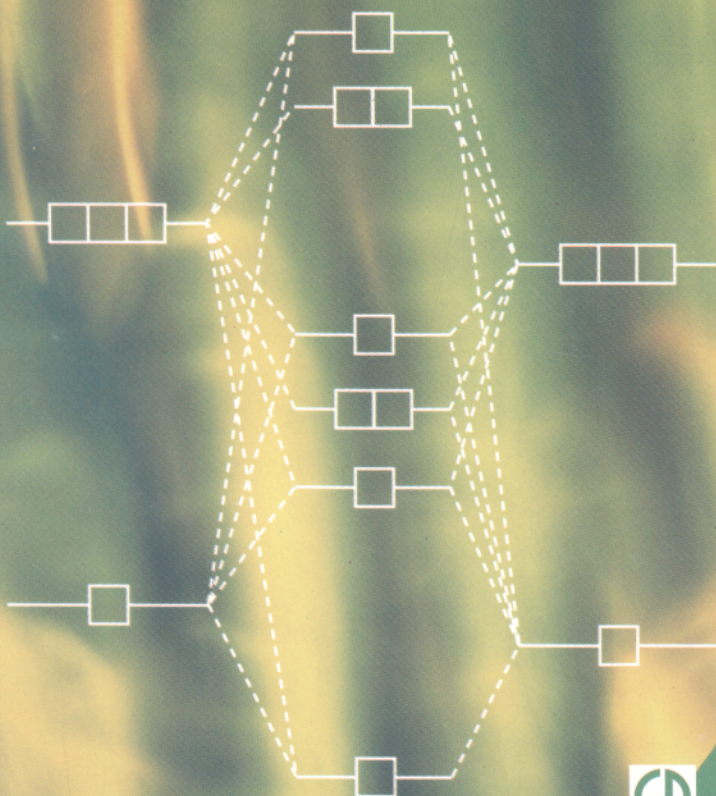


LÊ MẬU QUYỀN

BÀI TẬP HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG

DÙNG CHO SINH VIÊN CÁC TRƯỜNG CAO ĐẲNG



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

LÊ MẬU QUYÊN

BÀI TẬP
HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG

(Dùng cho sinh viên các trường Cao đẳng)

(Tái bản lần thứ nhất)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

Bản quyền thuộc HEVOBCO - Nhà xuất bản Giáo dục

11- 2007/CXB/364 - 2119/GD

Mã số: 7K669T7 - DAI

Lời nói đầu

Cuốn Bài tập Hóa học đại cương này được viết theo đúng nội dung cuốn **Hóa học đại cương** của cùng tác giả do Nhà xuất bản Giáo dục xuất bản năm 2005.

Nội dung cuốn sách được chia làm hai phần:

- Phần một là phần tóm tắt lý thuyết và các bài tập có lời giải.
- Phần hai gồm các câu hỏi trắc nghiệm kèm theo đáp số.

Nội dung các phần đều bám sát nội dung sách lý thuyết.

Mặc dù tác giả đã viết một số sách lý thuyết cũng như bài tập nhưng chắc không thể tránh khỏi những sai sót, đặc biệt lần đầu tiên viết các câu hỏi trắc nghiệm. Tác giả rất mong độc giả gửi cho những nhận xét để lần tái bản được tốt hơn.

Các ý kiến đóng góp xin gửi về Công ty cổ phần sách Đại học – Dạy nghề; 25 Hàn Thuyên – TP. Hà Nội.

Xin cảm ơn!

TÁC GIẢ

Phần I

TÓM TẮT LÝ THUYẾT - BÀI TẬP

Chương 1

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Bốn số lượng tử đặc trưng cho trạng thái của electron trong nguyên tử là số lượng tử chính n , số lượng tử phụ l , số lượng tử từ m và số lượng tử từ spin m_s .

Số lượng tử chính n

Số lượng tử chính n nhận các giá trị nguyên dương. Mỗi giá trị của n đặc trưng cho một lớp electron trong nguyên tử:

n : 1 2 3 4 5 ...

Kí hiệu lớp electron : K L M N O ...

Giá trị của n càng lớn, electron càng xa hạt nhân.

Số lượng tử phụ l

Mỗi lớp electron từ $n = 2$ trở lên lại gồm nhiều phân lớp. Mỗi phân lớp electron được đặc trưng bằng một giá trị của số lượng tử phụ l . Số lượng tử phụ l nhận các giá trị nguyên dương từ 0 đến $n - 1$, nghĩa là ở lớp thứ n có n phân lớp:

l : 0 1 2 3 ... (n-1)

Kí hiệu phân lớp electron : s p d f ...

Để chỉ phân lớp thuộc lớp electron nào, người ta ghi giá trị của n chỉ lớp đó trước kí hiệu phân lớp. Ví dụ, kí hiệu $3s$ chỉ rằng đây là phân lớp $l = 0$ của lớp $n = 3$ (lớp M). Kí hiệu $2p$ ứng với phân lớp $l = 1$ của lớp $n = 2$ (lớp L).

Số lượng tử phụ l còn cho biết *hình dạng của obitan nguyên tử*. Obitan s có dạng hình cầu. Obitan p gồm hai hình cầu tiếp xúc với nhau ở hạt nhân. Obitan d là hình hoa bốn cánh nổi.

Hai số lượng tử n và l xác định *năng lượng* của electron trong nguyên tử. Ví dụ, năng lượng của các electron ở $1s <$ năng lượng của các electron ở $2s <$ năng lượng của các electron ở $2p$...

Số lượng tử từ m

Số lượng tử từ m xác định *hướng của obitan nguyên tử* trong không gian xung quanh hạt nhân.

Ứng với một giá trị của l có $2l + 1$ giá trị của m . Đó là những số nguyên âm và dương kể cả số 0 từ $-l \Rightarrow 0 \Rightarrow +l$.

Khi $l = 0$ có một giá trị của $m = 0$

Khi $l = 1$ có ba giá trị của $m = -1, 0, +1$.

Khi $l = 2$ có năm giá trị của $m = -2, -1, 0, +1, +2$.

Khi $l = 3$ có bảy giá trị của $m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$.

Số lượng tử từ spin m_s

Số lượng tử m_s đặc trưng cho sự chuyển động riêng của electron.

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

Orbitan nguyên tử (AO)

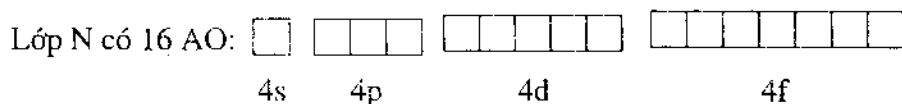
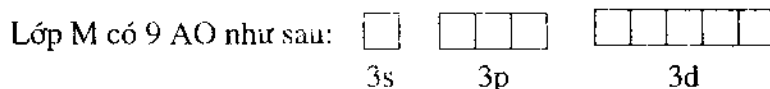
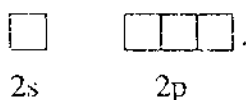
Mỗi AO được đặc trưng bằng ba giá trị của ba số lượng tử n, l và m . Ví dụ, $n = 1 \Rightarrow l = 0 \Rightarrow m = 0$ ứng với AO $1s$.

$n = 2 \Rightarrow l = 1 \Rightarrow m = 0$ ứng với AO $2p_z$.

Từ đó suy ra số AO ở mỗi lớp electron như sau:

Lớp K có một AO, đó là AO $1s$. Người ta thường kí hiệu mỗi AO bằng một ô vuông $\square$ và gọi là ô lượng tử.

Lớp L có một AO 2s và ba AO 2p là $2p_x$, $2p_y$ và $2p_z$. Năng lượng của AO 2s thấp hơn năng lượng của các AO 2p. Ba AO 2p cùng có năng lượng như nhau, nên người ta thường viết ba ô lượng tử liền nhau và viết cách AO 2s:



Sự phân bố các electron trong nguyên tử ở trạng thái cơ bản

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

Nguyên lý loại trừ Pauli (đúng cho cả nguyên tử ở *trạng thái kích thích*).

Trong một nguyên tử không thể tồn tại hai electron có cùng giá trị của bốn số lượng tử n , l , m và m_s . Ví dụ ở lớp K ta có:

$n = 1 \Rightarrow l = 0 \Rightarrow m = 0$ ứng với AO 1s chỉ có tối đa 2 electron:

electron thứ nhất ứng với $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$ và $m_s = +\frac{1}{2}$,

electron thứ hai ứng với $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$ và $m_s = -\frac{1}{2}$.

Hai electron trên một AO được biểu diễn bằng hai mũi tên ngược chiều nhau ứng với hai giá trị khác nhau của m_s trong một ô lượng tử: $\boxed{\uparrow\downarrow}$. Hai electron như thế được gọi là hai electron đã *ghép đôi*. Nếu trong ô lượng tử chỉ có một electron thì electron đó được gọi là electron độc thân: $\boxed{\uparrow}$ hoặc $\boxed{\downarrow}$.

Dựa vào nguyên lý Pauli có thể tính được số electron tối đa như sau:

Mỗi AO chỉ có tối đa 2 electron với các giá trị m_s khác dấu.

Phân lớp s có tối đa 2 electron: $\boxed{\uparrow\downarrow}$

Phân lớp p có tối đa 6 electron: $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$

Phân lớp d có tối đa 10 electron: $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$

Phân lớp f có tối đa 14 electron: $\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$

Lớp electron thứ n có tối đa $2n^2$ electron.

Quy tắc Kleckopxki

Trong một nguyên tử, thứ tự điền các electron vào các phân lớp sao cho tổng số $n + l$ tăng dần. Khi hai phân lớp có cùng giá trị $n + l$ thì electron điền trước tiên vào phân lớp có giá trị n nhỏ hơn.

Thứ tự điền các electron vào các phân lớp như sau:

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

Ví dụ: V ($Z = 23$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$

Sau khi viết cấu hình electron theo quy tắc Kleckopxki, cần viết lại cấu hình này bằng cách sắp xếp các phân lớp trong cùng một lớp electron lại gần nhau:

V($Z = 23$): $\left| 1s^2 \right| \left| 2s^2 2p^6 \right| \left| 3s^2 3p^6 3d^3 \right| \left| 4s^2 \right|$
 Lớp electron : $\left| K \right| \left| L \right| \left| M \right| \left| N \right|$

Đây là cấu hình electron của nguyên tử vanadi (V) dưới dạng chữ.

Quy tắc Hund

Trong một phân lớp chưa đủ số electron tối đa, các electron có xu hướng phân bố đều vào các obitan (các ô lượng tử) sao cho có số electron độc thân với các giá trị số lượng tử m_s cùng dấu là lớn nhất.

Ví dụ: Ge ($Z = 32$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$. Từ đó cấu hình electron của Ge là: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$. Theo quy tắc Hund ta có cấu hình electron của Ge dưới dạng ô lượng tử như sau:



Hai electron ở $4p^2$ có thể viết: ... hoặc hoặc

hoặc hoặc vì năng lượng của ba AO 4p bằng nhau.

BÀI TẬP

1.1. Trong số tổ hợp các số lượng tử sau, những tổ hợp nào có thể có?

a. $n = 4, \quad l = 2, \quad m = 0$.

b. $n = 2, \quad l = 1, \quad m = -2$.

$$c. n = 3, \quad l = 2, \quad m = -1.$$

$$d. n = 3, \quad l = 0, \quad m = 0.$$

$$e. n = 2, \quad l = 2, \quad m = -1.$$

Đ.S. a, c, d.

1.2. Những kí hiệu nào dưới đây không thể có trong nguyên tử?

a. $1p$; b. $2d$; c. $3s$; d. $4f$; e. $5d$.

Đ.S. $1p$ và $2d$

1.3. Các kí hiệu $3s$, $4f$, $5d$ chỉ lớp và phân lớp electron nào trong nguyên tử?

Đ.S. $3s$: lớp $n = 3$ (lớp M) và phân lớp $l = 0$.

$4f$: lớp $n = 4$ (lớp N) và phân lớp $l = 3$.

$5d$: lớp $n = 5$ (lớp O) và phân lớp $l = 2$.

1.4. Các AO $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$, $4d_{xy}$, $4d_{yz}$, $4d_{zx}$, $4d_{x^2-y^2}$, $4d_{z^2}$ ứng với các giá trị nào của các số lượng tử?

Đ.S. $4s$: $n = 4, \quad l = 0, \quad m = 0$

$4p_x$: $n = 4, \quad l = 1, \quad m = 1$

$4p_y$: $n = 4, \quad l = 1, \quad m = -1$

$4p_z$: $n = 4, \quad l = 1, \quad m = 0$

$4d_{xy}$: $n = 4, \quad l = 2, \quad m = -2$

$4d_{yz}$: $n = 4, \quad l = 2, \quad m = -1$

$4d_{zx}$: $n = 4, \quad l = 2, \quad m = 1$

$4d_{x^2-y^2}$: $n = 4, \quad l = 2, \quad m = 2$

$4d_{z^2}$: $n = 4, \quad l = 2, \quad m = 0$

1.5. Hãy nêu sự khác nhau giữa hai AO sau:

a. $2p_x$ và $2p_y$

b. $2p_z$ và $3p_z$

Bài giải:

a. AO $2p_x$ và $2p_y$ khác nhau về sự định hướng xung quanh hạt nhân nguyên tử, AO $2p_x$ định hướng dọc theo trục x, AO $2p_y$ định hướng

đọc theo trục y của tọa độ Descartes. Sự định hướng này được xác định bởi số lượng tử từ m . Khi $m = +1$ sự định hướng của $2p$ dọc theo trục x, khi $m = -1$ sự định hướng dọc theo trục y.

b. AO $2p_z$ và $3p_z$ khác nhau ở lớp electron. AO $2p_z$ ở lớp $n = 2$ (lớp K), còn $3p_z$ ở lớp $n = 3$ (lớp M).

1.6. Trong số các cấu hình electron sau, những cấu hình nào tuân theo nguyên lí loại trừ Pauli, cấu hình nào ở trạng thái cơ bản?

- a. $1s^3 2s^2 2p^6$; b. $1s^2 2s^2 2p^5$
c. $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1 3p^1$; d. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{14} 4s^2$

Đ.S. b và c. Ở trạng thái cơ bản: b.

1.7. Trong số các cấu hình giả thiết sau của nguyên tử niken ($Z = 28$):

- a. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4d^{10}$;
b. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^8 3d^6 4s^2$;
c. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$;
d. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 4p^2$.

- Cấu hình nào không tuân theo nguyên lí Pauli?
- Cấu hình nào ở trạng thái cơ bản? Hãy viết cấu hình đó dưới dạng ô lượng tử và cho biết số electron độc thân trong cấu hình đã viết.
- Cấu hình nào không có electron độc thân?
- Hãy sắp xếp các cấu hình theo trật tự năng lượng tăng dần.

Đ.S. 1. b; 2. c;



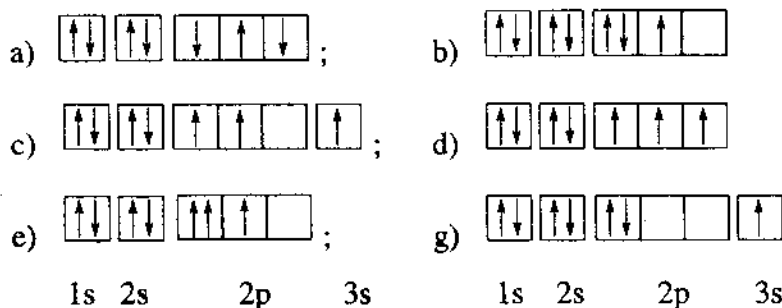
có 2 electron độc thân; 3. a; 4. $c < a < d$.

1.8. Trong số các cấu hình electron sau ở trạng thái cơ bản, những cấu hình nào không tuân theo quy tắc Hund?

- a) ; b) ;
c) ; d) ;
e) ; g) ;

Đ.S. a và c.

