đèn điện, vì các khí này dẫn điện kém hơn nitơ thường được dùng trước đây. Sự thay thế này hạn chế được sự bốc hơi của sợi vonfram trong bóng đèn, do đó duy trì được nhiệt độ cao và đạt hiệu quả chiếu sáng tốt.

2. Các nguyên tố chuyển tiếp

2.1. Đặc tính chung

Các nguyên tố chuyển tiếp bao gồm những nguyên tố d và f. Các nguyên tố d có cấu hình e hóa trị là $ns^{1-2}(n-1)d^{1-10}$. Các nguyên tố f có cấu hình e hóa trị là $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^1$ hay ns^2 . Các kim loại chuyển tiếp thường cứng, dẫn điện và dẫn nhiệt tốt. Các nguyên tố chuyển tiếp chỉ khác nhau số e thêm vào phân lớp d nên tính chất của các nguyên tố khác nhau rất ít.

Các nguyên tố chuyển tiếp đều có ít nhất là hai trạng thái oxy hoá, ngoại trừ Sc, Y và La chỉ có một trạng thái oxy hoá +3. Ứng với trạng thái oxy hóa cao thì tính chất của các nguyên tố chuyển tiếp gần giống với nguyên tố phân nhóm chính cùng nhóm, ngược lại ứng với trạng thái oxy hóa thấp thì tính chất của chúng khác nhau nhiều.

Kim loại chuyển tiếp và hợp chất của chúng thường mang màu. Các nguyên tố chuyển tiếp có khả năng hình thành nhiều hợp chất ứng với các trạng thái oxy hóa khác nhau nên chúng có hoạt tính xúc tác.

Các nguyên tố chuyển tiếp và hợp chất của chúng thường là những chất thuận từ, một số nguyên tố thể hiện tính sắt từ (tính thuận từ ở mức độ cao), dễ tham gia tạo liên kết phối trí với các chất khác hình thành phức chất.

2.2. Các nguyên tố nhóm IB

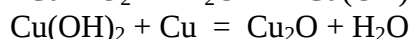
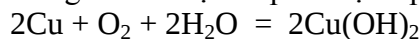
Nhóm IB gồm Cu (đồng), Ag (bạc), Au (vàng).

2.2.1. Lý tính và hóa tính

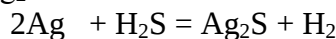
Các nguyên tố nhóm IB có các mức hoá +1, +2, +3. Trạng thái oxy hoá đặc trưng của Cu là +2, của Ag là +1 và của Au là +3. Các kim loại nhóm IB có dạng tinh thể lập phương tâm diện, là những kim loại nặng, mềm, có ánh kim, có màu (Cu : đỏ, Ag : trắng, Au : vàng chói) và độ cứng thấp nên rất dễ dát mỏng và kéo thành sợi, nhất là Au.

Hoạt tính hoá học tương đối kém và giảm nhanh từ Cu đến Au.

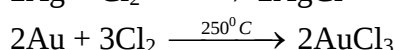
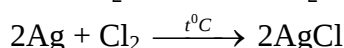
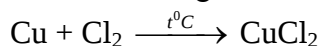
Chỉ Cu tác dụng với O_2 , còn Ag và Au không tương tác kể cả khi đun nóng. Ở nhiệt độ thường, trong không khí Cu bị bao phủ một lớp màng màu đỏ gồm Cu và Cu_2O .



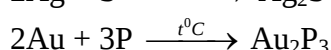
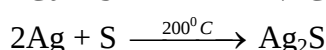
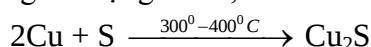
Trong không khí, Ag trơ hơn Cu nhưng nếu lẫn một ít khí H_2S thì Ag dần dần trở thành xám vì tạo màng Ag_2S .



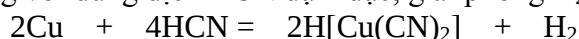
Khi đun nóng, cả ba kim loại tác dụng với khí Cl_2 tạo muối clorua $CuCl_2$, $AgCl$, $AuCl_3$.



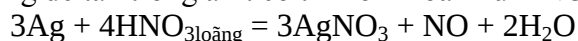
Khi đun nóng, Cu và Ag tác dụng với S, C. Cả 3 kim loại tác dụng với P, As

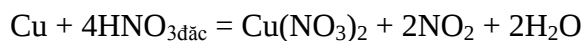


Cả ba kim loại không tác dụng với axit không có tính oxi hoá (trừ HI tạo CuI và AgI), nhưng tác dụng với dung dịch HCN đậm đặc, giải phóng H_2 nhờ tạo phức bền $[M(CN)_2]^-$

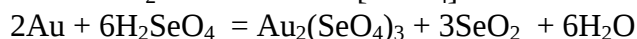
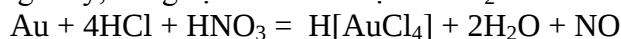


Cu và Ag dễ tan trong axit có tính oxi hoá như HNO_3 , H_2SO_4 đặc

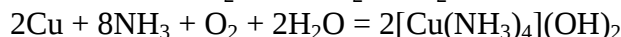
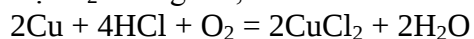




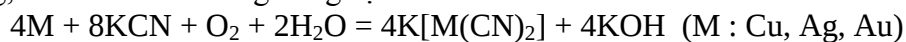
Au chỉ tan trong axit có tính oxi hoá mạnh liệt như H_2SeO_4 khan nóng, hoặc chỉ tan trong dung dịch cường thủy, dung dịch HCl có mặt khí Cl_2 .



Khi có mặt O_2 không khí, Cu có thể tan trong dung dịch HCl và dung dịch NH_3 đặc.



Cu, Ag, Au có thể tan trong dung dịch kiềm xianua.



2.2.2. Điều chế và ứng dụng

Cu được luyện từ quặng nghèo chỉ chứa từ 1 - 2%, do đó quá trình luyện đồng rất phức tạp gồm nhiều giai đoạn. Tuyến quặng, làm giàu quặng để tăng hàm lượng Cu đến 12% (thường dùng quặng canepirit CuFeS_2).

Cu cũng có thể điều chế theo phương pháp thủy luyện.



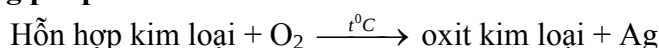
Trong ngành điện, Cu được dùng làm dây dẫn điện trong máy tính, điện thoại di động, ti vi, các thiết bị điện tử cầm tay,... Trong lĩnh vực xây dựng, do có tính diệt khuẩn, Cu hay các ống đồng là các vật liệu tiêu chuẩn cho các hệ thống nước, sưởi ấm ở các nước phát triển.

Cu và hợp kim của Cu có khả năng chống mòn, áp dụng cho việc vận chuyển nước uống. Ngoài ra, chúng cũng được dùng cho nước mặn, trong môi trường công nghiệp. Một số ứng dụng điển hình như hệ thống phun nước nông nghiệp, dây ống dẫn nước biển, đường ống phân phối khí nước biển, đường ống tại nhà máy chưng cất,...

Trong lĩnh vực giao thông vận tải, Cu là các thành phần cốt lõi của tàu hỏa, ô tô, máy bay, dùng trong sản xuất đồng hồ, các tác phẩm nghệ thuật, nhạc cụ. Trong các loại máy móc trong công nghiệp và xây dựng như các loại máy móc thiết bị nâng hạ cần trục, cầu thì một trong bộ phận cực kì quan trọng được làm từ Cu đó là ti ô dẫn dầu thủy lực giúp các bộ phận làm nhiệm vụ nâng hạ làm việc được.