1.9. Trong các cấu hình electron sau của nitơ ($Z = 7$), cấu hình nào ở trạng thái cơ bản, ở trạng thái kích thích và cấu hình nào là không thể có?

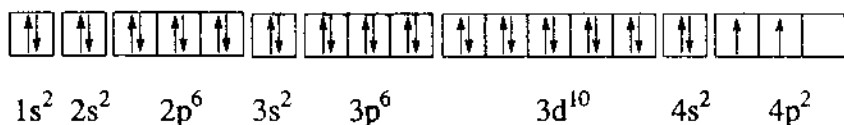


D.S. d. **Trạng thái cơ bản**; a, b, c, g: **Các trạng thái kích thích.**

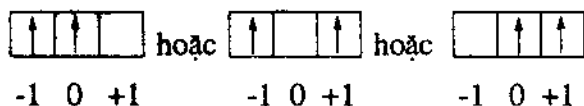
e. Không thể có vì trái với nguyên lí Pauli (2 electron trong một ô lượng tử không thể có cùng giá trị của m_s).

1.10. Một nguyên tử ở trạng thái cơ bản có phân lớp electron ngoài cùng là $4p^2$. Hãy viết cấu hình electron của nguyên tử đó dưới dạng chữ và dạng ô lượng tử. Hai electron $4p^2$ có thể ứng với những giá trị nào của bốn số lượng tử?

D.S.



• $4p^2$ ứng với $n = 4, l = 1$, hai electron đều có cùng giá trị của m_s là $+\frac{1}{2}$ hoặc $-\frac{1}{2}$. Các số lượng tử m ứng với hai electron p có thể là:



1.11. Mỗi tổ hợp các số lượng tử sau ứng với orbital nguyên tử nào?

- $$\begin{aligned} \text{a. } n &= 3, & l &= 0, & m &= 0. \\ \text{b. } n &= 4, & l &= 1, & m &= 0. \\ \text{c. } n &= 5, & l &= 0, & m &= 0. \end{aligned}$$

D.S. a. 3s ; b. 4p_z ; c. 5s.

Chương 2

BẢNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC

TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Chu kì

Ở trạng thái cơ bản, nguyên tử của các nguyên tố trong cùng một chu kì đều có số lớp electron bằng nhau và bằng số thứ tự chu kì chứa chúng.

Nhóm

Nguyên tử của các nguyên tố trong cùng một nhóm có cấu hình electron hóa trị tương tự nhau.

Nhóm A

- Sự điền electron vào nguyên tử của các nguyên tố nhóm A theo quy tắc Kleckopxki đều kết thúc ở ns hoặc np (n là lớp electron ngoài cùng).
- Có thể nhận biết một nguyên tố ở các nhóm từ IIIA đến VIIIA dựa vào số electron ở lớp ngoài cùng của nguyên tử nguyên tố đó: số electron ở lớp ngoài cùng bằng số thứ tự nhóm chứa nó.
- Có thể nhận biết một nguyên tố ở nhóm A nào dựa vào sự điền electron cuối cùng vào nguyên tử xảy ra ở phân lớp:

ns^1 : IA ; ns^2 : IIA; np^1 : IIIA; np^2 : IVA;
 np^3 : VA; np^4 : VIA; np^5 : VIIA; np^6 : VIIIA;

Nhóm B

- Sự điền electron cuối cùng vào nguyên tử của các nguyên tố nhóm B đều *kết thúc ở $(n-1)d$* .

- Số electron ở lớp ngoài cùng của các nguyên tử đều *ít hơn ba*.

- Có thể nhận biết một nguyên tố ở nhóm B nào dựa vào sự điền electron vào nguyên tử theo quy tắc Kleckopxki kết thúc ở phân lớp:

$(n-1)d^1$: IIIB ; $(n-1)d^2$: IVB ; $(n-1)d^3$: VB ; $(n-1)d^4$: VIB

$(n-1)d^5$: VIIB ; $(n-1)d^{6,7,8}$: VIIIB ; $(n-1)d^9$: IB ; $(n-1)d^{10}$: IIB

Bằng thực nghiệm người ta thấy ở một số trường hợp có 1 electron ở ns^2 chuyển vào $(n-1)d$.

Đó là Cr(Z = 24); Cu(Z = 29); Nb(Z = 41); Mo(Z=42); Ru(Z=44); Rh(Z=45); Ag(Z=47); Pt(Z=78); Au(Z=79). Riêng ở Pd(Z=46) cả 2 electron ở ns^2 chuyển vào $(n-1)d$.

Nguyên tố s, p, d và f

Nguyên tố s (p, d, f) là nguyên tố mà sự điền electron cuối cùng theo quy tắc Kleckopxki xảy ra ở phân lớp s (p, d, f).

Các nguyên tố d và f còn được gọi là các nguyên tố chuyển tiếp d và f.

Các nguyên tố d đều nằm ở các nhóm B không có mặt ở các nhóm A.

Các nguyên tố f thường để riêng ở cuối bảng tuần hoàn, không xếp vào nhóm nào.

Bán kính nguyên tử và ion

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

- 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 ion được xác định trong tinh thể ion. Khoảng cách giữa hai tâm ion dương và ion âm gần nhau nhất trong tinh thể ion bằng tổng số bán kính của ion dương và ion âm đó.

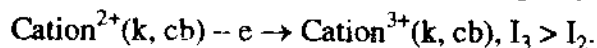
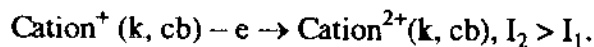
Từ trái sang phải trong một chu kì, bán kính nguyên tử nói chung giảm dần.

Từ trên xuống trong nhóm A, bán kính nguyên tử và ion cùng điện tích tăng dần.

Từ trên xuống trong nhóm B, bán kính nguyên tử và ion cùng điện tích biến đổi chậm, thường tăng ít hoặc không đổi.

Năng lượng ion hóa của nguyên tử

Năng lượng ion hóa thứ nhất I_1 , thứ hai I_2 , thứ ba I_3 ... ứng với những quá trình sau:



...

Electron bị bứt ra khỏi nguyên tử khi bị ion hóa là electron lớp ngoài cùng có năng lượng lớn nhất (electron ứng với giá trị n và l lớn nhất).

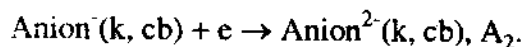
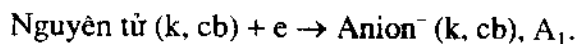
Từ trái sang phải trong một chu kỳ I_1 nói chung tăng dần.

Từ trên xuống trong một nhóm A, giá trị I_1 giảm dần.

Từ trên xuống trong một nhóm B giá trị I_1 biến đổi chậm và không đều, thường tăng dần.

Năng lượng gắn kết electron của nguyên tử

Năng lượng gắn kết electron thứ nhất A_1 , thứ hai A_2 , ... ứng với những quá trình sau:



...

A_1 có thể có giá trị âm, dương hay bằng không, còn A_2 luôn luôn có giá trị dương.

Độ điện âm của nguyên tố (χ)

Độ điện âm của nguyên tố là khả năng của nó hút cặp electron liên kết trong phân tử về phía mình.

Theo Mulliken độ điện âm được tính bằng công thức:

$$\chi = \frac{I - A}{516} + 0,17$$

I và A là năng lượng ion hóa thứ nhất và năng lượng gắn kết electron thứ nhất (kJ.mol^{-1}) của nguyên tử nguyên tố cần tính χ .

Từ trái sang phải trong một chu kì và từ dưới lên trên trong một nhóm nói chung độ điện âm tăng dần.

Số oxi hóa lớn nhất của các nguyên tố

Số oxi hóa lớn nhất của đa số các nguyên tố bằng số thứ tự nhóm chứa chúng (trừ Flo, oxi, các nguyên tố nhóm IB, đa số các nguyên tố nhóm VIIIB, các lantanoid, các actinoid, hiđro, khí hiếm).

Số oxi hóa thấp nhất của các phi kim

Số oxi hóa thấp nhất của các phi kim bằng số thứ tự nhóm chứa chúng trừ cho 8, trừ B ($Z = 5$) H ($Z = 1$) và các khí hiếm.

Kim loại và phi kim

Hầu hết các nguyên tử kim loại có số electron ở lớp ngoài cùng ít hơn 4, trừ B ($Z = 5$), H ($Z = 1$), He ($Z = 2$). Một số ít nguyên tử kim loại có số electron lớp ngoài cùng lớn hơn ba: Ge ($Z = 32$), Sn ($Z = 50$), Sb ($Z = 51$), Pb ($Z = 82$), Bi ($Z = 83$), Po ($Z = 84$).

Kim loại có ánh kim, dễ chế hóa cơ học, dẫn nhiệt và dẫn điện tốt, dễ nhường electron hóa trị khi tham gia phản ứng.

Phi kim dẫn điện và dẫn nhiệt rất kém, dễ nhận electron khi tham gia phản ứng.

Từ trái sang phải trong một chu kì nói chung tính kim loại giảm dần, còn tính phi kim tăng dần.

Từ trên xuống trong một nhóm A tính kim loại tăng dần, tính phi kim giảm dần, còn trong một nhóm B tính kim loại giảm dần.

BÀI TẬP

2.1. Không dùng bảng tuần hoàn, hãy cho biết các nguyên tố ứng với cấu hình electron nguyên tử sau thuộc chu kì nào, nhóm A, nhóm B nào?:

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

- b. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.
- c. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$.
- d. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$.

Giải thích tại sao từng trường hợp một.

Bài giải

- a, b, d đều thuộc chu kỳ 4 vì có 4 lớp electron, c thuộc chu kỳ 5 vì có 5 lớp electron.
 - a. Nhóm VA vì có 5 electron ở lớp ngoài cùng (hoặc sự điền electron kết thúc ở np^3).
 - b. Nhóm IIB vì có hai phân lớp electron ngoài cùng là $(n-1)d^{10} ns^2$.
 - c. Nhóm IIA vì sự điền electron kết thúc ở ns^2 .
 - d. Nhóm VIII B vì có hai phân lớp electron ngoài cùng là $(n-1)d^8 ns^2$.
- 2.2. Trong các cấu hình electron nguyên tử sau, cấu hình nào thuộc nguyên tố s, p, d hay f? Nguyên tử của nguyên tố nào là chuyển tiếp d, chuyển tiếp f, thuộc họ lantan, họ actini? Giải thích vì sao.
- a. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$
 - b. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$.
 - c. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$.
 - d. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^6 6s^2 6p^6 7s^2$.
 - e. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^4 5s^2 5p^6 6s^2$.

Bài giải

- a. Nguyên tố s vì sự điền electron cuối cùng (theo quy tắc Kleckopxki) kết thúc ở ns^1 .
 - b. Nguyên tố d vì sự điền electron cuối cùng kết thúc ở $(n-1)d$. Đây là nguyên tử của nguyên tố chuyển tiếp d.
 - c. Nguyên tố p vì sự điền electron cuối cùng kết thúc ở np .
 - d. Nguyên tố f vì sự điền electron cuối cùng kết thúc ở $(n-2)f$. Đây là nguyên tử của nguyên tố chuyển tiếp f thuộc họ actini.
3. Nguyên tố f vì sự điền electron cuối cùng kết thúc ở $(n-2)f$. Đây là nguyên tố chuyển tiếp f, thuộc họ lantan.
- 2.3.a. Tính bán kính cộng hóa trị của F, bán kính kim loại của Au, bán kính của ion Na^+ , biết rằng khoảng cách giữa hai nguyên tử F trong phân tử

F_2 là 0,142nm, giữa hai nguyên tử Au gần nhau nhất trong tinh thể Au là 0,288nm, giữa hai ion dương và âm gần nhau nhất trong tinh thể NaCl là 0,281 nm và bán kính của ion Cl^- là 0,181 nm.

- b. Khoảng cách giữa hai nguyên tử N trong phân tử N_2 là 0,1097nm. Nếu khoảng cách trên có phải là bán kính cộng hóa trị của nitơ không?

Đ.S. a. $r_F = 0,071nm$; $r_{Au} = 0,144nm$, $r_{Na^+} = 0,100nm$.

b. Không phải vì liên kết giữa hai nguyên tử trong N_2 là liên kết ba. Bán kính cộng hóa trị được tính chỉ khi là liên kết đơn.

2.4.a. Viết cấu hình electron của nguyên tử Fe ($Z = 26$) và các ion Fe^{2+} , Fe^{3+} dưới dạng chữ và dạng ô lượng tử. So sánh bán kính giữa chúng.

- b. Viết cấu hình electron của nguyên tử As ($Z = 33$) và ion As^{3-} dưới dạng chữ và dạng ô lượng tử. So sánh bán kính giữa chúng.

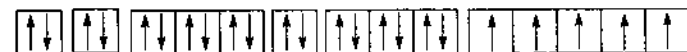
Đ.S. a) Fe: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$



Fe^{2+} $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$



Fe^{3+} $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$



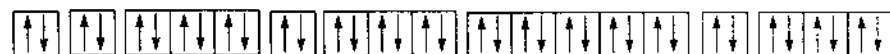
$$r_{Fe} > r_{Fe^{2+}} > r_{Fe^{3+}}$$

b) As:



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

As^{3-} :



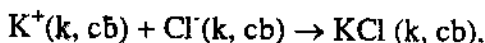
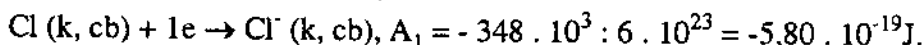
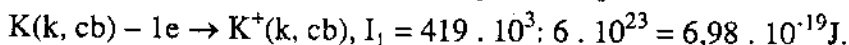
Với As : $x = 3$; Với As^{3-} : $x = 6$; $r_{As} < r_{As^{3-}}$.

2.5. Tính năng lượng tạo thành một phân tử ion KCl ở thể khí và trạng thái cơ bản từ nguyên tử K và nguyên tử Cl đều ở trạng thái khí, cơ bản,

biết rằng năng lượng ion hóa thứ nhất của K là $I_1 = 419 \text{ kJ.mol}^{-1}$, năng lượng gắn kết electron của Cl là $A_1 = -348 \text{ kJ.mol}^{-1}$, lực tĩnh điện giữa hai ion là $-k \frac{e^2}{r}$ với $k = 9.10^9$, $e = 1,6.10^{-19} \text{ C}$, r là khoảng cách giữa hai ion dương và âm trong phân tử $r = 2,67 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, số Avogadro là 6.10^{23} .

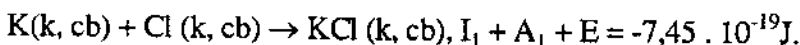
Bài giải

$\text{K(k, cb)} + \text{Cl(k, cb)} \rightarrow \text{KCl(k, cb)}$ gồm các quá trình sau:



$$E = -9.10^9 \frac{(1,6.10^{-19})^2}{2,67.10^{-10}} = -8,63.10^{-19} \text{ J.}$$

Năng lượng của quá trình:



- 2.6. Tính độ điện âm của F và Cl theo Mulliken, biết rằng $I_1(\text{F}) = 1681$; $I_1(\text{Cl}) = 1255$, $A_1(\text{F}) = -333$ và $A_1(\text{Cl}) = -348 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Bài giải

$$\chi_{\text{F}} = \frac{1681 + 333}{516} + 0,17 = 4,07; \chi_{\text{Cl}} = 3,28$$

- 2.7. a. Xác định cộng hóa trị và số oxi hóa của H và O trong các phân tử sau: HOCl , H_2O_2 , CaH_2 , OF_2 .
b. Xác định số oxi hóa của Cr, N và O trong các phân tử và ion sau: $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NH_4NO_3 , K_2O_4 , KO_3 .

Đ.S. a.

Phân tử	Hóa trị		Số oxi hóa	
	H	O	H	O
HOCl	1	2	+1	-2
H ₂ O ₂	1	2	+1	-1
CaH ₂	1	-	-1	-
OF ₂	-	2	-	+2

b. $K_3[Cr(OH)_6]$, $Cr = +3$; $Cr_2O_7^{2-}$, $Cr = +6$; NH_4NO_3 , $N(NH_4^+) = -3$,
 $N(NO_3^-) = +5$; K_2O_4 , $O = -\frac{1}{2}$; KO_3 ; $O = -\frac{1}{3}$

2.8. Một vài phân lớp electron ngoài cùng của một số nguyên tử như sau:

A: $4d^5 5s^2$; X: $5s^2 5p^5$; Z: $4p^6 5s^2$.

Hỏi A, X, Z thuộc nhóm A, nhóm B nào, là kim loại hay phi kim, cation hay anion nào dễ được tạo thành nhất, số oxi hóa cao nhất và số oxi hóa thấp nhất có giá trị âm (nếu có)?

Đ.S. A: Nhóm VII B, là kim loại, số oxi hóa cao nhất +7.

X: nhóm VII A, là phi kim, số oxi hóa cao nhất +7, số oxi hóa thấp nhất -1. Anion dễ tạo thành nhất X^- .

Z: nhóm II A, là kim loại, số oxi hóa cao nhất +2, cation dễ tạo thành nhất Z^{2+} .

2.9. Ion X^{3+} có phân lớp electron ngoài cùng là $3d^1$:

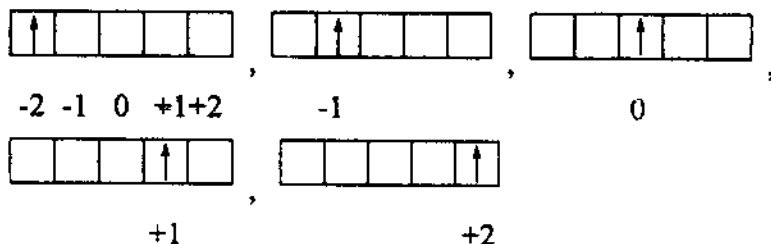
a. Viết cấu hình electron của nguyên tử X và ion X^{3+} .

b. Electron $3d^1$ có thể ứng với những giá trị nào của 4 số lượng tử?

Đ.S. a. X: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$

X^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$

b. Electron $3d^1$: $n = 3$, $l = 2$, m_s có thể $= +\frac{1}{2}$ hoặc $-\frac{1}{2}$, m có thể:



2.10. Xác định số thứ tự Z, chu kỳ, nhóm A, B của nguyên tố X mà nguyên tử của nó có 3 electron 3d. Viết công thức phân tử oxit của X trong đó X có số oxi hóa cao nhất. Viết cấu hình electron của nguyên tử Z có cùng số oxi hóa cao nhất giống X và cùng chu kỳ với X.

Đ.S. X: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$; chu kỳ 4, nhóm VB, X_2O_5 .

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

2.11. Hai nguyên tố A và X đều ở chu kỳ 4, đều tạo được oxit trong đó A và X đều có số oxi hóa lớn nhất bằng +7. Chỉ có X tạo được hợp chất khí với hidro. Viết cấu hình electron nguyên tử của A và X.

Đ.S. A: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

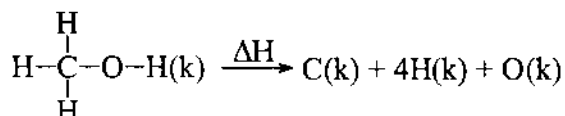
X: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$.

Chương 3

LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ

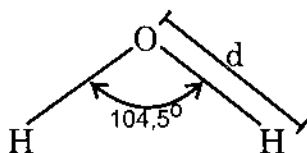
TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Năng lượng liên kết



$$\Delta H = 3E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-O}} + E_{\text{O-H}}$$

Độ dài liên kết và góc liên kết



Độ dài liên kết $d_{\text{O-H}} = 0,0957 \text{ nm}$.

Góc liên kết $\widehat{\text{HOH}} = 104,5^\circ$.

Độ bội liên kết (Bậc liên kết)

Theo phương pháp VB: Độ bội liên kết là số cặp electron chung liên kết trực tiếp hai nguyên tử với nhau trong phân tử.

Theo phương pháp MO: Độ bội liên kết giữa hai nguyên tử trong phân tử hai nguyên tử được tính bằng công thức:

$$p_{rs} = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

n – số electron trên MO liên kết, n^* – số electron trên MO^* .

Liên kết ion

Liên kết ion được tạo thành giữa một nguyên tố kim loại mạnh và một nguyên tố phi kim mạnh, khi đó nguyên tử của nguyên tố kim loại nhường hẳn electron cho nguyên tử của nguyên tố phi kim.

Bản chất của liên kết ion là lực tĩnh điện giữa các ion trái dấu.

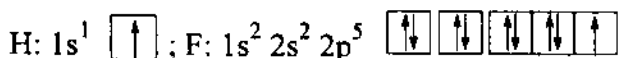
Liên kết ion không có hướng, không bão hòa và rất bền.

Liên kết cộng hóa trị – Phương pháp VB

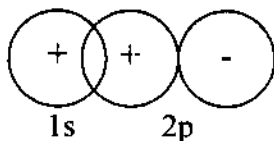
Nội dung của phương pháp VB gồm ba điểm:

- Mỗi liên kết cộng hóa trị được tạo thành bằng một cặp electron hóa trị chung giữa hai nguyên tử tham gia liên kết.
- Khi tạo liên kết xảy ra sự xen phủ các AO hóa trị của hai nguyên tử tham gia liên kết. Sự xen phủ càng lớn liên kết càng bền.
- Liên kết cộng hóa trị là liên kết có hướng. Hướng liên kết là hướng có độ xen phủ lớn nhất.

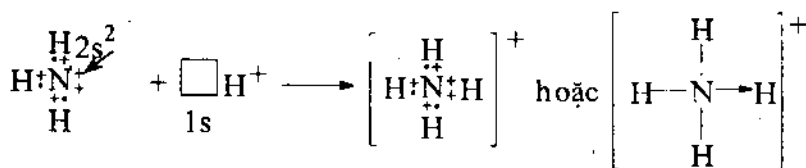
Ví dụ, xét sự tạo thành liên kết giữa H và F trong phân tử HF:



Mỗi nguyên tử góp một electron độc thân để tạo một cặp electron chung liên kết giữa hai nguyên tử. Hai electron này phải có giá trị số lượng tử m_s trái dấu nhau: $\text{H} : \ddot{\text{F}} :$. Ở đây xảy ra sự xen phủ giữa AO 1s của H và AO 2p của F. Hướng xen phủ lớn nhất như sau:

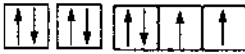


Cặp electron chung để tạo liên kết giữa hai nguyên tử có thể chỉ từ một nguyên tử. Ví dụ:



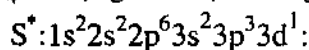
→ chỉ liên kết cho – nhận (liên kết do cặp electron chỉ từ một nguyên tử).

Trạng thái hóa trị của một nguyên tố

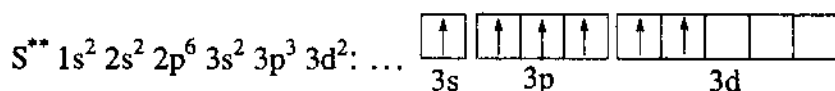
Không kể liên kết cho - nhận, để tạo liên kết, nguyên tử phải có electron độc thân. Ví dụ, oxi ($Z = 8$): $1s^2 2s^2 2p^4$  có hai electron độc thân, nên có thể tạo được hai liên kết cộng hóa trị.

S ($Z = 16$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  có hai electron độc thân, thể hiện cộng hóa trị hai trong H_2S .

S có thể tạo được các phân tử SF_4 , SF_6 , nghĩa là nó có cộng hóa trị 4 trong SF_4 và cộng hóa trị 6 trong SF_6 :



Một electron ở $3p^4$ chuyển ra $3d$ tạo thành 4 electron độc thân



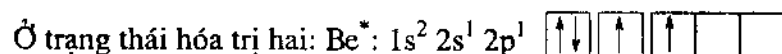
S^{**} có 6 electron độc thân.

Năng lượng dùng để tạo ra các trạng thái kích thích của lưu huỳnh S^* và S^{**} lấy trong phản ứng. Oxi không có các trạng thái hóa trị 4,6 giống S vì để có trạng thái kích thích cần năng lượng quá lớn.

Thuyết lai hóa

Ba nội dung của phương pháp VB nêu ở trên chưa đủ để giải thích tính bền của các liên kết và cấu trúc hình học của phân tử, nên phải bổ sung thuyết lai hóa.

Ví dụ, xét sự tạo thành liên kết trong phân tử BeH_2 : $Be(Z = 4): 1s^2 2s^2$.



Hai electron độc thân của Be liên kết với hai electron độc thân của hai nguyên tử hydro $H:B:H$. Hai liên kết này phải khác nhau về độ bền, vì hai electron của Be dùng để tạo liên kết có năng lượng khác nhau. Nhưng thực nghiệm cho thấy năng lượng của hai liên kết này bằng nhau. Mặt khác, ba nội dung của phương pháp VB nêu ở trên không khẳng định cấu trúc thẳng

của phân tử BeH_2 , vì sự xen phủ AO 2s của Be và AO 1s của H là như nhau theo mọi hướng.

Theo thuyết lai hóa, khi tạo liên kết trong BeH_2 , một AO 2s và một AO 2p của Be lai hóa với nhau tạo thành hai obitan lai hóa sp giống nhau nằm trên một đường thẳng và sự xen phủ lớn nhất với hai AO 1s của hai nguyên tử H xảy ra ở hai đầu hai obitan sp:



Vậy độ bền của hai liên kết Be – H phải bằng nhau và cấu trúc của phân tử BeH_2 là thẳng.

Các kiểu lai hóa sp, sp^2 , sp^3

- sp: Một AO ns lai hóa với một AO np tạo thành hai obitan lai hóa sp giống hệt nhau, nằm trên một đường thẳng tạo thành góc giữa hai obitan sp 180° . Hướng liên kết của các obitan sp là ở hai đầu obitan.

- sp^2 : Một AO ns lai hóa với hai AO np tạo thành ba obitan lai hóa sp^2 giống hệt nhau, hướng tới ba đỉnh của hình tam giác đều, tạo thành góc giữa các obitan lai hóa 120° . Hướng liên kết của các obitan sp^2 là ở ba đỉnh của tam giác.

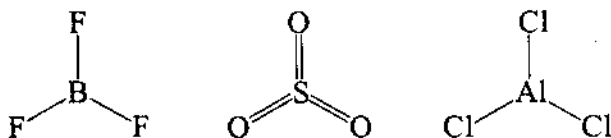
- sp^3 : Một AO ns lai hóa với ba AO np tạo thành bốn obitan lai hóa sp^3 giống hệt nhau, hướng tới bốn đỉnh của hình bốn mặt đều, tạo thành góc giữa các obitan lai hóa $109^\circ 28'$. Hướng liên kết của các obitan sp^3 là ở bốn đỉnh của hình bốn mặt.

Dự đoán kiểu lai hóa và cấu trúc của phân tử

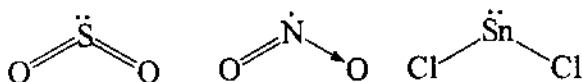
Xét phân tử có công thức tổng quát sau AB_xE_y , trong đó A là nguyên tử trung tâm, x là số nguyên tử liên kết trực tiếp với A, y là số cặp electron (đôi khi chỉ là một electron) hóa trị của A chưa tham gia liên kết.

- Nếu $x + y = 2$, các AO hóa trị của A có hai hóa sp, phân tử có cấu trúc thẳng. Ví dụ $\text{H} - \text{Be} - \text{H}$, $\text{O} = \text{C} = \text{O}$; $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$.

- Nếu $x + y = 3$, các AO hóa trị của A có lai hóa sp^2 . Khi $x = 3$, $y = 0$ thì phân tử có cấu trúc tam giác. Ví dụ:

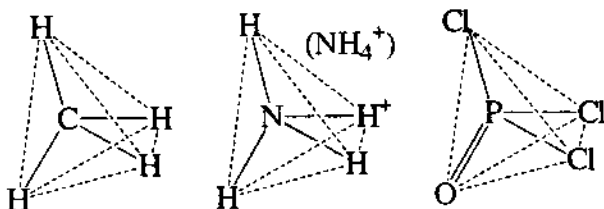


Khi $x = 2$, $y = 1$ thì phân tử có cấu trúc gấp khúc. Ví dụ:

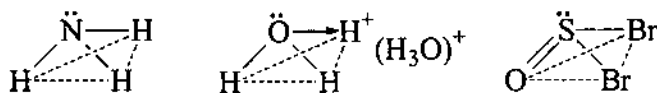


Khi $y > 0$ thì góc liên kết bị thu hẹp đôi chút so với góc các obitan lai hóa.

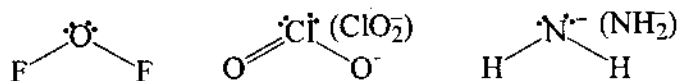
• Nếu $x + y = 4$, các AO hóa trị của A có lai hóa sp^3 . Khi $x = 4$, $y = 0$ thì phân tử có cấu trúc bốn mặt. Ví dụ:



Khi $x = 3$, $y = 1$, phân tử có cấu trúc tháp tam giác. Ví dụ:



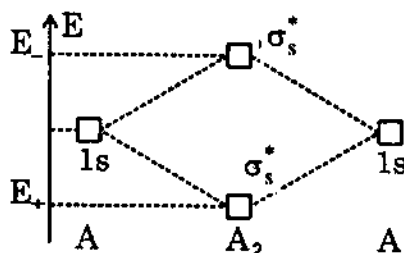
Khi $x = 2$, $y = 2$, phân tử có cấu trúc gấp khúc. Ví dụ:



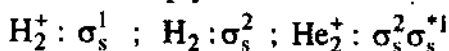
Phương pháp MO – LCAO

• Áp dụng cho các phân tử A_2 và ion $A^{n\pm}_2$ của chu kì 1. Các MO được tạo thành bằng tổ hợp AO 1s của nguyên tử thứ nhất (ψ_1) với AO 1s của nguyên tử thứ hai (ψ_2) tạo thành $MO\sigma_s$ (liên kết) có năng lượng thấp hơn (E_+) năng lượng các AO 1s và $MO\sigma_s^*$ (phản liên kết) có năng lượng cao hơn (E_-) năng lượng các AO 1s. Dãy năng lượng tăng dần các MO như sau: σ_s σ_s^* .

$$\phi_s = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2): \sigma_s^*, E_- \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2): \sigma_s, E_+ \end{cases}$$



Số electron điền vào các MO đúng bằng số electron trên các AO tham gia tổ hợp. Sự điền các electron tuân theo nguyên lý loại trừ Pauli (mỗi MO có tối đa 2 electron có spin ngược chiều nhau), điền vào MO có năng lượng từ thấp đến cao, tuân theo quy tắc Hund. Ví dụ:



Độ bội liên kết (bậc liên kết) giữa hai nguyên tử trong phân tử A_2 và ion $A_2^{n\pm}$ được tính bằng công thức đã đề cập ở đầu chương. Bậc liên kết theo phương pháp này có thể là số nguyên hay số thập phân (khác với phương pháp VB).