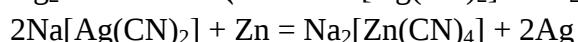
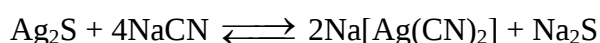
Ag chủ yếu điều chế bằng các kim loại thô như Cu, Pb, Sn đã được luyện từ quặng sunfua có chứa Ag_2S . Ag được tách ra theo những phương pháp sau

- **Phương pháp oxi hoá**



- **Phương pháp chiết bằng kẽm:** Nếu hỗn hợp kim loại là Pb có chứa Ag thì dựa trên độ tan khác nhau của Ag và Pb trong Zn.

- **Phương pháp phức chất:** Khoảng 20% lượng Ag được điều chế từ quặng chứa Ag_2S bằng phương pháp tạo phức với CN^- .



Hòa tan kẽm dư trong H_2SO_4 để thu được Ag.

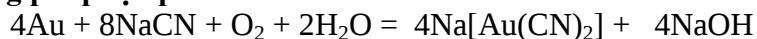
Ag là một kim loại quý, được sử dụng để làm que hàn, công tắc điện và các loại pin dung tích lớn như pin bạc-kẽm hay bạc-cadmi..., sử dụng trong các tiếp điểm điện cao áp vì nó là kim loại duy nhất không đánh hồ quang ngang qua các tiếp điểm, vì thế nó rất an toàn. Ag làm chất xúc tác trong các phản ứng ôxi hóa - khử, sản xuất đồ trang sức, làm răng giả. Nhờ vào tính dễ uốn, tính dẫn truyền và tiêu diệt mầm bệnh, Ag được dùng để điều trị nhiễm trùng, nha khoa và cấy ghép phẫu thuật, làm khô vết thương, làm sạch nước, bảo quản thực phẩm...

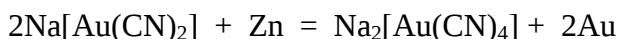
Au được tách ra chủ yếu từ vàng tự do ở trong quặng gốc hoặc sa khoáng theo các phương pháp sau.

Phương pháp trọng lực: Dựa vào khối lượng riêng khác nhau giữa các chất, đãi nhiều lần trong máng nước thu được vàng thô.

Phương pháp tạo hỗn hống: Au dễ tạo hỗn hống với Hg, tách được hỗn hống khỏi tạp chất rồi chưng cất Hg và thu Au.

Phương pháp tạo phức chất:





Au và hợp kim của nó thường được dùng nhiều nhất trong ngành trang sức, tiền kim loại, trong công nghiệp nữ trang. Các hợp kim vàng đã được sử dụng trong việc phục hồi nha khoa, đặc biệt là răng, như thân răng và cầu răng vĩnh viễn. Au hay các hợp kim của Au và Pd được áp dụng làm lớp dẫn cho các mẫu sinh học và các vật liệu phi dẫn khác như nhựa dẻo tổng hợp và thủy tinh. Au có thể được chế tạo thành sợi chỉ và được dùng trong thêu thùa.

Vàng mềm và có thể uốn, có nghĩa nó có thể được chế tạo thành sợi dây rất mỏng và có thể được dát thành tấm rất mỏng gọi là lá vàng. Vàng tạo màu đỏ sẫm khi được dùng làm tác nhân màu trong sản xuất thủy tinh nam việt quất (hay thủy tinh rubi vàng). Trong nhiếp ảnh, các chất liệu màu bằng vàng được dùng để chuyển đổi màu của các điểm trắng và đen trên giấy ảnh thành màu xám và xanh, hay để tăng sự ổn định của chúng.

2.3. Các nguyên tố nhóm IIB

Nhóm IIB gồm Zn (kẽm), Cd (Cadimi), Hg (thủy ngân).

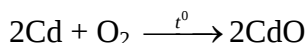
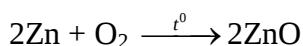
2.3.1. Lý tính và hóa tính

Ba nguyên tố đều có cấu hình $(n-1)d^{10}ns^2$, trạng thái oxi hoá cao nhất và đặc trưng nhất là +2, riêng Hg còn có số oxi hoá +1. Zn, Cd, Hg là những kim loại màu trắng bạc nhưng ở trong không khí ẩm bị phủ lớp oxit mỏng nên mất ánh kim. Cả ba kim loại đều mềm và dễ nóng chảy, đặc biệt Hg ở nhiệt độ thường là chất lỏng.

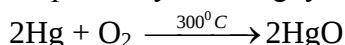
Zn ở trạng thái rắn không độc nhưng hơi của ZnO rất độc, còn các hợp chất khác của Zn lại không độc. Với Cd, ở dạng kim loại không độc, nhưng các hợp chất của Cd rất độc. Đặc biệt Hg rất độc, các muối thủy ngân như clorua, nitrat cực kỳ độc. Độc tính của Hg gây tác hại làm tê liệt thần kinh, giảm trí nhớ, viêm loét răng miệng, rối loạn đường ruột và thận, làm suy tim ...

Zn và Cd tương đối hoạt động còn Hg khá trơ. Cả ba kim loại đều không phản ứng với H_2 , nhưng H_2 có khả năng tan trong Zn nóng chảy tạo dung dịch rắn.

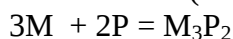
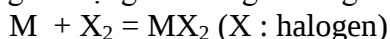
Trong không khí ẩm, Zn và Cd bền ở nhiệt độ thường do có màng oxit bảo vệ. Nhưng khi nung nóng thì chúng cháy mãnh liệt tạo oxit, Zn cháy cho ngọn lửa màu lam sáng chói. Cd cháy với ngọn lửa màu sẫm.



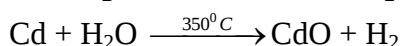
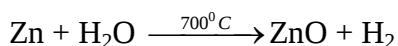
Hg không tác dụng với oxi ở nhiệt độ thường nhưng tác dụng rõ rệt ở 300°C tạo thành HgO và ở 400°C thì oxit đó lại phân hủy thành nguyên tố.



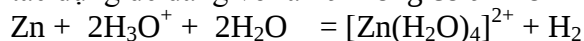
Cả ba kim loại đều phản ứng trực tiếp với halogen, S, P, Se... Đặc biệt Hg tương tác với S, I_2 ngay nhiệt độ thường do trạng thái lỏng của Hg làm cho nó tiếp xúc tốt hơn.



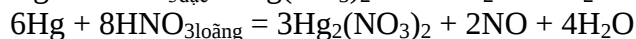
Ở nhiệt độ thường, Zn và Cd bền với nước vì có màng oxit bảo vệ, ở nhiệt độ cao khử hơi nước biến thành oxit.



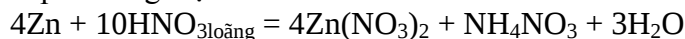
Zn, Cd tác dụng dễ dàng với axit không có tính oxi hoá.



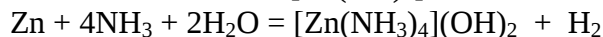
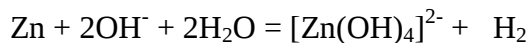
Tuy nhiên, Zn rất tinh khiết gần như không tan trong axit. Hg chỉ tan trong axit có tính oxi hoá mạnh như HNO_3 , H_2SO_4 đặc.



Zn và Cd phản ứng mạnh hơn với các axit có tính oxi hoá.

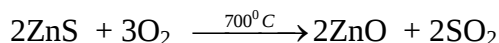


Zn tan dễ dàng trong dung dịch kiềm nhưng Hg và Cd không có khả năng này. Ngoài ra Zn còn có thể tan trong dung dịch NH_3 .