• Áp dụng cho phân tử A_2 , ion $A_2^{n\pm}$, phân tử AB của chu kì 2. Mỗi nguyên tử A hoặc B đều có 4 AO hóa trị $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$. Vậy có bốn tổ hợp tuyến tính:

$$C_1 \psi_{2s} + C_2 \psi_{2s} \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} - \psi_{2s}): \sigma_s^*, E_- \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} + \psi_{2s}): \sigma_s, E_+ \end{cases}$$

$$C_3 \psi_{2p_z} + C_4 \psi_{2p_z} \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2p_z} - \psi_{2p_z}): \sigma_z^*, E_- \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2p_z} + \psi_{2p_z}): \sigma_z, E_+ \end{cases}$$

$$C_5 \psi_{2p_x} + C_6 \psi_{2p_x} \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2p_x} - \psi_{2p_x}): \pi_x^*, E_- \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2p_x} + \psi_{2p_x}): \pi_x, E_+ \end{cases}$$

$$C_7\Psi_{2p_y} + C_8\Psi_{2p_y} \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2p_y} - \Psi_{2p_y}) : \pi_y^*, E_- \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2p_y} + \Psi_{2p_y}) : \pi_y, E_+ \end{cases}$$

Kết quả tạo thành 4MO liên kết và 4 MO phản liên kết.

Dãy năng lượng tăng dần các MO đối với các phân tử A_2 và ion $A_2^{n\pm}$, trong đó A là Li, Be, B, C và N như sau:

$$(KK) \sigma_s \sigma_s^* \pi_x = \pi_y \sigma_z \pi_x^* = \pi_y^* \sigma_z^*$$

Dãy này dùng được cho cả các phân tử AB và ion $AB_2^{n\pm}$, trong đó A và B là các nguyên tố của chu kỳ 2.

Đối với các phân tử A_2 và ion $A_2^{n\pm}$ với A là O, F, Ne ta có dãy năng lượng tăng dần các MO như sau:

$$(KK) \sigma_s \sigma_s^* \sigma_z \pi_x = \pi_y \pi_x^* = \pi_y^* \sigma_z^*$$

Phân tử không phân cực và phân tử phân cực

Phân tử không phân cực là phân tử mà trọng tâm điện tích dương và trọng tâm điện tích âm của phân tử trùng nhau. Đó là những phân tử có cấu trúc hoàn toàn đối xứng.

Phân tử phân cực là phân tử mà trọng tâm điện tích dương và trọng tâm điện tích âm của phân tử không trùng nhau. Đó là các phân tử có cấu trúc không đối xứng. Đại lượng đặc trưng cho độ phân cực của phân tử phân cực là momen lưỡng cực μ :

$$\mu = ql$$

q – giá trị tuyệt đối của trọng tâm điện tích dương hoặc âm (C),

l - độ dài lưỡng cực (m).

μ là đại lượng vectơ, có thể đo được bằng thực nghiệm hoặc xác định bằng tính toán (C.m).

Độ ion của liên kết

$$\% \text{ ion của liên kết} = \frac{\mu_{\text{tn}}}{\mu_{\text{lt}}} 100\%$$

μ_m – momen lưỡng cực của liên kết từ số liệu thực nghiệm.

μ_{lt} – momen lưỡng cực của liên kết tính được nếu giả thiết liên kết là 100% ion.

Tương tác Van der Waals

Tương tác Van der Waals là tương tác giữa các phân tử. Tương tác này càng lớn khi μ , khối lượng và kích thước của phân tử càng lớn.

Chất có tương tác Van der Waals càng lớn thì nó có nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và nhiệt bay hơi càng cao.

Liên kết hiđrô

Liên kết hiđrô thường biểu diễn bằng những dấu chấm:



A là nguyên tố có độ điện âm lớn ($A = F, O, N, \dots$), B là nguyên tố âm điện còn cặp electron chưa liên kết ($B = F, O, N, \text{halogen}, \dots$).

Chất có liên kết hiđrô làm tăng nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và nhiệt bay hơi so với chất cùng loại không có liên kết hiđrô.

BÀI TẬP

3.1. Hãy cho biết trong các phân tử sau, liên kết nào là liên kết ion, liên kết cộng hóa trị: $KF, HF, PCl_5, SO_2, CaCl_2, NH_4Cl$?

Đ.S. Liên kết ion $K - F, Ca - Cl, NH_4 - Cl$. Các liên kết còn lại là liên kết cộng hóa trị.

3.2. Theo phương pháp VB có thể tạo thành các phân tử sau không?

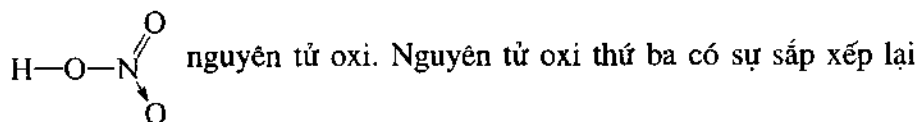
$ClF, ClF_3, BrF_7, BrF_5, BN$.

Đ.S. ClF, ClF_3, BrF_5, BrF_7 và BN tạo thành được vì Cl và Br đều có trạng thái hóa trị 1, 3, 5, 7, còn F có hóa trị 1, B và N đều có trạng thái hóa trị 3.

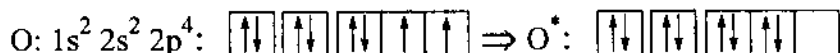
3.3. Trong phân tử HNO_3 có một liên kết cộng hóa trị được tạo thành bằng cách “cho – nhận”. Giải thích sự tạo thành liên kết đó.

Bài giải

N: $1s^2 2s^2 2p^3$: có 3 electron độc thân tạo ba liên kết với hai



các electron ở 2p do năng lượng của phản ứng cung cấp:

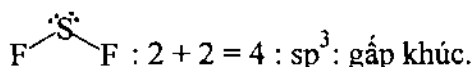
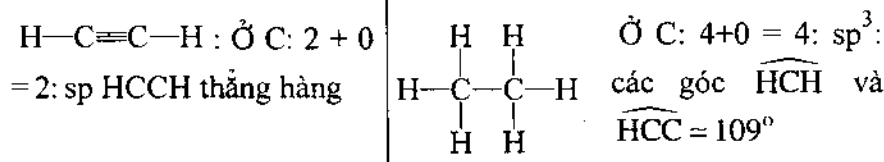
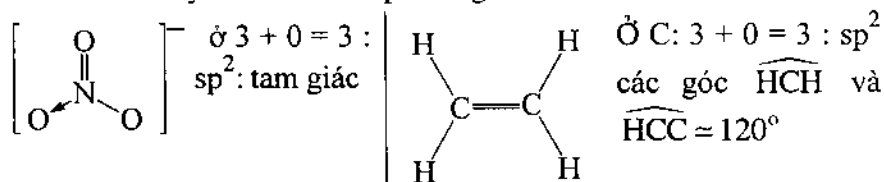


Oxi ở trạng thái kích thích có một ô trống để nhận cặp electron hóa trị của N ($2s^2$) chưa tham gia liên kết.

- 3.4.** Hãy cho biết các AO hóa trị của nguyên tử trung tâm trong các phân tử và ion sau có lai hóa gì và cấu trúc của chúng ra sao? CS_2 , NO_3^- , C_2H_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , SF_2 .

Bài giải

$S = C = S$: $x + y = 2 + 0 = 2$: sp : thẳng.



- 3.5.** Hãy viết những tổ hợp tuyến tính các AO để tạo thành các MO của các phân tử A_2 , AB của chu kì 2 và viết các dãy MO của chúng theo thứ tự năng lượng tăng dần.

Đ.S.

$$\phi_s = C_1 \Psi_s + C_2 \Psi_s \begin{cases} \nearrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_s - \Psi_s): \sigma_s^* \\ \searrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_s + \Psi_s): \sigma_s \end{cases}$$

$$\phi_z = C_3 \Psi_z + C_4 \Psi_z \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_z - \Psi_z): \sigma_z^* \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_z + \Psi_z): \sigma_z \end{cases}$$

$$\phi_x = C_5 \Psi_x + C_6 \Psi_x \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_x - \Psi_x): \pi_x^* \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_x + \Psi_x): \pi_x \end{cases}$$

$$\phi_y = C_7 \Psi_y + C_8 \Psi_y \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_y - \Psi_y): \pi_y^* \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_y + \Psi_y): \pi_y \end{cases}$$

A_2 ($A = \text{Li, Be, B, C, N}$) và AB : (KK) $\sigma_s \sigma_s^* \pi_x = \pi_y \sigma_z \pi_x^* = \pi_y^* \sigma_z^*$.

A_2 ($A = \text{O, F, Ne}$): (KK) $\sigma_s \sigma_s^* \sigma_z \pi_x = \pi_y \pi_x^* = \pi_y^* \sigma_z^*$.

3.6. Sử dụng phương pháp MO – LCAO giải thích tại sao không tồn tại phân tử Be_2 ?

Bài giải

Be ($Z = 4$): $1s^2 2s^2$, Be có 2 electron hóa trị ở $2s$:

Be_2 (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \Rightarrow p_{\text{rs}} = \frac{1}{2}(2-2) = 0$. Bậc liên kết bằng không, nghĩa là không tạo liên kết giữa hai nguyên tử.

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

a. Giải thích các số liệu thực nghiệm sau;

Cấu tử: O_2^{2-} O_2^- O_2 O_2^+

Độ dài liên kết, nm: 0,149 0,126 0,121 0,112

b. So sánh năng lượng liên kết giữa chúng.

c. Cấu tử nào có tính thuận từ hoặc nghịch từ.

Bài giải

O ($Z = 8$): $1s^2 2s^2 2p^4$. Vậy O có 6 electron hóa trị:

O_2 : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*1} = \pi_y^{*1}$: thuận từ vì có electron độc thân. $p_{rs} = \frac{1}{2}(8-4) = 2$.

O_2^{2-} : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*2} = \pi_y^{*2}$: nghịch từ vì không có electron độc thân. $p_{rs} = \frac{1}{2}(8-6) = 1$.

O_2^- : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*1} = \pi_y^{*1}$: thuận từ vì có electron độc thân. $p_{rs} = \frac{1}{2}(8-5) = 1,5$.

O_2^+ : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*1}$: thuận từ vì có electron độc thân. $p_{rs} = \frac{1}{2}(8-3) = 2,5$.

Bậc liên kết tăng theo thứ tự sau: $O_2^{2-} < O_2^- < O_2 < O_2^+$. Do đó: độ dài liên kết giảm, năng lượng liên kết tăng theo chiều trên.

3.8.a Liên kết trong phân tử CO là liên kết ba. Hãy giải thích theo cả hai phương pháp VB và MO.

b. Dựa vào phương pháp MO – LCAO so sánh năng lượng ion hóa I_1 giữa CO và oxi, giữa CO và cacbon.

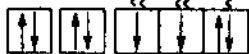
I_1 của CO là quá trình sau: $CO(k, cb) - e \rightarrow CO^+(k, cb)$

Bài giải

a. C ($Z=6$): $1s^2 2s^2 2p^2$



O ($Z=8$): $1s^2 2s^2 2p^4$



Theo phương pháp VB: hai liên kết giữa C và O được tạo thành bằng sự góp chung hai electron độc thân, liên kết thứ ba được tạo thành bằng cặp electron hóa trị 2p của oxi và AO hóa trị trống 2p của C (liên kết cho – nhận): $C \equiv O$

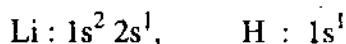
Theo phương pháp MO – LCAO:

(KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 = \pi_y^2 \sigma_z^2$; $p_{rs} = \frac{1}{2}(8-2) = 3$.

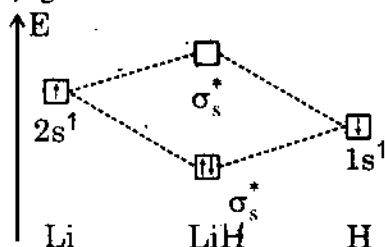
b. $I_1(\text{CO}) > I_1(\text{C})$ và $I_1(\text{CO}) > I_1(\text{O})$ vì electron bị ion hóa ở CO là electron trên MO liên kết σ_z có năng lượng thấp hơn năng lượng của các electron bị ion hóa của C và O (electron 2p).

3.9. Mô tả sự tạo thành phân tử LiH theo phương pháp MO – LCAO (tổ hợp tuyến tính, giản đồ năng lượng, cấu hình electron).

Bài giải



$\phi_s = C_1\psi_{2s} + C_2\psi_{1s}$ tạo ra hai MO: MO σ_s có năng lượng thấp hơn năng lượng các AO hóa trị 2s của Li và AO hóa trị 1s của H; MO thứ hai σ_s^* có năng lượng cao hơn so với các AO 2s và 1s của Li và H.



Cấu hình electron của LiH: σ_s^2 .

3.10. Những phân tử nào sau đây có μ lớn hơn không: NO, CS_2 , POCl_3 , OF_2 , AlCl_3 ?

Đ.S. NO, POCl_3 , OF_2 .

3.11. Tính độ dài liên kết H – Br trong phân tử HBr, biết rằng μ đo được là 0,82 D và độ ion của liên kết là 12%.

Bài giải $0,12 = \frac{0,82 \cdot 3,3 \cdot 10^{-30}}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot l} \Rightarrow l = 1,41 \cdot 10^{-10} \text{ m} \Rightarrow l = 0,141 \text{ nm}.$

3.12. So sánh nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi giữa các chất sau:

- Giữa CH_4 và CH_3F ;
- Giữa CH_3F và CH_3I ;
- Giữa CH_3COOH và HCOOCH_3 .

Đ.S. a. CH_3F ($\mu > 0$, khối lượng lớn) $> \text{CH}_4$;

b. CH_2I (khối lượng lớn) $> \text{CH}_3\text{F}$;

c. CH_3COOH (có liên kết hidro) $> \text{HCOOCH}_3$.

Chương 4

ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀO HÓA HỌC NHIỆT HÓA HỌC

TÓM TẮT LÝ THUYẾT

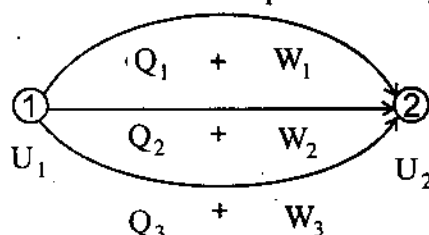
Nguyên lý thứ nhất

Tồn tại một hàm trạng thái U gọi là nội năng. Nội năng của một hệ là phần năng lượng ứng với sự vận động bên trong hệ. U là đại lượng khuếch độ. Đối với khí lí tưởng nội năng của hệ khảo sát chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Một hệ đóng ở trạng thái 1 với nội năng U_1 chuyển sang trạng thái 2 với nội năng U_2 , hệ trao đổi với môi trường lượng nhiệt Q và công W thì sự biến thiên nội năng ΔU của quá trình chuyển hóa này là:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W = \text{const}$$

ΔU không phụ thuộc vào cách thức của quá trình chuyển hóa:



$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_1 + W_1 = Q_2 + W_2 = Q_3 + W_3 = \text{const}$$

Dạng vi phân của nguyên lý thứ nhất:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Nếu công trao đổi chỉ là công thể tích:

$$dU = \delta Q - PdV$$

$$\Rightarrow \Delta U = Q - \int_1^2 PdV \quad (4.1)$$

Nhiệt đẳng tích

Nếu sự chuyển hóa của hệ ở thể tích không đổi ($dV = 0$) thì theo (4.1):

$$\Delta U = Q_v$$

Vậy Q_v là hàm trạng thái.

Nhiệt đẳng áp

Nếu sự chuyển hóa của hệ ở áp suất không đổi ($P = \text{const}$) thì theo (4.1):

$$\Delta U = Q_p - P(V_2 - V_1) = Q_p - PV_2 + PV_1$$

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

Đặt $H = U + PV$:

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

ΔH là entanpi của hệ trao đổi với môi trường. Nó là hàm trạng thái.

Nhiệt phản ứng đẳng áp (entanpi của phản ứng)

Entanpi của phản ứng ΔH (hay nhiệt phản ứng đẳng áp Q_p) là lượng nhiệt trao đổi với môi trường khi các chất phản ứng hoàn toàn với nhau theo đúng tỉ lệ hợp thức tạo thành các sản phẩm ở áp suất và nhiệt độ không đổi và không sinh công có ích.

Nhiệt phản ứng đẳng tích (nội năng của phản ứng)

Nhiệt phản ứng đẳng tích ΔU (hay Q_v) là lượng nhiệt trao đổi với môi trường khi các chất phản ứng hoàn toàn với nhau theo đúng tỉ lệ hợp thức tạo thành các sản phẩm ở thể tích và nhiệt độ không đổi và không sinh công có ích.

Phản ứng tỏa nhiệt và phản ứng thu nhiệt

- Phản ứng nhường năng lượng cho môi trường dưới dạng nhiệt là phản ứng tỏa nhiệt: $\Delta H < 0$ hay $\Delta U < 0$.
- Phản ứng nhận năng lượng của môi trường dưới dạng nhiệt là phản ứng thu nhiệt: $\Delta H > 0$ hay $\Delta U > 0$.

Quan hệ giữa ΔH và ΔU của một phản ứng

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

ΔH và ΔU được tính bằng jun, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $T = t^{\circ}\text{C} + 273$,

Δn = số mol khí ở vế sản phẩm – số mol khí ở vế các chất phản ứng.

Trạng thái chuẩn của một chất

- Đối với chất khí: là khí lí tưởng ở áp suất chuẩn 1 atm và nhiệt độ T.
- Đối với chất lỏng và chất rắn tinh thể: ở áp suất 1 atm và nhiệt độ T.

Điều kiện chuẩn của một phản ứng là điều kiện các chất phản ứng và các sản phẩm đều ở trạng thái chuẩn.

Entanpi tạo thành chuẩn của một chất

Entanpi tạo thành chuẩn của một chất ở nhiệt độ T ($\Delta H^0_{T,f}$) là entanpi của phản ứng tạo thành 1 mol chất đó ở nhiệt độ T và trạng thái chuẩn từ các đơn chất bền nhất cùng ở nhiệt độ T và trạng thái chuẩn.

Đối với đơn chất bền ở nhiệt độ T có $\Delta H^0_{T,f} = 0$.

Pha

Pha là tập hợp những phần đồng thể giống nhau của hệ và được giới hạn với những phần khác bằng những bề mặt phân chia.

Entanpi chuẩn chuyển pha

Entanpi chuẩn chuyển pha là lượng nhiệt trao đổi với môi trường khi một mol chất chuyển pha ở nhiệt độ không đổi và áp suất chuẩn 1 atm, được kí hiệu là $\Delta H^0_{T,cf}$.

Nếu sự chuyển pha là sự nóng chảy thì kí hiệu là $\Delta H^0_{T,nc}$, sự sôi - $\Delta H^0_{T,s}$.

Định luật Hess

ΔH hay ΔU của phản ứng hóa học, nếu không thực hiện một công nào khác ngoài công thể tích, chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu (trạng thái các chất phản ứng), và trạng thái cuối (trạng thái các sản phẩm phản ứng) không phụ thuộc vào các giai đoạn trung gian chuyển từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối.

Các hệ quả của định luật Hess

- ΔH (phản ứng thuận) = $-\Delta H_f$ (phản ứng nghịch)
- ΔH (phản ứng) = $\Sigma \Delta H_f$ (sản phẩm) - $\Sigma \Delta H_f$ (chất phản ứng)

Nhiệt dung mol đẳng áp C_p và nhiệt dung mol đẳng tích C_v

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \Rightarrow dH = C_p dT$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \Rightarrow dU = C_v dT$$

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

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Khi $T_1 = 298K$ và $P = 1 \text{ atm}$:

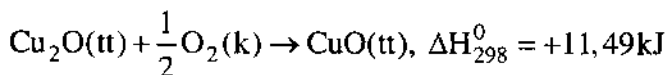
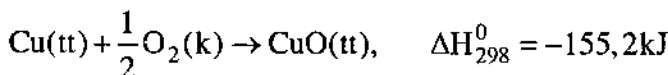
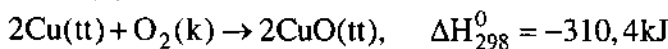
$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT$$

với $\Delta C_p^0 = \Sigma C_p^0$ (sản phẩm) - ΣC_p^0 (chất phản ứng)

Ta có các biểu thức tương tự cho nhiệt phản ứng đẳng tích.

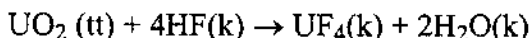
BÀI TẬP

4.1. Trong số các giá trị ΔH_{298}^0 của các phản ứng sau, giá trị nào là $\Delta H_{298,f}^0$ của CuO (tt) ?

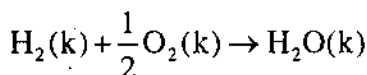
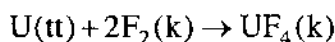
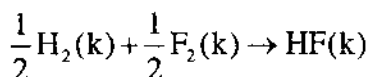
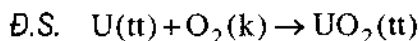


Đ.S. $\Delta H_{298,f}^0 (\text{Cu}_2\text{O, tt}) = -155,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

4.2. Cho biết phản ứng sau:



Hãy viết phương trình phản ứng tạo thành chuẩn của mỗi chất trong phản ứng trên.



4.3. Tính nhiệt độ của ngọn lửa cacbon cháy ở áp suất 1 atm trong hai trường hợp sau:

a. Trong oxi nguyên chất

b. Trong không khí (20% oxi và 80% nitơ theo thể tích).

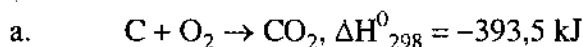
Nhiệt độ ban đầu 25^0C , oxi vừa đủ cho phản ứng,

$$\Delta H_{298,f}^0 = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

$$C_p^0(CO_2, k) = 26,8 + 42,3 \cdot 10^{-3} T (J.K^{-1}.mol^{-1})$$

$$C_p(N_2, k) = 27,1 + 6 \cdot 10^{-3} T (J.K^{-1}.mol^{-1})$$

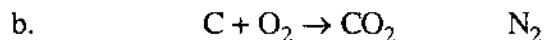
Bài giải



Lượng nhiệt tỏa ra của phản ứng được dùng để đốt nóng CO_2 tạo thành từ 25^0C đến nhiệt độ T:

$$393,5 \cdot 10^3 = \int_{298}^T C_p^0(CO_2) dT = \int_{298}^T (26,8 + 42,3 \cdot 10^{-3} T) dT$$

$$\Rightarrow T = 3779 \text{ K}$$



Sau phản ứng: $1 \text{ mol} \quad 4 \text{ mol}$

Lượng nhiệt của phản ứng bây giờ dùng để đốt nóng 1 mol CO_2 và 4 mol N_2 :

$$393,5 \cdot 10^3 = \int_{298}^T [C_p^0(CO_2) + 4C_p^0(N_2)] dT$$

$$= \int_{298}^T [(26,8 + 42,3 \cdot 10^{-3} T) + 4(27,1 + 6 \cdot 10^{-3} T)] dT$$

$$\Rightarrow T = 2124 \text{ K}$$

4.4. Tính công của sự biến đổi đẳng nhiệt thuận nghịch và bất thuận nghịch của 48 g oxi (được coi là khí lí tưởng) ở nhiệt độ 25°C khi:

a. Giãn nở từ 10 atm về 1 atm.

b. Nén từ 1 atm đến 10 atm.

So sánh các kết quả và rút ra kết luận.

Bài giải

$$\text{a. } W_{\text{tn}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$W_{\text{tn}} = \frac{48}{32} \cdot 8,314 \cdot 298 \ln \frac{10}{1} = -8557 \text{ J}$$

$$W_{\text{btm}} = -P_n (V_2 - V_1)$$

$$V_2 = \frac{nRT}{P_2} \quad \text{và} \quad V_1 = \frac{nRT}{P_1}$$

$$\Rightarrow W_{\text{btm}} = -nRT \left(\frac{P_n}{P_2} - \frac{P_n}{P_1} \right) = -1,5.8,314.298 \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{10} \right)$$

$$W_{\text{btm}} = -3345 \text{ J}$$

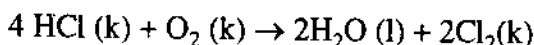
$$\text{b. } W'_{\text{tn}} = -1,5.8,314.298 \frac{1}{10} = 8557 \text{ J}$$

$$W'_{\text{btm}} = -1,5.8,314.298 \left(\frac{10}{10} - \frac{10}{1} \right) = 33447 \text{ J}$$

Kết luận: Trong sự biến đổi thuận nghịch công hệ sinh khi đi từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 bằng công hệ nhận từ trạng thái 2 về trạng thái 1, còn trong sự biến đổi bất thuận nghịch công hệ sinh nhỏ hơn công hệ nhận.

Trong sự biến đổi thuận nghịch công hệ sinh là max và lớn hơn so với sự biến đổi bất thuận nghịch.

4.5. Cho biết phản ứng sau:



a. Tính entanpi chuẩn của phản ứng ở 25°C , biết rằng entanpi tạo thành chuẩn của các chất như sau: $\Delta H_{298, \text{f}}^0 (\text{HCl, k}) = -92,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$\Delta H_{298, f}^0(\text{H}_2\text{O}, l) = -285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

b. Nếu H_2O tạo ra ở thể khí thì entanpi chuẩn của phản ứng ở 25°C sẽ bằng bao nhiêu? Biết rằng entanpi bay hơi của nước ở nhiệt độ này là 44 kJ.mol^{-1} .

c. Tính nhiệt phản ứng đẳng tích ở 25°C .

Bài giải

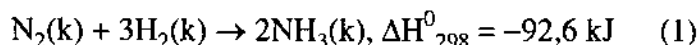
$$\text{a. } \Delta H_{298}^0 = 2(-285,8) - 4(-92,3) = -202,4 \text{ kJ}$$

$$\text{b. } \Delta H_{298, f}^0(\text{H}_2\text{O}, k) = -285,8 + 44 = -241,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

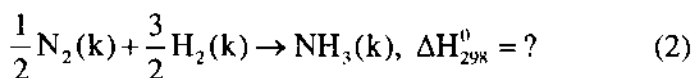
$$\text{Từ đó rút ra: } \Delta H_{298}^0 = 2(-241,8) - 4(-92,3) = -114,4 \text{ kJ}$$

$$\text{c. } \Delta U^0 = \Delta H^0 - \Delta nRT = -202,4.10^3 - (-3) . 8,314 . 298 = -194967 \text{ J.}$$

4.6. Cho biết phản ứng sau:



a. Tính ΔH_{298}^0 cho phản ứng sau:



b. $\Delta H_{298, f}^0$ của $\text{NH}_3(k)$ bằng bao nhiêu?

c. Thiết lập phương trình $\Delta H_T^0 = f(T)$ của phản ứng (2)

d. Tính ΔH_{298}^0 của phản ứng (2).

Số liệu nhiệt dung mol chuẩn đẳng áp ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) như sau:

$$C_p^0(\text{N}_2, k) = 27,1 + 6.10^{-3}T$$

$$C_p^0(\text{H}_2, k) = 29,1 + 2.10^{-3}T$$

$$C_p^0(\text{NH}_3, k) = 25,9 + 3,2.10^{-2}T$$

Bài giải

$$\text{a. } \Delta H_{298}^0 = \frac{1}{2}(-92,6) = -46,3 \text{ kJ}$$

$$\text{b. } \Delta H_{298, f}^0(\text{NH}_3, k) = -46,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{c. } \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT$$

$$\Delta C_p^0 = C_p^0(\text{NH}_3) - \left[\frac{1}{2} C_p^0(\text{N}_2) + \frac{3}{2} C_p^0(\text{H}_2) \right] =$$

$$= -31,3 + 2,6 \cdot 10^{-2} T \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1})$$

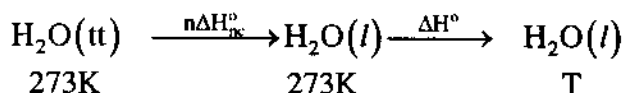
$$\Delta H_T^0 = -46,3 \cdot 10^3 + \int_{298}^T (-31,3 + 2,6 \cdot 10^{-2} T) dT$$

$$\Delta H_T^0 = -38127,052 + 1,3 \cdot 10^{-2} T^2 - 31,3 T \text{ (J)}$$

d. $\Delta H_{398}^0 = -48,5 \text{ kJ}.$

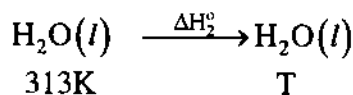
- 4.7. Cho 10,08 g nước đá ở 0°C vào 50,4 g nước lỏng ở 40°C . Tính nhiệt độ cuối của hỗn hợp, biết rằng entanpi chuẩn nóng chảy (ΔH_{nc}^0) của nước đá là $6004 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, nhiệt dung mol chuẩn đẳng áp (C_p^0) của nước lỏng là $75,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Hệ là cô lập.

Bài giải



$$\Delta H_1^0 = n\Delta H_{nc}^0 + \Delta H^0 = \frac{10,08}{18} 6004 + \int_{273}^T \left(\frac{10,08}{18} 75,3 \right) dT$$

$$\Delta H_1^0 = 42,17T - 8149,62 \text{ (J)}$$



$$\Delta H_2^0 = \int_{313}^T \left(\frac{50,4}{18} \cdot 75,3 \right) dT = 210,84T - 65992,92 \text{ (J)}$$

Vì hệ cô lập nên $\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 = 0$

$$\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 = 253,01T - 74142,54 = 0 \Rightarrow T = 293\text{K}.$$

- 4.8. Cho biết các số liệu sau:

$$C_{kc} \rightarrow C_{gr}, \Delta H_{298}^0 = -1,90 \text{ kJ}, \Delta G_{298}^0 = -2,87 \text{ kJ}$$

$$C_{gr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2(\text{k}), \Delta H_{298}^0 = -393,5 \text{ kJ}$$

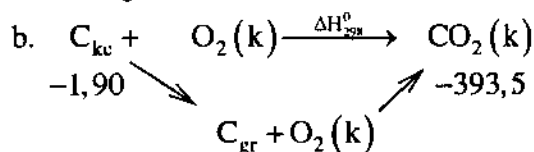
- a. Giải thích tại sao trạng thái chuẩn của cacbon là C_{gr} (cacbon graphit), không phải là C_{kc} (cacbon kim cương).

- b. Tính ΔH_{298}^0 của phản ứng sau:

$C_{kc} + O_2(k) \rightarrow CO_2(k)$
 ΔH_{298}^0 của phản ứng này có phải là $\Delta H_{298,f}^0$ của $CO_2(k)$ không? Tại sao?

Bài giải

a. Vì C_{gr} bền hơn C_{kc} về phương diện nhiệt động (ΔG_{298}^0 của phản ứng $C_{kc} \rightarrow C_{gr}$ là số âm).



Theo định luật Hess ta có:

$$\Delta H_{298}^0 = -1,90 - 393,5 = -395,4 \text{ kJ}$$

-395,4 kJ không phải là entanpi sinh chuẩn của $CO_2(k)$, vì đơn chất C_{kc} không phải là đơn chất bền nhất của cacbon.

4.9. Tính năng lượng mạng lưới của $FeO(tt)$ dựa vào các số liệu sau:

Entanpi nguyên tử hóa của $Fe(tt)$ là 404 kJ.mol^{-1} ;

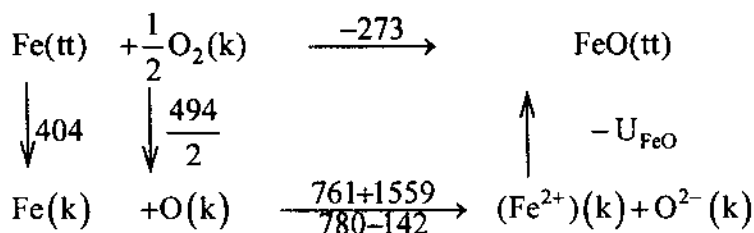
Năng lượng ion hóa thứ nhất và thứ hai của Fe là 761 và 1559 kJ.mol^{-1} ;

Năng lượng liên kết trong phân tử O_2 là 494 kJ.mol^{-1} .