2.3.2. Điều chế và ứng dụng

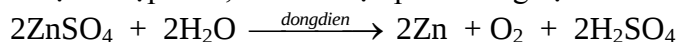
Nguyên liệu chính là quặng sphalerit (ZnS). Tinh quặng thu được bằng phương pháp tuyển nổi (có thể đạt 48 - 58% Zn). Tinh quặng được đốt trong lò nhiều tầng ở 700°C.



* **Phương pháp nhiệt luyện** : $\text{ZnO} + \text{C} \xrightarrow{1200-1350^\circ\text{C}} \text{Zn} + \text{CO}$

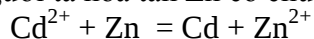
Zn thu được vẫn giữ ở 450°C trong thiết bị ngưng tụ, còn hơi Zn bay lên cùng khí CO được ngưng tụ thành bụi kẽm và làm nguội bằng không khí.

* **Phương pháp thủy luyện** : ZnO thô thu được sau khi đốt quặng được hoà tan vào dung dịch H_2SO_4 loãng để loại bỏ tạp chất, sau đó điện phân dung dịch ZnSO_4 đã tinh chế.



Zn chủ yếu được dùng làm chất chống ăn mòn, ở dạng mạ. Mạ kẽm được sử dụng trên rào kẽm gai, rào bảo vệ, cầu treo, mái kim loại, thiết bị trao đổi nhiệt, và các bộ phận của ô tô. Bột kẽm đôi khi được dùng làm chất tạo lực đẩy trong các mô hình tên lửa. Zn dùng trong điều trị ngoài da thường được làm từ kẽm ôxít, các hợp chất này có thể chống cháy nắng trong mùa hè và khô vì lạnh trong mùa đông.

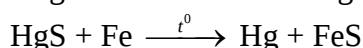
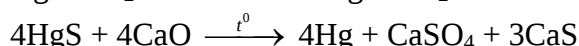
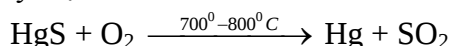
Trong các quặng của Zn thường có Cd, do đó trong quá trình luyện Zn còn thu được cả Cd. Để tách Cd người ta hoà tan Zn có chứa Cd trong H_2SO_4 loãng, sau đó dùng Zn để khử Cd^{2+} .



Cd được tinh chế bằng phương pháp điện phân dung dịch CdSO_4 với cực dương là Cd thô hoặc bằng cách chưng cất phân đoạn kim loại thô trong chân không.

Khoảng 3/4 Cd sản xuất ra được sử dụng trong các loại pin (đặc biệt là pin Ni-Cd) và phần lớn trong 1/4 còn lại sử dụng chủ yếu trong các chất màu, lớp sơn phủ, các tấm mạ kim và làm chất ổn định cho plastic. 6% Cd sử dụng trong mạ điện. Cd được sử dụng trong thiết bị phát hiện neutrino đầu tiên. Các hợp chất chứa Cd được sử dụng trong các ống hình của ti vi đen trắng hay ti vi màu, làm chất ổn định trong PVC.

Đun nóng tinh quặng xinaba trong dòng không khí ở 700 - 800°C hoặc đun nóng tinh quặng với vôi sống hay mật sắt ở 600 - 700°C.



Ngưng tụ hơi Hg trong sinh hàn làm bằng thép không rỉ và tinh chế Hg bằng cách rửa với dung dịch HNO_3 10% rồi chưng cất phân đoạn trong chân không.

Hg được sử dụng chủ yếu trong sản xuất các hóa chất, kỹ thuật điện và điện tử, trong một số nhiệt kế, đèn điện tử, làm xúc tác cho một số phản ứng. Hơi Hg được sử dụng trong đèn hơi thủy ngân và một số đèn kiểu "đèn huỳnh quang" cho các mục đích quảng cáo. Hg được sử dụng tách Au và Ag trong các quặng sa khoáng.

2.4. Các nguyên tố nhóm IIIB

Nhóm IIIB gồm Sc (Scandi), Y (Ytri), La (Lantan), Ac (Actini).

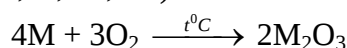
2.4.1. Lý tính và hóa tính

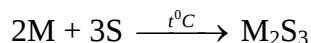
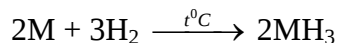
Các nguyên tố nhóm IIIB chỉ có một trạng thái oxi hóa là +3 và không thể hiện mạnh khả năng tạo phức với nhiều phối tử. Từ Sc đến Ac, tính kim loại tăng. Các nguyên tố nhóm IIIB là những kim loại màu trắng bạc, tương đối khó nóng chảy và khá giòn, dẫn điện và dẫn nhiệt kém.

Sc và Y là kim loại nhẹ, còn La và Ac là kim loại nặng. La tạo hợp kim với nhiều kim loại. Các nguyên tố nhóm IIIB đều là những kim loại rất hoạt động về mặt hóa học, hoạt tính hóa học tăng từ Sc đến Ac.

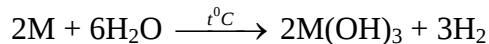
Trong không khí, Sc và Y không phản ứng vì có màng oxit bảo vệ. La và Ac nhanh chóng bị mờ đục do tạo thành lớp hydroxit ở trên bề mặt. La có tính tự cháy khi cạo xát hoặc va đập.

Khi đun nóng, các nguyên tố nhóm IIIB tác dụng với đa số nguyên tố không kim loại như O_2 , H_2 , Halogen, S, N_2 , C, Si, B ... tạo sản phẩm : M_2O_3 , MH_3 , MX_3 (X : halogen), M_2S_3 , M_4C_3 , MSi_2 , MB_6 , ... (M : Sc, Y, La, Ac).

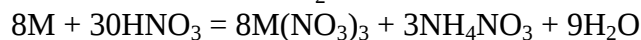
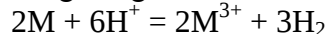




Sc và Y chỉ tác dụng với H₂O khi bị đun nóng, còn La và Ac tác dụng chậm.

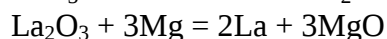
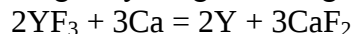


Tất cả đều tan trong dung dịch HCl, H₂SO₄ loãng, trong HNO₃ loãng có thể tạo NH₄NO₃.

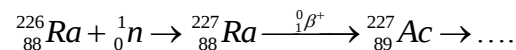


2.4.2. Điều chế và ứng dụng

Người ta dùng Ca, Mg hay K khử hợp chất M₂O₃, MF₃ và MCl₃ ở nhiệt độ cao hay điện phân muối halogenua nóng chảy cùng với halogenua kim loại kiềm.



Ac được tách từ quặng uran hoặc được tạo nên khi bắn hạt neutron vào ²²⁶Ra ở trong lò phản ứng hạt nhân.



Sc được sử dụng để sản xuất các thiết bị chiếu sáng có cường độ cao, các hợp kim nhôm-scandi cho công nghiệp tàu vũ trụ và các thiết bị thể thao (xe đạp, gậy bóng chày v.v.). Lượng nhỏ của yttri (0,1 tới 0,2%) đã từng được sử dụng để giảm kích thước hạt của Cr, Mo, Ti, Zr. Y cũng được dùng để tăng sức bền của các hợp kim Al và Mg. Y được dùng làm chất xúc tác cho quá trình polyme hóa etylen, sử dụng tại các điện cực của một số loại bu gi hiệu suất cao, được dùng để khử oxi cho V hay các kim loại phi sắt khác. Y cũng được dùng trong sản xuất măng sông cho các đèn măng sông dùng propan, thay thế cho thori là chất hơi có tính phóng xạ.