Năng lượng gắn kết electron thứ nhất và thứ hai của oxi là -142 và 780 kJ.mol^{-1} ;

Entanpi tạo thành của $FeO(tt)$ là -273 kJ.mol^{-1} .

Bài giải



Theo định luật Hess ta có:

$$-273 = 404 + \frac{494}{2} + 761 + 1559 + 780 - 142 - U_{FeO}$$

$$\Rightarrow U_{FeO} = 3882 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Chương 5

ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ HAI CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀO HÓA HỌC CHIỀU VÀ GIỚI HẠN TỰ DIỄN BIẾN CỦA CÁC QUÁ TRÌNH

TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Nguyên lý thứ hai

Nguyên lý thứ hai gắn liền với hàm trạng thái entropi S . Entropi là đại lượng khuếch độ. Biểu thức của nguyên lý thứ hai có dạng:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (5.1)$$

dS – sự biến thiên entropi của hệ khi hệ biến đổi ở nhiệt độ T ,

δQ – lượng nhiệt trao đổi giữa hệ và môi trường,

dấu = ứng với quá trình biến đổi thuận nghịch,

dấu > ứng với quá trình biến đổi bất thuận nghịch.

Vì S là hàm trạng thái nên khi hệ chuyển từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 theo (5.1) ta có:

$$S_2 - S_1 = \Delta S_{\text{tn}} = \Delta S_{\text{btm}} = \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{tn}}}{T}$$

$$\text{Tất nhiên } \Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{btm}}}{T}$$

Sự biến thiên entropi trong hệ cô lập

Đối với hệ cô lập $\delta Q = 0$ nên theo (5.1):

- $dS = 0$: nếu quá trình biến đổi là thuận nghịch entropi không đổi.
- $dS > 0$: nếu quá trình biến đổi là bất thuận nghịch (quá trình tự xảy ra) entropi tăng và tăng đến khi đạt giá trị cực đại hệ sẽ ở trạng thái cân bằng.

Sự biến thiên entropi khi chuyển pha của chất nguyên chất

- Khi chất nguyên chất đang chuyển pha ở $P = \text{const}$ thì $T = \text{const}$, nên theo (5.1):

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_m}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

- Sự biến thiên entropi của quá trình giãn nở đẳng nhiệt n mol khí lí tưởng từ V_1 đến V_2 :

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

- Sự biến thiên entropi của n mol chất nguyên chất theo nhiệt độ ở $P = \text{const}$:

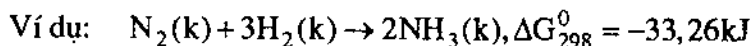
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC_p \frac{dT}{T}$$

Sự biến thiên entropi của phản ứng hóa học

$$\Delta S = \Sigma S (\text{sản phẩm}) - \Sigma S (\text{chất phản ứng}).$$

Thế đẳng áp tạo thành chuẩn của một chất

Thế đẳng áp tạo thành chuẩn của một chất ở nhiệt độ T ($\Delta G_{T,f}^0$) là thế đẳng áp của phản ứng tạo thành 1 mol chất đó ở nhiệt độ T và $P = 1 \text{ atm}$ từ các đơn chất bền nhất cũng ở nhiệt độ T và 1 atm.



$$\Rightarrow \Delta G_{298,f}^0 (NH_3, k) = \frac{1}{2}(-33,26) = -16,63 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Đối với các đơn chất bền ở nhiệt độ T có $\Delta G_{T,f}^0 = 0$.

Thế đẳng áp của phản ứng hóa học

- ΔG (phản ứng thuận) = $-\Delta G$ (phản ứng nghịch).

- $\Delta G = \Sigma \Delta G$ các quá trình trung gian có cùng trạng thái đầu và cuối.
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Ta có các công thức tương tự cho thể đẳng tích, khi thay ΔG bằng ΔF và ΔH bằng ΔU .

Chiều phản ứng và cân bằng

Chiều phản ứng là chiều có $\Delta G < 0$ và khi đạt tới trạng thái cân bằng có $\Delta G = 0$.

Chiều phản ứng ở điều kiện chuẩn là chiều có $\Delta G^0 < 0$.

Sự phụ thuộc của ΔG vào nhiệt độ

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} : \text{Phương trình Gibbs - Helmholtz}$$

Thông thường ta biết ΔG_{298}^0 nên sau khi lấy tích phân ta có:

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} - \frac{\Delta G_{298}^0}{298} = \int_{298}^T -\frac{\Delta H_T^0}{T^2} dT$$

Ảnh hưởng của áp suất đến thể đẳng áp

$$G_{T,P_2} = G_{T,P_1} + RT \ln \frac{P_2}{P_1} : \text{Công thức dùng cho 1 mol khí lý tưởng}$$

Khi $P_1 = 1 \text{ atm}$ (điều kiện chuẩn) thì $G_{T,P_1} = G_T^0$:

$$G_T = G_T^0 + RT \ln P \text{ (đơn vị của } P \text{ ở đây là atm).}$$

Hóa thế

$$\text{Hóa thế của một cấu tử: } \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$\text{Đối với một hệ: } dG = VdP - SdT + \Sigma \mu_i dn_i$$

Ở P và $T = \text{const}$, chiều phản ứng là chiều có $dG < 0$, nghĩa là:

$$\Sigma \mu_i dn_i < 0$$

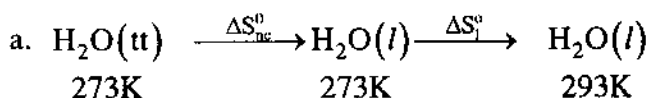
và khi đạt tới trạng thái cân bằng: $\Sigma \mu_i dn_i = 0$.

BÀI TẬP

- 5.1. Trộn 10,08 g nước đá ở 0°C với 50,4g nước lỏng ở 40°C . Tính ΔS^0 của quá trình khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng, biết rằng ΔH_{nc}^0 của nước đá là $6004 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ và C_p^0 của nước lỏng là $75,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Hệ là cô lập.

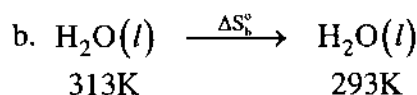
Bài giải

Theo số liệu tính được ở bài tập 4.7 thì nhiệt độ khi hệ ở trạng thái cân bằng là 293K.



$$\Delta S_a^0 = \Delta S_{\text{nc}}^0 + \Delta S_1^0 = \frac{10,08}{18} \cdot \frac{6004}{273} + \int_{273}^{293} \frac{10,08}{18} \cdot 75,3 \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_a^0 = 12,32 + 0,56 \cdot 75,3 \ln \frac{293}{273} = 12,32 + 2,98 = 15,30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$



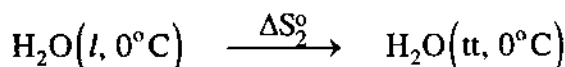
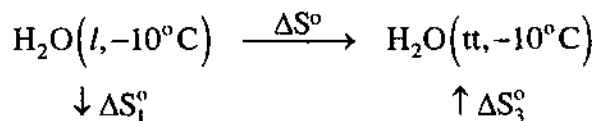
$$\Delta S_b^0 = \int_{313}^{293} \frac{50,4}{18} \cdot 75,3 \frac{dT}{T} = 2,8 \cdot 75,3 \ln \frac{293}{313} = -13,92 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S^0 = \Delta S_a^0 + \Delta S_b^0 = 1,38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

- 5.2. Tính ΔS^0 của quá trình đóng băng 1 mol nước quá lạnh ở -10°C , biết rằng sự kết tinh của nước lỏng ở 0°C có $\Delta H_{\text{kt}}^0 = -6004 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_p^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_p^0(\text{H}_2\text{O}, \text{tt}) = 37,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Bài giải

Sự đóng băng của nước quá lạnh là quá trình bất thuận nghịch. Nhưng quá trình có thể được thực hiện thuận nghịch qua ba giai đoạn:



$$\Delta S^0 = \Delta S_1^0 + \Delta S_2^0 + \Delta S_3^0 =$$

$$= \int_{263}^{273} C_p^0(\text{H}_2\text{O}, l) \frac{dT}{T} + \frac{-6004}{273} + \int_{273}^{263} C_p(\text{H}_2\text{O}, tt) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S^0 = 2,81 - 21,99 - 1,41 = -20,6 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

- 5.3. Tính ΔS^0 và ΔG^0 của quá trình trộn lẫn 4 mol N_2 và 1 mol O_2 ở nhiệt độ 298 K và 1 atm. Các khí được coi là lí tưởng và trong hệ không xảy ra phản ứng.

Bài giải

$$\Delta S^0 = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\text{N}_2}^0 = 4,8,314 \ln \frac{5}{4} = 7,42 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{O}_2}^0 = 1,8,314 \ln \frac{5}{1} = 13,38 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S^0 = \Delta S_{\text{N}_2}^0 + \Delta S_{\text{O}_2}^0 = 20,80 \text{ J.K}^{-1}$$

Sự trộn lẫn các khí lí tưởng là đẳng nhiệt nên $\Delta H^0 = 0$. Từ đó:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 0 - 298.20,80 = -6198 \text{ J}$$

Có thể tính ΔG^0 bằng công thức sau:

$$G_{P_2}^0 = G_{P_1}^0 + nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

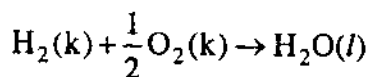
$$\Rightarrow \Delta G^0 = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Delta G_{\text{N}_2}^0 = 4,8,314.298 \ln \frac{4}{5} = -2211,4 \text{ J}$$

$$\Delta G_{\text{O}_2}^0 = 1,8,314.298 \ln \frac{1}{5} = -3987,5 \text{ J}$$

$$\Delta G^0 = \Delta G_{\text{N}_2}^0 + \Delta G_{\text{O}_2}^0 = -6199 \text{ J}.$$

- 5.4. Cho biết phản ứng sau:



Xác định entropi chuẩn của phản ứng ở 25°C và ở 80°C dựa vào các số liệu dưới đây (tính bằng J.K⁻¹.mol⁻¹):

Chất	O ₂ (k)	H ₂ (k)	H ₂ O(l)
S ₂₉₈ ⁰	205,0	130,6	69,9
C _p ⁰	30,0 + 4,2.10 ⁻³ T	27,3 + 3,2.10 ⁻³ T	75,3

Bài giải

a. $\Delta S^0 = \Sigma S^0 (\text{sản phẩm}) - \Sigma S^0 (\text{chất phản ứng})$

$$\Delta S_{298}^0 = 69,9 - (130,6 + 0,5 \cdot 205,0) = -163,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

b. $\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 \frac{dT}{T}$

$$\Delta C_p^0(T) = 75,3 - \left[(27,3 + 3,2 \cdot 10^{-3}T) + (30,0 + 4,2 \cdot 10^{-3}T)0,5 \right]$$

$$\Delta C_p^0(T) = 33 - 5,3 \cdot 10^{-3}T \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S_{353}^0 = -163,2 + \int_{298}^{353} \frac{33 - 5,3 \cdot 10^{-3}T}{T} dT$$

$$\Delta S_{353}^0 = -157,9 \text{ J.K}^{-1}$$

5.5. Entanpi bay hơi của nước ở 373 K và 1atm là 40,66 kJ.mol⁻¹.

Tính ΔU , ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 và ΔF^0 của sự bay hơi 36 g nước ở 373 K và 1 atm.

Bài giải

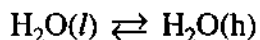
$$\Delta H_{373}^0 = 40,66 \cdot \frac{36}{18} = 81,32 \text{ kJ}.$$

$$\Delta U^0 = \Delta H^0 - \Delta nRT = 81,32 \cdot 10^3 - 2,8 \cdot 8,314 \cdot 373 = 75118 \text{ J}.$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0}{T} = \frac{81,32 \cdot 10^3}{373} = 218,0161 = 218 \text{ J.K}^{-1}$$

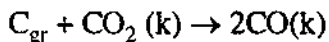
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 81,32 \cdot 10^3 - 373 \cdot 218,0161 = 0$$

$$\Delta G_{373}^0 = 0 \text{ vì sự sôi của nước ở áp suất không đổi là quá trình cân bằng:}$$



$$\Delta F^0 = \Delta U^0 - T\Delta S^0 = 75118 - 373.218 = -6196 \text{ J}$$

5.6. Có phản ứng sau:



Và các số liệu dưới đây ở 298 K:

Chất	C_{gr}	$\text{CO}_2(\text{k})$	$\text{CO}(\text{k})$
$\Delta H_f^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-	-393,5	-110,5
$S^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	5,69	213,6	197,9
$C_p^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	8,53	37,13	29,15

- Tính ΔG_{298}^0 của phản ứng.
- Ở điều kiện chuẩn và 298 K phản ứng có xảy ra không? Tính nhiệt độ ở đó phản ứng bắt đầu xảy ra.
- Thiết lập phương trình $\Delta H_T^0 = f(T)$.
- Thiết lập phương trình $\Delta G_T^0 = f(T)$.

Bài giải

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

$$\Delta H_{298}^0 = -110,5.2 - (-393,5) = 172,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{298}^0 = 197,9.2 - (5,69 + 213,6) = 176,51 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298}^0 = 172,5.10^3 - 298.176,51 = 119900,02 \text{ J} = 119,9 \text{ kJ}.$$

- b. $\Delta G_{298}^0 > 0$: không xảy ra. Phản ứng xảy ra khi:

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

$$\Rightarrow T > \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{172500}{176,51} = 977 \text{ K}.$$

c. $\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT$

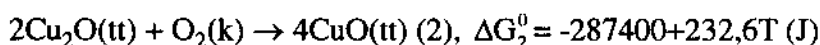
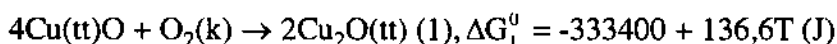
$$\Delta C_p^0 = 29,15.2 - (8,53 + 37,13) = 12,64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_T^0 = 172,5 \cdot 10^3 + \int_{298}^T 12,64 dT = 172500 + 12,64 (T - 298)$$

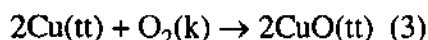
$$\Delta H_T^0 = 168733,28 + 12,64T \text{ (J)}$$

$$\begin{aligned} \text{d. } \frac{\Delta G_T^0}{T} - \frac{\Delta G_{298}^0}{298} &= \int_{298}^T -\frac{\Delta H_T^0}{T^2} dT = \int_{298}^T \frac{-168733,28 - 12,64T}{T^2} dT \\ &= \int_{298}^T \left(-168733,28 T^{-2} - 12,64 T^{-1} \right) dT \\ &= -494,21 + 162733,28 T^{-1} - 12,64 \ln T \\ &\Rightarrow \Delta G_T^0 = 162733,28 - 91,86T - 12,64T \ln T \text{ (J)}. \end{aligned}$$

5.7. Cho biết các phản ứng sau:



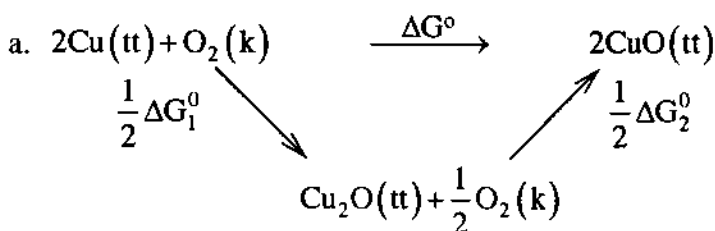
a. Thiết lập phương trình $\Delta G^0 = f(T)$ đối với phản ứng sau:



b. ΔH^0 , ΔS^0 của phản ứng (3) bằng bao nhiêu? Tính ΔG^0 của phản ứng (3) ở 298 K.

c. Phản ứng (3) là thu nhiệt hay tỏa nhiệt? Giải thích dấu của giá trị ΔS^0 thu được của phản ứng (3).

Bài giải



$$\Delta G^0 = \frac{1}{2} (\Delta G_1^0 + \Delta G_2^0) = -310400 + 184,6T \text{ (J)}$$

$$\text{b. } \Delta H^0 = -310400 \text{ J}, \Delta S^0 = -184,6 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -255389,2 \text{ J.}$$

c. $\Delta H^0 < 0$: phản ứng tỏa nhiệt; $\Delta S^0 < 0$ vì số mol khí ở vế một là một, ở vế hai không có nên $\Delta n = 0 - 1 = -1 < 0$.

Chương 6

CÂN BẰNG HÓA HỌC

TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Cân bằng hóa học

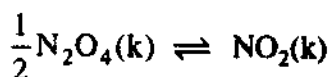
Cân bằng hóa học là trạng thái của phản ứng thuận nghịch khi tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch hoặc khi phản ứng có $\Delta G = 0$.

Các hằng số cân bằng K_p , K_c , K_n và K_x . Biểu thức Guldberg và Waage

Hằng số cân bằng đều ứng với phương trình hóa học cụ thể. Ví dụ:



$$K_p = \left(\frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)_{\text{cb}} ; K_c = \left(\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \right)_{\text{cb}} ; K_n = \left(\frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)_{\text{cb}} ; K_x = \left(\frac{\chi_{\text{NO}_2}^2}{\chi_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)_{\text{cb}}$$



$$K'_p = \left(\frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}^{1/2}} \right)_{\text{cb}} ; K'_c = \left(\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]^{1/2}} \right)_{\text{cb}} ; K'_n = \left(\frac{n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}^{1/2}} \right)_{\text{cb}} ; K'_x = \left(\frac{\chi_{\text{NO}_2}}{\chi_{\text{N}_2\text{O}_4}^{1/2}} \right)_{\text{cb}}$$

Ở đây $P(\text{atm})$, $[i]$ (mol.l^{-1}), n (số mol), χ (nồng độ mol phần) đều lấy ở trạng thái cân bằng.

Ở cùng một nhiệt độ: $K = (K')^2$

Các biểu thức tính K ở trên là các biểu thức Guldberg và Waage (các biểu thức của định luật tác dụng khối lượng).

Giữa các hằng số K của một phản ứng xác định ở cùng điều kiện có mối liên hệ như sau:

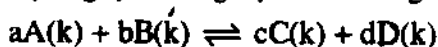
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_n \left(\frac{P}{\sum n_i} \right)_{cb}^{\Delta n} = K_x (P)_{cb}^{\Delta n}$$

Ở đây $R = 0,082 \text{ l.atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, T – nhiệt độ K, P – áp suất (atm) của hệ phản ứng khi cân bằng, Δn = số mol khí về 2 – số mol khí về 1 của phản ứng, $\sum n$: số mol khí của hệ phản ứng khi cân bằng.

K_p và K_c của phản ứng xác định chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, K_n – phụ thuộc vào nhiệt độ, vào P và $\sum n$ ở trạng thái cân bằng, K_x – phụ thuộc vào nhiệt độ và P ở trạng thái cân bằng.

Phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff

Xét một phản ứng thuận nghịch trong hệ khí lí tưởng:



Phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff cho phản ứng này là:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (6.1)$$

P_A , P_B , P_C và P_D - áp suất (atm) riêng phần của các khí A, B, C và D lúc tính ΔG ; $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔG và ΔG^0 (J) của phản ứng.

Khi phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng ($\Delta G = 0$) ta có:

$$\left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{cb} = K_p$$

và (6.1) trở thành:

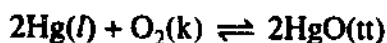
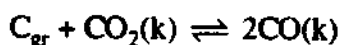
$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (6.2)$$

Kết hợp (6.1) và (6.2) ta có:

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{Q_p}{K_p} \quad (6.3)$$

Hằng số cân bằng trong hệ dị thể

Xét các cân bằng sau:



$$K_p = \left(\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \right)_{cb} ; K_c = \left(\frac{[CO]^2}{[CO_2]} \right)_{cb} ; K_n = \left(\frac{n_{CO_2}^2}{n_{CO}} \right)_{cb} ; K_x = \left(\frac{\chi_{CO}^2}{\chi_{CO_2}} \right)_{cb}$$

$$K_p = \left(\frac{1}{P_{O_2}} \right)_{cb} ; K_c = \left(\frac{1}{[O_2]} \right)_{cb} ; K_n = \left(\frac{1}{n_{O_2}} \right)_{cb} ; K_x = \left(\frac{1}{\chi_{O_2}} \right)_{cb} .$$

Các chất rắn, chất lỏng tinh khiết (không hòa lẫn với các chất trong phản ứng) đều không có mặt trong các biểu thức tính K với điều kiện là các chất đó phải có mặt trong cân bằng.

Quy tắc pha Gibbs

Bậc tự do v của hệ cân bằng là số những thông số trạng thái cường độ xác định trạng thái cân bằng của hệ.

$$v = c - q - f + 2$$

c – số cấu tử trong hệ, q – số phương trình liên hệ nồng độ các cấu tử, f – số pha trong hệ, 2 – hai thông số nhiệt độ và áp suất xác định trạng thái cân bằng của hệ.

Phương trình đẳng áp Van't Hoff. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến trạng thái cân bằng

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_{p^0} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \quad (6.4)$$

(6.4) là phương trình đẳng áp Van't Hoff.

- Nếu $\Delta H^0 > 0$, khi nhiệt độ tăng, K_p sẽ tăng: cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận.
- Nếu $\Delta H^0 < 0$, khi nhiệt độ tăng, K_p sẽ giảm: cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch.

Trong khoảng hẹp của nhiệt độ, nếu coi $\Delta H^0 = \text{const}$ thì (6.4) trở thành:

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta H^0(\text{J}), R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}, T = 273 + t^{\circ}\text{C}$$

Ảnh hưởng của áp suất đến cân bằng

$$K_p = K_x (P)_{cb}^{\Delta n}$$

K_p của phản ứng xác định chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nên:

Khi P_{cb} tăng có hai trường hợp xảy ra:

- Nếu $\Delta n > 0$, K_x giảm: cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch.
- Nếu $\Delta n < 0$, K_x tăng: cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận.

Nếu $\Delta n = 0$, $K_p = K_x$: cân bằng không chuyển dịch.

Ảnh hưởng của nồng độ

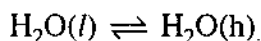
K_c của phản ứng xác định chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nên khi tăng hoặc giảm đẳng nhiệt nồng độ một chất nào đó có mặt trong biểu thức hằng số cân bằng K_c , thì cân bằng sẽ chuyển dịch sang phía làm giảm hoặc tăng chất đó để giữ cho K_c không đổi. Sự thêm hoặc bớt lượng chất rắn hay lỏng nguyên chất không làm cân bằng chuyển dịch.

Nguyên lí Le Chateliê

Một hệ đang ở trạng thái cân bằng khi chịu một tác động từ bên ngoài như biến đổi nhiệt độ, áp suất, nồng độ sẽ chuyển dịch cân bằng theo chiều làm giảm tác động bên ngoài đó.

BÀI TẬP

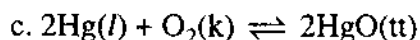
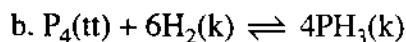
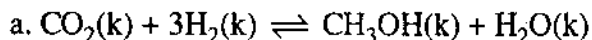
6.1. Tính bậc tự do cho hệ cân bằng vật lí sau. Yếu tố nào ảnh hưởng đến cân bằng đó?

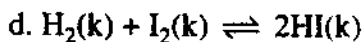


Bài giải

$\nu = 1 - 0 - 2 + 2 = 1$: Ở nhiệt độ xác định, áp suất hơi nước là xác định, hoặc áp suất hơi nước phụ thuộc vào nhiệt độ.

6.2. Tính bậc tự do cho các cân bằng sau:





Đối với mỗi cân bằng hãy xác định bậc tự do cho ba trường hợp dưới đây và giải thích các giá trị tìm được. Bình phản ứng lúc đầu chứa:

- Tất cả các cấu tử theo các tỉ lệ bất kì;
- Chỉ các chất phản ứng và theo các tỉ lệ bất kì;
- Chỉ các chất phản ứng và theo tỉ lệ hợp thức.

Bài giải

- a. • $v = 4 - 1 - 1 + 2 = 4$: nhiệt độ, áp suất, các tỉ lệ số mol CO_2 : H_2 và CH_3OH : H_2O ảnh hưởng đến cân bằng này.
- $v = 4 - 2 - 1 + 2 = 3$: $q = 2$ vì có thêm một phương trình liên hệ các nồng độ $[\text{CH}_3\text{OH}] = [\text{H}_2\text{O}]$. Nhiệt độ, áp suất và tỉ lệ $[\text{CO}_2]$: $[\text{H}_2]$ ảnh hưởng đến cân bằng.
- $v = 4 - 3 - 1 + 2 = 2$: $q = 3$ vì có thêm hai phương trình liên hệ các nồng độ $[\text{CH}_3\text{OH}] = [\text{H}_2\text{O}]$ và $3[\text{CO}_2] = [\text{H}_2]$. Nhiệt độ và áp suất ảnh hưởng đến cân bằng.
- b. • $v = 3 - 1 - 2 + 2 = 2$: nhiệt độ, áp suất ảnh hưởng đến cân bằng.
- v ở hai trường hợp sau đều bằng 2 giống trường hợp đầu vì không có thêm phương trình liên hệ các nồng độ nào.
- c. $v = 3 - 1 - 3 + 2 = 1$ đúng cho cả ba trường hợp, vì cả ba trường hợp đều chỉ có một phương trình liên hệ các nồng độ là biểu thức hằng số cân bằng K .
- d. • $v = 3 - 1 - 1 + 1 = 2$: nhiệt độ và tỉ lệ số mol H_2 : I_2 ảnh hưởng đến cân bằng. Áp suất không ảnh hưởng vì $\Delta n = 0$.
- Trường hợp thứ hai giống trường hợp thứ nhất, vì không có thêm phương trình nào liên hệ các nồng độ.
- $v = 3 - 2 - 1 + 1 = 1$: $q = 2$ vì có thêm phương trình $[\text{H}_2] = [\text{I}_2]$. Nhiệt độ ảnh hưởng đến cân bằng này.
- 6.3. Trộn 0,292 mol $\text{H}_2(\text{k})$, 0,292 mol $\text{I}_2(\text{k})$ và 3,96 mol $\text{HI}(\text{k})$ vào một bình dung tích 2 lít ở 430°C xảy ra phản ứng sau:
- $$\text{H}_2(\text{k}) + \text{I}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{k}), K_c = 54,3 \text{ ở } 430^\circ\text{C}$$
- a. Hỏi chiều của phản ứng này?
- b. Tính nồng độ các khí lúc đạt tới trạng thái cân bằng.

Bài giải

a. Từ phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff:

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{Q}{K}$$

Nếu $Q > K \Rightarrow \Delta G > 0$: phản ứng đi theo chiều nghịch.

Nếu $Q = K \Rightarrow \Delta G = 0$: phản ứng ở trạng thái cân bằng.

Nếu $Q < K \Rightarrow \Delta G < 0$: phản ứng đi theo chiều thuận.

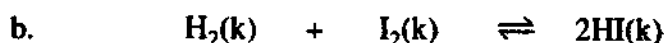
$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$[H_2] = [I_2] = 0,292 : 2 = 0,146 \text{ mol.l}^{-1},$$

$$[HI] = 3,96 : 2 = 1,98 \text{ mol.l}^{-1}.$$

$$Q_c = \frac{(1,98)^2}{(0,146)(0,146)} = 183,9$$

$Q_c > K_c$: phản ứng đi theo chiều nghịch



nđbđ: $0,146 \quad 0,146 \quad 1,98$

nđcb: $0,146+x \quad 0,146+x \quad \leftarrow \quad 1,98 - 2x$

$$54,3 = \frac{(1,98 - 2x)^2}{(0,146 + x)^2} \Rightarrow 7,37 = \frac{1,98 - 2x}{0,146 + x}$$

$$\Rightarrow x = 0,096 \Rightarrow [H_2] = [I_2] = 0,146 + x = 0,242 \text{ M}$$

$$[HI] = 1,79 \text{ M.}$$

6.4. Cho biết cân bằng sau:



Tính hằng số cân bằng K_p và K_c của phản ứng ở nhiệt độ 298 K dựa vào các số liệu dưới đây ở 298 K:

Chất	HCl(k)	O ₂ (k)	H ₂ O(k)	Cl ₂ (k)
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-92,3	-	-241,8	-
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	187	205,0	188,7	223,0

Bài giải

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_p$$

$$\Delta H_{298}^0 = -241,8.2 - (-92,3.4) = -114,4 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{298}^0 = (188,7.2 + 223,0.2) - (187,4 + 205,0) = -29,6 \text{ J.K}^{-1}$$

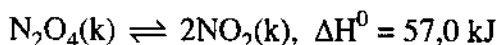
$$\Delta G_{298}^0 = -114,4.10^3 - 298(-29,6) = -105579,2 \text{ J}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{105579,2}{8,314.298} = 42,6 \Rightarrow K_p = 3,2.10^{18}$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}. \text{ Ở đây } \Delta n = 4 - 5 = -1$$

$$K_c = 3,2.10^{18}(0,082.298) = 3,0.10^{21}.$$

6.5. Có hệ cân bằng sau:



- Tính K_p của phản ứng ở 300K, biết rằng K_p ở 320K là 0,674 và ΔH^0 là không đổi trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu.
- Xác định ΔS^0 của phản ứng, coi ΔS^0 là hằng số trong khoảng 300 K đến 320 K.

Bài giải

$$\text{a. } \ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{0,674}{K_p(T_1)} = \frac{57,0.10^3}{8,314} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{320} \right) \Rightarrow K_p(T_1) = 0,162$$

$$\text{b. } \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \Rightarrow \Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T};$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

$$\Rightarrow \Delta S^0 = \frac{\Delta H^0}{T} + R \ln K_p;$$

$$\Delta S^0 = \frac{57,0.10^3}{300} + 8,314 \ln 0,162 = 175 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\text{hoặc } \Delta S^0 = \frac{57,0.10^3}{320} + 8,314 \ln 0,674 = 175 \text{ J.K}^{-1}$$

6.6. Sự phân li PCl_5 xảy ra theo phương trình sau:



a. Tính bậc tự do của hệ cân bằng cho các trường hợp sau:

- Tất cả các chất theo tỉ lệ bất kì.
- Ban đầu chỉ có PCl_5
- Cố định nhiệt độ của cân bằng.
- Cố định áp suất cân bằng.
- Cố định cả nhiệt độ và áp suất của cân bằng.

Mỗi trường hợp cho biết ý nghĩa của giá trị tìm được.

b. Cho một lượng PCl_5 vào một bình kín ở 190°C . Xác định áp suất riêng phần của từng chất ở trạng thái cân bằng, biết rằng ở nhiệt độ 190°C hằng số $K_p = 0,240$ và áp suất lúc cân bằng của hệ là 1 atm.