La ứng dụng chiếu sáng cacbon, đặc biệt trong ngành sản xuất phim để chiếu sáng xường phim. Một lượng nhỏ lantan có trong nhiều sản phẩm dùng cho bề bôi để loại bỏ các muối photphat nhằm loại bỏ tảo. La làm chất xúc tác cho cracking dầu mỏ, làm sợi măng sông cho các loại đèn măng sông, làm vật liệu đánh bóng đá và thủy tinh. Ac là một nguồn neutron có giá trị tạo ra năng lượng. ²²⁵Ac được dùng trong y học để tạo ra ²¹³Bi trong một máy phát điện có thể tái sử dụng hoặc có thể được dùng độc lập làm chất điều trị miễn dịch radio cho phép trị liệu Anpha.

2.5. Các nguyên tố nhóm IVB

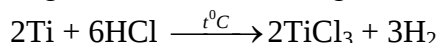
Nhóm IVB gồm Ti (Titan), Zr (Ziriconi), Hf (Hafini).

2.5.1. Lý tính và hóa tính

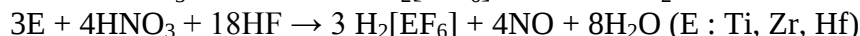
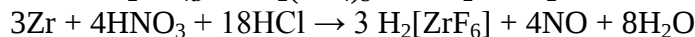
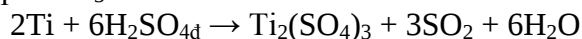
Trạng thái oxi hóa đặc trưng và bền nhất là +4. Ti, Zr và Hf đều là kim loại màu trắng bạc. Ti là kim loại nhẹ còn Zr và Hf là kim loại nặng.

Ở nhiệt độ thường, cả ba kim loại đều bền với không khí nhờ màng oxit (IV) mỏng bảo vệ. Ở nhiệt độ cao, các nguyên tố hoạt động hóa học rất mạnh, tác dụng với oxi, halogen, lưu huỳnh.

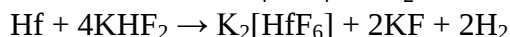
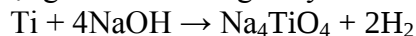
Ti tác dụng với HCl khi đun nóng. Ti, Zr và Hf ở dạng bột mịn tác dụng với HF nóng.



Ti, Zr và Hf không tác dụng với HNO₃ đặc nguội, tác dụng với H₂SO₄, nước cường thủy và nhất là hỗn hợp HNO₃ và HF.

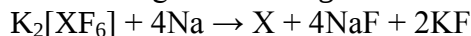
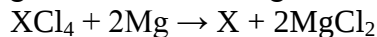


Ti tác dụng với kiềm nóng chảy. Hf tác dụng với KHF₂ nóng chảy.



2.5.2. Điều chế và ứng dụng

Sử dụng phương pháp nhiệt-kim : Cho hơi XCl₄ (X : Ti, Zr, Hf) qua Mg nóng chảy hay Na nóng chảy trong khí Ar hoặc He. Ngoài ra có thể thay thế XCl₄ bằng K₂[XF₆].



Khoảng 95% lượng titan được dùng ở dạng titan điôxít (TiO_2), một thuốc nhuộm trắng trong sơn, giấy, kem đánh răng và nhựa. Sơn được làm từ titan điôxít phản chiếu tốt bức xạ hồng ngoại nên được dùng rộng rãi trong ngành thiên văn học và các loại sơn bên ngoài. Nó cũng được dùng trong xi măng, đá quý và giấy. Thép chứa Ti dùng làm đường ray và bánh xe tàu hỏa. Hợp kim của Ti dùng chế tạo động cơ máy bay phản lực và tên lửa.

Thép chứa Zr dùng làm những tấm chắn của xe bọc thép. Do khả năng chống ăn mòn tốt của Zr nên thường được sử dụng như là tác nhân tạo hợp kim trong các vật liệu phải chịu tác động của môi trường có tính ăn mòn cao, chẳng hạn như các loại vòi, các dụng cụ phẫu thuật, kíp nổ, các chất thu khí và các sợi của ống chân không. Các hợp kim của Zr cũng được dùng chế tạo một số bộ phận của tàu vũ trụ. Hf được dùng làm các thanh kiểm soát cho các lò phản ứng hạt nhân do khả năng hấp thụ neutron cao và khả năng chống ăn mòn tốt. Các hợp chất gốc Hf được dùng làm các chất cách điện cổng tranzito trong thế hệ 45 nm của các mạch IC từ Intel, IBM và một số hãng khác.

2.6. Các nguyên tố nhóm VB

Nhóm VB gồm V (Vanadi), Nb (Niobi), Ta (Tantan).

2.6.1. Lý tính và hóa tính

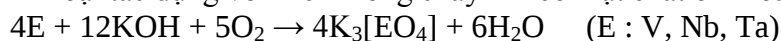
Trạng thái oxi hóa đặc trưng và bền nhất là +4. V, Nb và Ta đều là những kim loại màu trắng, xám, rất khó nóng chảy và rất khó sôi.

Ở nhiệt độ thường, cả ba kim loại khá trơ về mặt hóa học, nhất là Nb và Ta do có màng oxit mỏng bảo vệ bề mặt. Khi đun nóng, các kim loại tác dụng với oxi và flo tạo thành E_2O_5 và florua EF_5 (E : V, Nb, Ta). Ở nhiệt độ cao, tác dụng với clo, lưu huỳnh, nitơ, cacbon, silic,... Ở dạng bột, Nb và Ta tác dụng với hơi nước.

V ở điều kiện thường chỉ tan trong dung dịch HF đặc và tan trong nước cường thủy. Nb và Ta tác dụng chậm với dung dịch HF và tan dễ dàng trong hỗn hợp HF và HNO_3 .

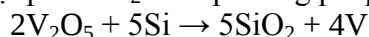


Cả ba kim loại tác dụng với kiềm nóng chảy khi có mặt chất oxi hóa.

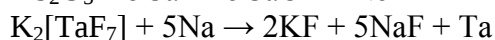
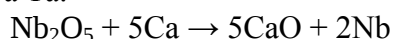


2.6.2. Điều chế và ứng dụng

Để điều chế V dùng Al khử V_2O_5 hay vanadate bằng ferrosilic. Ngoài ra, có thể điều chế bằng cách nhiệt phân VI_2 theo phương pháp Aken-Đơ Bê.



Nb và Ta được điều chế bằng cách dùng Na, Ca khử pentaoxit, pentaclorua hay muối phức flo của Nb và Ta.



V được sử dụng làm chất xúc tác trong các phản ứng hóa học và sản xuất một số hợp kim. Nb sử dụng rộng rãi làm thành phần cấu trúc cho các ô tô ngày nay. Các hợp kim này rất bền và thường được dùng làm các đường ống. Nb có tiết diện bắt neutron thấp đối với các neutron nhiệt và vì thế có ứng dụng trong công nghiệp hạt nhân, được dùng trong các que hàn hồ quang cho một số cấp ổn định của thép không gỉ. Nb và Ta cũng như hợp kim được dùng để chế tạo những bộ phận quan trọng nhất của các máy hóa.

Sử dụng Ta chủ yếu dưới dạng bột kim loại, để tạo ra các linh kiện điện tử, như trong các tụ điện Ta, có điện dung lớn mà kích thước nhỏ. Do kích thước và khối lượng nhỏ, các tụ điện Ta được dùng nhiều trong các điện thoại di động, máy tính cá nhân và điện tử của ô tô. Ta cũng được dùng để tạo ra nhiều hợp kim có nhiệt độ nóng chảy cao, cứng mà dễ gia công. Khi pha với các kim loại khác, nó cũng được dùng để làm các dụng cụ tôi luyện chế tạo các siêu hợp kim cho động cơ phản lực, dụng cụ thí nghiệm hóa học, lò phản ứng hạt nhân, các bộ phận của lò luyện chân không và các bộ phận của tên lửa. Ta dẻo và có thể kéo thành sợi nhỏ, có thể dùng như dây tóc làm bốc hơi các kim loại khác như nhôm. Ta được dùng nhiều để chế tạo dụng cụ phẫu thuật.

2.7. Các nguyên tố nhóm VIB

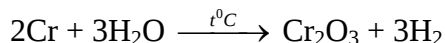
Nhóm VIB gồm Cr (Crom), Mo (Molipden), W (Vonfram).

2.7.1. Lý tính và hóa tính

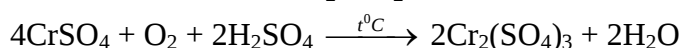
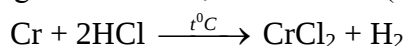
Cr có số oxi hóa đặc trưng nhất là +3, kém đặc trưng hơn là +6. Số oxi hóa đặc trưng của Mo và W là +6. Ngoài ra, Cr, Mo và W còn có các số oxi hóa là 0, +1, +2, +3, +4, +5 được thể hiện

trong các hợp chất. Cr, Mo và W là những kim loại màu trắng bạc có ánh kim, đều là kim loại nặng, dẫn điện, dẫn nhiệt tốt, rất khó nóng chảy và rất khó sôi.

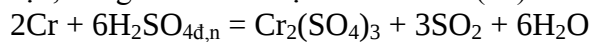
Khi nung đến nhiệt độ nóng đỏ, Cr khử được H_2O tạo ra H_2 . Mo và W cũng có khả năng đó.



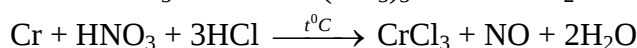
Cr hòa tan trong HCl và H_2SO_4 loãng, nóng tạo muối Cr (II) màu xanh lam, sau đó muối Cr (II) bị oxi không khí oxi hóa tạo ra muối Cr (III) màu xanh lá cây.



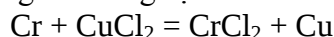
H_2SO_4 đặc, nóng hòa tan Cr tạo ra muối Cr (III) và SO_2



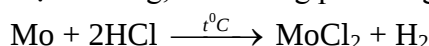
HNO_3 đặc, loãng và nước cường thủy khi nguội không tác dụng với Cr, khi đun nóng tác dụng yếu, khi đun sôi phản ứng xảy ra mạnh tạo ra muối Cr (III).



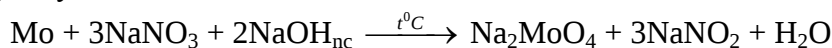
Tác dụng với dung dịch muối của những kim loại có thế tiêu chuẩn cao hơn.



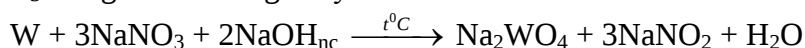
Ở điều kiện thường, Mo không phản ứng với axit loãng, nhưng khi đun nóng lại tan dần.



Mo bị thụ động hóa bởi HNO_3 , tan trong H_2SO_4 đặc và sôi, tan mạnh trong nước cường thủy và trong hỗn hợp gồm HF và HNO_3 . Mo không tan trong dung dịch kiềm nhưng phản ứng rất chậm với kiềm nóng chảy khi có mặt chất oxi hóa.



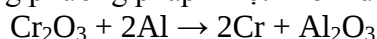
W rất bền đối với axit do tính thụ động của W, ngay cả HNO_3 đặc hoặc nước cường thủy cũng chỉ phản ứng được trên bề mặt. Tan chậm trong hỗn hợp gồm axit HF và HNO_3 . W phản ứng mạnh với $NaNO_3$ trong NaOH nóng chảy.



2.7.2. Điều chế và ứng dụng

Cr, Mo và W đứng đầu trong các kim loại chuyển tiếp về nhiệt độ nóng chảy, đặc biệt là W, do đó W được dùng làm dây tóc bóng đèn, âm cực và đối âm cực trong ống phát tia X.

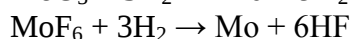
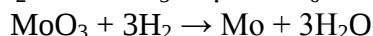
Sử dụng phương pháp nhiệt nhôm điều chế crom.



Cr được dùng để sản xuất thép, mạ các chi tiết máy. Lớp mạ crom vừa có tác dụng bảo vệ kim loại khỏi bị ăn mòn, vừa tạo vẻ đẹp cho đồ vật.

W được dùng trong các ứng dụng nhiệt độ cao như sợi ống chân không, thiết bị sưởi, và các vòi phun động cơ tên lửa, dùng trong làm điện cực và nguồn phát xạ trong các thiết bị chùm tia điện tử dùng súng phát xạ trường, như kính hiển vi điện tử. Trong điện tử, W được dùng làm vật liệu kết nối trong các vi mạch, giữa vật liệu điện môi silic đioxit và transistor, làm các màng kim (hoặc Mo) loại phủ trên miếng silicon thay thế dây dẫn được dùng trong điện tử thông thường.

Dùng H_2 khử MoO_3 hoặc MoF_6 ở trong lò điện.



Trong công nghiệp, Mo được sản xuất dưới dạng hợp kim fero.

Khả năng của Mo trong việc chịu đựng được nhiệt độ cao mà không có sự giãn nở hay mềm đi đáng kể làm cho nó là hữu ích trong các ứng dụng có sức nóng mãnh liệt, bao gồm sản xuất các bộ phận của máy bay, tiếp điểm điện, động cơ công nghiệp và dây tóc đèn. Mo cũng được sử dụng trong các hợp kim vì khả năng chống ăn mòn cũng như khả năng hàn được khá cao.

2.8. Các nguyên tố nhóm VIIB

Nhóm VIIB gồm Mn (Mangan), Tc (Tecnexi), Re (Reni).

2.8.1. Lý tính và hóa tính

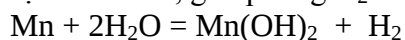
Số oxi hoá phổ biến của Mn là +2, +4 và +7, của Tc là +4 và +7 và của Re là +3, +4, +5 và +7. Mn, Tc và Re là những kim loại màu trắng bạc. Dạng bề ngoài của Mn giống Fe, Tc giống Pt

nhưng Mn cứng và khó nóng chảy hơn Fe. Mn và Re tạo nhiều hợp kim với nhiều kim loại như thép Mangan, thép không gỉ, manganin (Cu, Mn, Ni), gang kính (5-20% Mn).

Từ Mn đến Re, hoạt tính hoá học giảm. Mn là kim loại tương đối hoạt động, Tc và Re là kim loại kém hoạt động. Mn dễ bị oxi hoá bởi oxi không khí nhưng màng oxit Mn_2O_3 vừa tạo ra lại bảo vệ kim loại không phản ứng tiếp kể cả khi đun nóng. Tc và Re bền trong không khí.

Ở dạng bột, nhất là khi đun nóng các kim loại nhóm VIIB tác dụng với O_2 , F_2 , Cl_2 , S, N_2 , P, C, Si. Với O_2 , Mn tạo Mn_3O_4 , Tc và Re tạo Tc_2O_7 và Re_2O_7 . Với Cl_2 và F_2 tạo MnF_3 , MnF_4 , $MnCl_2$, ReF_7 , ReF_6 , $ReCl_6$.

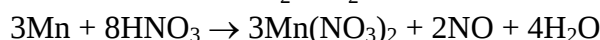
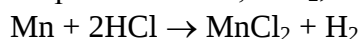
Cả 3 kim loại nhóm VIIB không tác dụng với nước, kể cả khi đun nóng. Ở dạng bột nhỏ, Mn tác dụng được với nước, giải phóng H_2



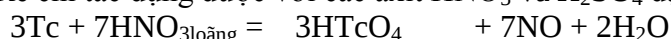
Phản ứng này xảy ra mãnh liệt hơn khi trong nước có muối NH_4^+



Mn tác dụng với dung dịch axit HCl, H_2SO_4 giải phóng H_2 , tác dụng với HNO_3 và H_2SO_4 đặc, nóng cho sản phẩm khử NO , NO_2 , SO_2 .



Tc và Re chỉ tác dụng được với các axit HNO_3 và H_2SO_4 đặc.



(acid petecnetic)

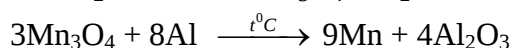
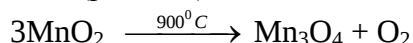


(acid perenic)

Mn cũng bị axit HNO_3 nguội thụ động hoá.

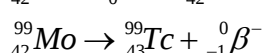
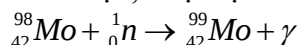
2.8.2. Điều chế và ứng dụng

Mn được điều chế bằng phương pháp nhiệt nhôm: dùng bột Al khử oxit Mn_3O_4 đã được tạo nên khi nung MnO_2 (pirolusit) ở $900^\circ C$.

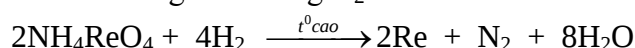


Mn tinh khiết được điều chế bằng cách điện phân dung dịch $MnSO_4$.

Tc là nguyên tố nhân tạo, được tạo ra bằng phản ứng hạt nhân khi bắn phá Mo bằng neutron.



Re được điều chế bằng cách dùng H_2 khử amoni renat ở nhiệt độ cao.



Mn có vai trò quan trọng trong sản xuất sắt thép vì có tác dụng khử lưu huỳnh, khử ôxi, và mang những đặc tính của hợp kim. Sử dụng nhiều mangan nhất (chiếm khoảng 85-90% tổng nhu cầu) trong luyện thép và luyện sắt. Trong những mục đích khác, Mn là thành phần chủ yếu trong việc sản xuất thép không gỉ với chi phí thấp và có trong hợp kim nhôm. Mn còn được thêm vào dầu hỏa để giảm tiếng nổ lọc xọc cho động cơ. Mangan đioxit được sử dụng trong pin khô, hoặc làm chất xúc tác. Mn được dùng để tẩy màu thủy tinh (loại bỏ màu xanh lục do sắt tạo ra), hoặc tạo màu tím cho thủy tinh.

Tc^{99m} được sử dụng trong các thử nghiệm y học dùng đồng vị phóng xạ, chẳng hạn như là tác nhân dò vết phóng xạ mà các thiết bị y tế có thể phát hiện trong cơ thể người. Tc có thể dùng làm chất xúc tác đối với một số phản ứng nhất định. Re được bổ sung vào các siêu hợp kim chịu nhiệt độ cao sử dụng trong chế tạo các bộ phận của động cơ phản lực, chiếm tới 70% sản lượng rheni toàn thế giới. Ứng dụng lớn khác là trong các chất xúc tác platin-rheni, được sử dụng chủ yếu trong sản xuất xăng có chỉ số octan cao và không chứa chì.

2.9. Các nguyên tố nhóm VIIB

Nhóm VIIB gồm Fe (Sắt), Co (Cobalt), Ni (Niken).

2.9.1. Lý tính và hóa tính

Có tính chất của kim loại, màu sắc từ xám đến xám trắng; rất khó nóng chảy và rất khó bay hơi; thể tích nguyên tử thấp, có khả năng hấp thụ hidro trên bề mặt ít hoặc nhiều và gây ra hoạt tính cao của hidro.

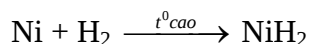
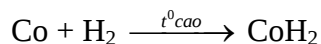
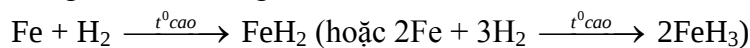
Có tác dụng xúc tác cho phản ứng hóa học vô cơ hoặc hữu cơ, đều có khuynh hướng tạo phức, đặc trưng nhất là tạo phức với NH_3 , CO và NO .

Có khả năng tạo ra nhiều hợp chất có hóa trị khác nhau và có thể dễ chuyển hóa từ trạng thái hóa trị này đến trạng thái hóa trị khác. Điều tạo ra hợp chất có màu ngay cả ở trạng thái tự do (dạng hidrat hóa).

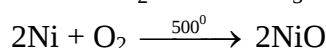
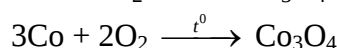
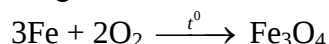
Cả ba nguyên tố là những kim loại màu trắng có ánh kim; Fe và Co có màu xám, còn Ni có màu trắng bạc. Ở điều kiện thường, Fe, Co, Ni đều là chất sắt từ.

Fe, Co, Ni là những kim loại hoạt động trung bình, tác dụng được với nhiều đơn chất và hợp chất. Hoạt tính hóa học giảm dần từ Fe đến Ni.

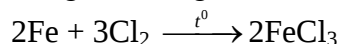
Fe, Co, Ni phản ứng với H_2 ở trạng thái bột nhỏ và ở nhiệt độ cao.



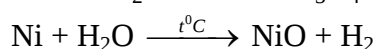
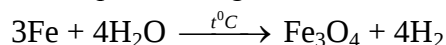
Ở điều kiện thường, Fe, Co và Ni đều bền với không khí và nước. Khi nung bột Fe, Co trong không khí hoặc trong oxi tạo ra các oxit. Ni bị oxi hóa chậm hơn, bắt đầu ở 500°C .



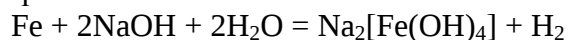
Fe, Co, Ni phản ứng với halogen đặc biệt với F, Co tạo ra hỗn hợp CoF_2 và CoF_3 .



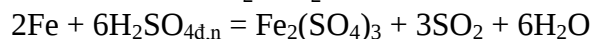
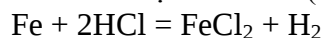
Khi cho hơi nước qua Fe nung đỏ tạo ra Fe_3O_4 , Co và Ni không bị H_2O ăn mòn ở nhiệt độ thường, nhưng khi cho H_2O qua Ni nung đỏ tạo ra NiO.



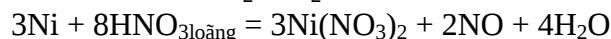
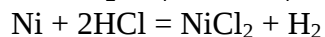
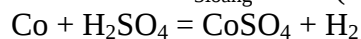
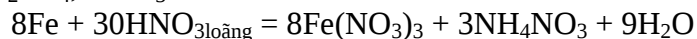
Khi đun sôi bột Fe khử với dung dịch NaOH 50%, trong điều kiện không có không khí, thu được dung dịch natri hipoferrit.



Trong dãy thế điện cực, Co và Ni đứng giữa Fe và Sn nhưng gần Sn hơn nên cả hai kim loại tan trong axit loãng chậm hơn Fe. Fe tác dụng với axit không có tính oxi hóa tạo ra muối Fe (II) và tác dụng với axit có tính oxi hóa tạo muối Fe (III).

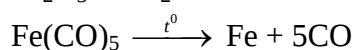
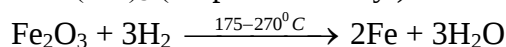


Fe, Co, Ni cũng bị thụ động hóa bởi HNO_3 bốc khói nhưng xảy ra phản ứng trong dung dịch axit loãng như HCl, H_2SO_4 , HNO_3 .

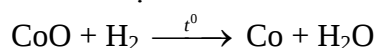


2.9.2. Điều chế và ứng dụng

Sử dụng H_2 tinh khiết khử oxit sắt tinh khiết để điều chế Fe tinh khiết hoặc điều chế bằng phương pháp nhiệt phân $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (sắt pentacacbonyl).

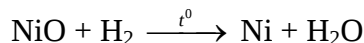


Sử dụng H_2 khử CoO hoặc các oxit khác để điều chế Co tinh khiết.

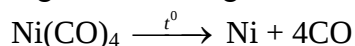


Co tinh khiết có thể điều chế bằng phương pháp điện phân dung dịch CoSO_4 trong nước với dương cực bằng thép không gỉ đã được xử lý bề mặt và âm cực bằng tấm chì tinh khiết hóa học.

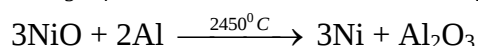
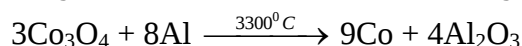
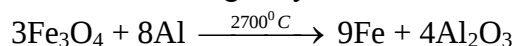
Ni tinh khiết cũng được điều chế bằng các phương pháp như trên. Khi dùng H_2 khử NiO , nếu nung ở $270 - 280^\circ C$ thu được Ni tự cháy, còn ở $350 - 400^\circ C$ hoặc cao hơn thu được Ni bột, hoàn toàn bền đối với không khí.



Ni bột cũng được điều chế bằng phương pháp điện phân dung dịch $NiSO_4$ trong nước với dương cực bằng các lá (Fe - Ni), còn âm cực bằng Ni; pH của dung dịch chất điện phân ở khoảng từ 4 - 4,5. Ni tinh khiết cũng được điều chế bằng cách nhiệt phân $Ni(CO)_4$.



Ngoài các phương pháp đã nêu, các kim loại trên đều có thể điều chế bằng phương pháp nhiệt nhôm thu được kim loại khối nóng chảy.



Các phản ứng tỏa ra một lượng nhiệt khá lớn đủ để cho chất phản ứng nóng chảy. Sản phẩm thu được không tinh khiết.

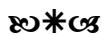
Fe là kim loại quan trọng nhất đối với các ngành kỹ thuật và công nghiệp hiện đại. Cả ba kim loại chủ yếu tạo ra các hợp kim, đặc biệt là các loại thép. Nhiều hợp chất của sắt có ý nghĩa quan trọng trong thực tế như $FeCl_3$ dùng làm chất đông tụ khi làm sạch nước, làm chất cầm máu, làm chất xúc tác trong hóa học hữu cơ.

Các muối ferit của kim loại hóa trị hai dùng trong kỹ thuật máy tính. Các oxit của sắt không những là nguồn điều chế nhiều hợp chất của sắt mà còn là nguồn nguyên liệu quan trọng của ngành luyện kim đen.

Hơn 3/4 lượng Co được dùng để chế tạo thép và hợp kim đặc biệt. Co truyền cho thép tính cứng và tính chịu mòn nên loại thép có chứa Co dùng để chế tạo các dụng cụ cắt gọt khác nhau. Một số hợp kim của coban dùng trong kỹ thuật quốc phòng và kỹ thuật tên lửa. Co là vật liệu sắt từ, nhiều hợp kim của coban cũng có tính sắt từ.

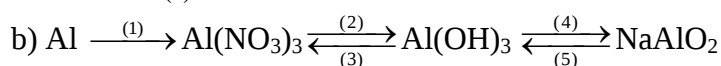
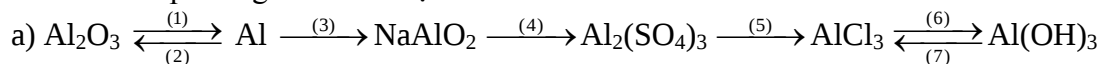
Hợp chất giữa các kim loại của coban và samari ($SmCo_5$) và một số kim loại đất hiếm khác được dùng làm vật liệu để chế tạo nam châm vĩnh cửu mạnh. Đồng vị ^{60}Co được điều chế theo phản ứng được dùng rộng rãi trong y khoa để chữa bệnh ung thư.

Ni ứng dụng trong nhiều ngành kinh tế quốc dân, hơn 80% lượng Ni được sản xuất, dùng trong ngành luyện kim. Thép có chứa niken có độ bền cao về mặt hóa học và cơ học, được dùng để mạ lên bề mặt các sản phẩm làm bằng vật liệu dễ bị ăn mòn. Một số hợp kim khác của niken được dùng để sản xuất các loại tiền thay cho bạc. Ni và hợp kim của niken được dùng trong kỹ thuật hàng không và vũ trụ, trong công nghiệp hóa chất dùng làm chất xúc tác.



BÀI TẬP

9.1. Viết phương trình hóa học theo sơ đồ sau:



9.2. So sánh tính chất vật lý và tính chất hóa học của các halogen.

9.3. So sánh ưu điểm và nhược điểm các phương pháp điều chế các nguyên tố nhóm IB.

9.4. Trình bày đặc tính chung của các nguyên tố chuyển tiếp. Đặc tính nào có ảnh hưởng quan trọng nhất đến tính chất vật lý và tính chất hóa học của các nguyên tố đó?

9.5. Nêu đặc tính chung của các nguyên tố không chuyển tiếp. Đặc tính nào có ảnh hưởng quan trọng nhất đến tính chất vật lý và tính chất hóa học của các nguyên tố đó?

9.6. Viết phương trình hóa học và cho biết hiện tượng xảy ra khi:

a. Cho từ từ dung dịch NaOH đến dư vào dung dịch $AlCl_3$

b. Cho từ từ khí NH_3 vào dung dịch có chứa $Al_2(SO_4)_3$

c. Cho từ từ dung dịch HCl đến dư vào dung dịch $NaAlO_2$

d. Cho từ từ khí CO_2 đến dư vào dung dịch $NaAlO_2$

- 9.7. Cho 100 ml dung dịch AlCl_3 tác dụng với 200 ml dung dịch NaOH . Kết tủa thu được làm khô nung đến khối lượng không đổi cân nặng 2,55 gam. Tính nồng độ mol của dung dịch NaOH ban đầu.
- 9.8. Hãy nhận biết 4 ống nghiệm không nhãn đựng riêng biệt 4 dung dịch sau: $\text{Ba}(\text{OH})_2$, H_2SO_4 , Na_2CO_3 , ZnSO_4 .
- 9.9. Cho một lá nhôm lần lượt vào các dung dịch chứa một trong các chất sau: CuSO_4 ; AlCl_3 ; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; ZnCl_2 ; KNO_3 ; AgNO_3 . Viết phương trình hóa học.
- 9.10. Đốt nóng hỗn hợp Al và 16 gam Fe_2O_3 (trong điều kiện không có không khí) đến khi phản ứng hoàn toàn, thu được hỗn hợp rắn X. Cho X tác dụng vừa đủ với V ml dung dịch NaOH 1M thu được 3,36 lít khí H_2 (điều kiện tiêu chuẩn). Tính giá trị của V.
- 9.11. Hòa tan hoàn toàn 1,23 gam hỗn hợp X gồm Cu và Al vào dung dịch HNO_3 đặc, nóng thu được 1,344 lít khí NO_2 (sản phẩm khử duy nhất, ở đktc) và dung dịch Y. Sục từ từ khí NH_3 (dư) vào dung dịch Y, sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn thu được m gam kết tủa. Tính thành phần phần trăm về khối lượng của Cu trong hỗn hợp X và giá trị của m.
- 9.12. Viết phương trình hóa học theo sơ đồ sau:
- a) $\text{FeS}_2 \xrightarrow{(1)} \text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{(2)} \text{FeCl}_3 \xrightarrow{(3)} \text{Fe}(\text{OH})_3 \xrightarrow{(4)} \text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{(5)} \text{Fe}$
- b) $\text{Fe} \xrightarrow{(1)} \text{FeCl}_2 \xrightarrow{(2)} \text{Fe}(\text{OH})_2 \xrightarrow{(3)} \text{Fe}(\text{OH})_3 \xrightarrow{(4)} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \xrightarrow{(5)} \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
- c) $\text{Fe} \xrightarrow{(1)} \text{FeS} \xrightarrow{(2)} \text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{(3)} \text{FeCl}_3 \xrightarrow{(4)} \text{FeCl}_2$
- 9.13. Dùng crom để phân biệt dung dịch H_2SO_4 đặc nguội và dung dịch HNO_3 đặc nguội. Viết phương trình hóa học.
- 9.14. Đốt 12,8 gam đồng trong không khí. Hòa tan hoàn toàn chất rắn thu được vào dung dịch HNO_3 0,5 M thu được 448 ml khí NO (điều kiện tiêu chuẩn) duy nhất. Tính thể tích dung dịch HNO_3 tối thiểu cần dùng để hòa tan chất rắn.
- 9.15. Ngâm thanh đồng có khối lượng 140,8 gam trong dung dịch AgNO_3 32% (khối lượng riêng 1,2g/ml) đến khi phản ứng hoàn toàn lấy thanh đồng ra thì thanh đồng nặng 171,2 gam. Tính thể tích dung dịch AgNO_3 đã dùng.
- 9.16. Chia 4 gam hỗn hợp gồm Al , Fe và Cu thành hai phần bằng nhau. Phần 1 cho tác dụng với dung dịch HCl dư thu được 560 ml khí H_2 . Phần 2 cho tác dụng với dung dịch NaOH dư thu được 336 ml khí H_2 (các thể tích khí đều ở đktc). Tính phần trăm về khối lượng của các kim loại có trong hỗn hợp ban đầu.
- 9.17. Cho 40 gam hỗn hợp vàng, bạc, đồng, sắt, kẽm tác dụng với oxi dư đun nóng thu được 46,4 gam chất (X). Tính thể tích dung dịch dung dịch HCl 2M đủ để phản ứng với (X).



TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1) N. L. Glinka, Hóa học đại cương, NXB ĐH và THCN, 1992.
- 2) PGS. Nguyễn Đình Chi, Cơ sở lý thuyết Hóa học tập 1, NXB Giáo dục, 1998
- 3) GSTS Chu Phạm Ngọc Sơn, Cơ sở lý thuyết Hóa đại cương, NXB ĐH KHTN, 1996.
- 4) Nguyễn Đình Soa, Hóa học đại cương, NXB ĐH QG, 2000.
- 5) Nguyễn Đức Chung, Hóa học đại cương, NXB ĐH QG, 2002.
- 6) Ralph H. Petrucci, William S. Harwood, F. Geoffrey Herring, General Chemistry Principles and Modern Applications, Macmillan Publishing Company, 1993.
- 7) Lê Mậu Quyền, Hóa học đại cương, NXB Giáo Dục, 2007.
- 8) Hoàng Nhâm, Hóa vô cơ tập 2, tập 3, NXB Giáo Dục, 2006.
- 9) Chemistry, Rice University, 2015.
- 10) Ebbing Gammon, General Chemistry, , Ninth edition, HOUGHTON MIFFLIN Company, BOSTON NEWYORK, 2007.

MỤC LỤC

CHƯƠNG 1 : CẤU TẠO NGUYÊN TỬ - ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN.....	1
1. Cấu tạo nguyên tử.....	1
2. Cấu trúc electron nguyên tử và hệ thống tuần hoàn các nguyên tố.....	5
3. Đơnglượg.....	10
CHƯƠNG 2 : LIÊN KẾT HÓA HỌC.....	13
1. Thuyết cấu tạo hóa học – A.M. Butlerov.....	13
2. Những khái niệm cơ bản về liên kết hóa học.....	13
3. Liên kết cộng hóa trị.....	13
4. Liên kết ion.....	19
5. Liên kết hidro.....	20
CHƯƠNG 3 : TRẠNG THÁI TẬP HỢP CÁC CHẤT.....	22
1. Chất rắn.....	22
2. Chất lỏng.....	24
3. Chất khí.....	25
CHƯƠNG 4 : NHIỆT ĐỘNG HỌC.....	30
Phần 1 : Nhiệt hóa học.....	30
1. Sự chuyển hóa năng lượng trong phản ứng hóa học.....	30
2. Nhiệt hóa học.....	30
3. Các phép tính nhiệt hóa học.....	30
4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu ứng nhiệt.....	31
Phần 2 : Các đại lượng nhiệt động.....	33
1. Một số khái niệm.....	33
2. Nguyên lý thứ nhất nhiệt động học.....	34
3. Nguyên lý thứ hai nhiệt động học.....	35
4. Nguyên lý thứ ba nhiệt động học.....	36
5. Chiều tự diễn biến của một phản ứng hóa học.....	37
CHƯƠNG 5: CÂN BẰNG HÓA HỌC.....	39
1. Sự biến đổi enthalpy tự do trong quá trình phản ứng.....	39
2. Cân bằng hóa học.....	39
CHƯƠNG 6 : TỐC ĐỘ CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC.....	44
1. Khái niệm.....	44
2. Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng.....	47
3. Xúc tác.....	49
CHƯƠNG 7 : DUNG DỊCH.....	53
Phần 1 : Dung dịch.....	53
1. Hệ phân tán.....	53
2. Quá trình hòa tan.....	53
3. Các phương pháp biểu diễn thành phần dung dịch.....	53
4. Hydrate và hydrate tinh thể.....	54
5. Độ hòa tan.....	55
6. Sự thẩm thấu.....	55
7. Áp suất hơi của dung dịch.....	56
8. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch chứa chất hòa tan không bay hơi.....	56
Phần 2 : Dung dịch điện ly.....	59
1. Chất điện ly.....	59

2. Đặc tính của dung dịch muối, axit và bazơ.....	59
3. Thuyết điện ly.....	59
4. Tính chất của axit, bazơ và muối theo quan điểm của thuyết điện ly.....	60
5. Độ phân ly (độ điện ly).....	60
6. Hằng số phân ly (điện ly).....	61
7. Tích số tan.....	61
8. Sự phân ly của nước. Chỉ số hidro.....	62
CHƯƠNG 8 : ĐIỆN HÓA HỌC.....	66
1. Phản ứng oxy hóa khử.....	66
2. Điện hóa học.....	66
3. Điện phân.....	69
4. Sự ăn mòn kim loại.....	70
CHƯƠNG 9 : CÁC NGUYÊN TỐ CHUYỂN TIẾP VÀ KHÔNG CHUYỂN TIẾP.....	73
1. Các nguyên tố không chuyển tiếp.....	73
2. Các nguyên tố chuyển tiếp.....	81