Bài giải

- a. • $v = c - q - f + 2 = 3 - 1 - 1 + 2 = 3$: nhiệt độ, áp suất, tỉ lệ số mol PCl_3 ; Cl_2 ảnh hưởng đến cân bằng.
- $v = 3 - 2 - 1 + 2 = 2$: $q = 2$ vì khi PCl_5 phân hủy cho ta $[\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2]$, nghĩa là thêm một phương trình liên hệ các nồng độ. Áp suất và nhiệt độ ảnh hưởng đến cân bằng.
- $v = 3 - 1 - 1 + 1 = 2$: áp suất và tỉ lệ số mol PCl_3 ; Cl_2 ảnh hưởng đến cân bằng.
- $v = 2$ tương tự như khi cố định nhiệt độ: T và tỉ lệ PCl_3 ; Cl_2 ảnh hưởng đến cân bằng.
- $v = 3 - 1 - 1 + 0 = 1$: chỉ có tỉ lệ số mol PCl_3 ; Cl_2 ảnh hưởng đến cân bằng.

b. Gọi P là áp suất tổng cộng khi cân bằng $P = 1\text{atm}$:

$P = p(\text{PCl}_5) + p(\text{PCl}_3) + p(\text{Cl}_2)$. Vì $p(\text{PCl}_3) = p(\text{Cl}_2)$ nên:

$$P = p(\text{PCl}_5) + 2p(\text{PCl}_3) \Rightarrow p(\text{PCl}_5) = P - 2p(\text{PCl}_3)$$

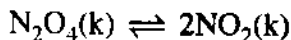
Từ đó:

$$K_p = \frac{p(\text{PCl}_3).p(\text{Cl}_2)}{p(\text{PCl}_5)} = \frac{p^2(\text{PCl}_3)}{p(\text{PCl}_5)} = \frac{p^2(\text{PCl}_3)}{P - 2p(\text{PCl}_3)}$$

$$\Rightarrow p^2(\text{PCl}_3) + 2K_p \cdot p(\text{PCl}_3) - K_p = 0$$

$$\Rightarrow p(\text{PCl}_3) = 0,306 \text{ atm} = p(\text{Cl}_2) \text{ và } p(\text{PCl}_5) = 0,388 \text{ atm.}$$

6.7. Cân bằng sau được thiết lập ở 27°C xuất phát từ N_2O_4 :



- Tính hằng số cân bằng K_p ở 27°C , biết rằng ở nhiệt độ này có 20% N_2O_4 phân li ra NO_2 và áp suất của hệ khí cân bằng là 1 atm.
- Nếu áp suất lúc cân bằng là 0,1 atm thì độ phân li α của N_2O_4 là bao nhiêu? So sánh kết quả với câu a xem có phù hợp với nguyên lí Le Chatelier không? Giải thích.
- Cho 0,75 mol N_2O_4 vào bình chân không dung tích 20 lít ở 27°C . Tính độ phân li của α' của N_2O_4 .

Bài giải

- Giả thiết lúc đầu có 1 mol N_2O_4 :



$$\text{Số mol ban đầu:} \quad 1 \quad 0$$

$$\text{Số mol lúc cân bằng: } 1 - 0,2 \quad 0,2, 2$$

$$\Rightarrow \Sigma n = 1 - 0,2 + 0,4 = 1,2 \text{ mol}$$

$$K_p = K_n \left(\frac{P}{\Sigma n} \right)^{\Delta n} \Rightarrow K_p = \frac{(0,4)^2}{0,8} \left(\frac{1}{1,2} \right)^1 = 0,17$$

- $\text{N}_2\text{O}_4(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{k})$

$$\text{Số mol lúc cân bằng: } 1 - \alpha \quad \alpha \quad \Rightarrow \Sigma n = 1 + \alpha$$

$$0,17 = \frac{(2\alpha)^2}{1 - \alpha} \left(\frac{0,1}{1 + \alpha} \right) = \frac{0,4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \Rightarrow \alpha = 0,55$$

Vậy khi áp suất cân bằng giảm, độ phân li α tăng phù hợp với nguyên lí Le Chatelier, vì $\Delta n > 0$ cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận.

- $\text{N}_2\text{O}_4(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{k})$

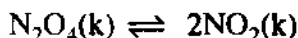
$$\text{Số mol lúc cân bằng: } 0,75 - x \quad 2x \quad \Rightarrow \Sigma n = 0,75 + x$$

$$0,17 = \frac{(2x)^2}{0,75 - x} \left(\frac{P}{0,75 + x} \right) \text{ với } P = \frac{(0,75 + x)0,082 \cdot 300}{20}$$

$$0,17 = \frac{(2x)^2}{0,75-x} \left(\frac{0,082.300}{20} \right) = \frac{4,92x^2}{0,75-x} \Rightarrow x = 0,1447 \text{ mol}$$

$$\alpha' = \frac{0,1447}{0,75} = 0,19$$

6.8. Phản ứng sau được thực hiện ở nhiệt độ không đổi và áp suất không đổi xuất phát từ N_2O_4 :



- Thiết lập biểu thức liên hệ giữa độ phân li α của N_2O_4 và tỉ khối d của hỗn hợp khí lúc cân bằng so với không khí ($M_{kk} = 29g$).
- Thiết lập biểu thức $K_p = f(\alpha, P)$ với P là áp suất của hệ phản ứng khi cân bằng.
- Ở nhiệt độ 333 K, d = 2,08. Tính α , K_p và ΔG^0 của phản ứng ở 333K, biết rằng áp suất P của hệ lúc cân bằng là 1atm.

Bài giải



Số mol khí cân bằng: $1 - \alpha \quad 2\alpha \Rightarrow \Sigma n = 1 + \alpha$

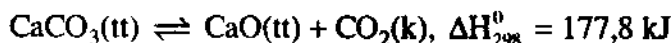
$$d = \frac{(1-\alpha)M_{N_2O_4} + 2\alpha M_{NO_2}}{29(1+\alpha)} = \frac{M_{N_2O_4}}{29(1+\alpha)} = \frac{92}{29(1+\alpha)}$$

$$b. \quad K_p = K_n \left(\frac{P}{\Sigma n} \right) = \frac{(2\alpha)^2}{1-\alpha} \left(\frac{P}{1+\alpha} \right) = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P$$

$$c. \quad 2,08 = \frac{92}{29(1+\alpha)} \Rightarrow \alpha = 0,525; \quad K_p = \frac{4(0,525)^2}{1-0,525^2} = 1,522$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -8,314.333 \ln 1,522 = -1163 \text{ J.}$$

6.9. $CaCO_3$ bị nhiệt phân theo phản ứng sau:



- Để thu được CaO với hiệu suất cao, cần đồng thời những điều kiện gì? Giải thích.
- Thiết lập phương trình $\Delta H_T^0 = f(T)$ cho phản ứng dựa vào các số liệu nhiệt dung mol chuẩn đẳng áp $C_p^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})$ sau:

Chất	$\text{CaCO}_3(\text{tt})$	$\text{CaO}(\text{tt})$	$\text{CO}_2(\text{k})$
C_p^0	81,85	42,8	37,13

- c. Cho CaCO_3 vào bình chân không ở 1170K. Tính ΔS^0 của phản ứng ở nhiệt độ này, biết rằng áp suất CO_2 lúc cân bằng ở 1170 K là 1 atm.
- d. Khi cân bằng ta cho thêm vào hệ một lượng nhỏ CaCO_3 và giữ cho nhiệt độ không đổi, cân bằng có chuyển dịch không? Tại sao?

Bài giải

- a. Cần nhiệt độ cao vì $\Delta H > 0$ và giảm nồng độ CO_2 xuống bằng cách để hở bình phản ứng cho khí CO_2 bay ra khỏi phạm vi phản ứng.

$$b. \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT$$

$$\Delta C_p^0 = 42,8 + 37,13 - 81,85 = -1,92 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta H_T^0 = 177,8 \cdot 10^3 + \int_{298}^T -1,92 dT = 177800 - 1,92(T - 298)$$

$$\Delta H_T^0 = 178372,16 - 1,92T \text{ (J)}$$

$$c. K_p = P_{\text{CO}_2} = 1 \Rightarrow \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_p = 0$$

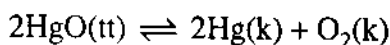
$$\Rightarrow \Delta H^0 = T\Delta S^0 \Rightarrow \Delta S^0 = \frac{\Delta H^0}{T} \Rightarrow \frac{178372,16 - 1,92 \cdot 1170}{1170}$$

$$\Delta S^0 = 150,5 \text{ J.K}^{-1}.$$

- d. Không chuyển dịch vì trong biểu thức hằng số cân bằng không có mặt CaCO_3 , sự cho thêm một lượng nhỏ CaCO_3 không làm biến đổi P_{CO_2} :

Theo quy tắc pha $v = 3 - 1 - 3 + 2 = 1$, nghĩa là chỉ có một yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng này là nhiệt độ hoặc P_{CO_2} . Sự cho thêm CaCO_3 vào như đề bài đã cho là không ảnh hưởng gì đến P_{CO_2} .

- 6.10. Trong bình chân không kín dung tích 500cm^3 chứa m gam $\text{HgO}(\text{tt})$. Đun nóng bình đến 500°C xảy ra phản ứng sau:



Lúc cân bằng áp suất trong bình là 4 atm:

- a. Tính K_p và ΔG^0 của phản ứng ở 500°C .

- b. Tính thế đẳng áp tạo thành chuẩn ΔG_f^0 của $\text{HgO}(\text{tt})$ ở 500°C .
- c. Tính lượng nhỏ nhất m_0 gam của HgO cần cho thí nghiệm này.
- Cho biết $\text{Hg} = 200,6$; $\text{O} = 16$.

Bài giải

- a. Khi cân bằng $P_{\text{Hg}} = 2P_{\text{O}_2} \Rightarrow 3P_{\text{O}_2} = 4\text{atm} \Rightarrow P_{\text{O}_2} = \frac{4}{3}\text{atm}$ và

$$P_{\text{Hg}} = \frac{4}{3} \cdot 2 = \frac{8}{3}\text{atm} \cdot K_p = \left(\frac{8}{3}\right)^2 \left(\frac{4}{3}\right) = 9,48$$

$$\Delta G_{773}^0 = -8,314.773 \ln 9,48 = -14455 \text{ J}.$$

- b. Phản ứng nghịch là phản ứng tạo thành 2 mol $\text{HgO}(\text{tt})$ từ các đơn chất bền ở 500°C , do đó $\Delta G_{773,\text{f}}^0(\text{HgO}, \text{tt}) = -\frac{1}{2}\Delta G_{773}^0$ của phản ứng:

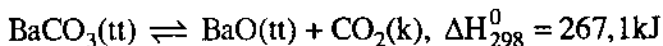
$$\Delta G_{773,\text{f}}^0(\text{HgO}, \text{tt}) = \frac{1}{2}(14455) = 7227,5 \text{ J.mol}^{-1}$$

- c. Để có áp suất trong bình là 4 atm thì $P_{\text{Hg}} = \frac{8}{3}\text{atm}$. Theo phản ứng, số mol Hg tạo thành bằng số mol HgO bị phân hủy, tức là bằng số mol tối thiểu mà HgO phải có trong thí nghiệm:

$$n_{\text{Hg}} = n_{\text{HgO}} \text{ bị phân hủy } \frac{8}{3} \cdot \frac{0,5}{0,082.773} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

$$m_0(\text{HgO}) = 2,1 \cdot 10^{-2} \cdot 216,6 = 4,55 \text{ g}.$$

- 6.11.** Sự phân hủy nhiệt của BaCO_3 xảy ra theo phản ứng sau:



- a. Tính áp suất của CO_2 lúc cân bằng ở 25°C .
- b. Thiết lập các phương trình $\Delta H_T^0 = f(T)$ và $\ln K_p = f(T)$. Tính áp suất và nồng độ của CO_2 lúc cân bằng ở 500°C . So sánh với kết quả ở câu a xem có phù hợp với nguyên lí Lơ Satơliê không? Giải thích.
- c. Một hỗn hợp $\text{BaCO}_3(\text{tt})$ và $\text{BaO}(\text{tt})$ để trong không khí chứa CO_2 với áp suất của CO_2 là $3,33 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$. Tính ΔG_{298} của phản ứng trên và suy ra chiều phản ứng trong điều kiện này.

Để tính toán sử dụng các số liệu dưới đây:

Chất	BaCO ₃ (tt)	BaO(tt)	CO ₂ (k)
S ₂₉₈ ⁰ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	112,1	70,3	213,6
C _p ⁰ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	85,35	47,23	37,13

Bài giải

$$a. \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_p = -RT \ln P_{CO_2}, \text{ vì } K_p = P_{CO_2}$$

$$\Delta S_{298}^0 = 70,3 + 213,6 - 112,1 = 171,8 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298}^0 = 267,1 \cdot 10^3 - 298 \cdot 171,8 = 215903,6 \text{ J}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{-215903,6}{8,314 \cdot 298} = -87,14 \Rightarrow K_p = 1,43 \cdot 10^{-38} \text{ ở } 298K$$

$$\Rightarrow P_{CO_2} = 1,43 \cdot 10^{-38} \text{ atm.}$$

$$b. \Delta C_p^0 = 47,23 + 37,13 - 85,35 = -0,99 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta H_T^0 = 267,1 \cdot 10^3 + \int_{298}^T -0,99 dT = 267395,02 - 0,99T \text{ (J)}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_{p''} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \Rightarrow \int_{298}^T d \ln K_p = \frac{1}{R} \int_{298}^T \frac{\Delta H_T^0}{T^2} dT$$

$$\Rightarrow \ln \frac{K_p(T)}{K_p(298)} = \frac{1}{8,314} \int_{298}^T \frac{267395,02 - 0,99T}{T^2} dT$$

Với $K_p = 1,43 \cdot 10^{-38}$ ta có:

$$\ln K_p = 21,46 - 32162,02T^{-1} - 0,119 \ln T$$

$$T = 773K \text{ có } \ln K_p(773) = -20,938$$

$$\Rightarrow K_p(773) = 8,07 \cdot 10^{-10} \Rightarrow P_{CO_2} = 8,07 \cdot 10^{-10} \text{ atm}$$

$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n} = 8,07 \cdot 10^{-10} (0,082 \cdot 773)^{-1} = 1,27 \cdot 10^{-11}$$

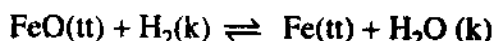
$$K_c = [CO_2] = 1,27 \cdot 10^{-11} \Rightarrow [CO_2] = 1,27 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

So sánh ta thấy $P_{CO_2}(773K) > P_{CO_2}(298K)$, nghĩa là nhiệt độ tăng cân bằng chuyển dịch tạo ra thêm CO₂ phù hợp với nguyên lí Le Chatelier, vì phản ứng là thu nhiệt ($\Delta H > 0$).

$$c. \Delta G_T = RT \ln \frac{Q_p}{K_p} \Rightarrow \Delta G_{298} = 8,314.298 \frac{3,33.10^{-4}}{1,43.10^{-38}}$$

$\Rightarrow \Delta G_{298} = 196\,058 \text{ J} > 0$: phản ứng đi theo chiều nghịch.

6.12. Ở nhiệt độ cao H_2 khử sắt (II) oxit theo phản ứng sau:

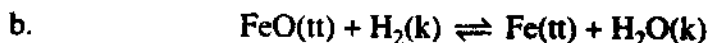


- Tính bậc tự do của hệ cân bằng trên. Từ số liệu thu được hãy cho biết yếu tố nào ảnh hưởng đến cân bằng?
- Cho 1 mol FeO phản ứng với 1 mol H_2 ở nhiệt độ 1000 K. Hãy tính % FeO đã phản ứng khi hệ ở trạng thái cân bằng, biết rằng ở nhiệt độ này $K = 0,52$.
- Nếu dùng 1 mol FeO và 2,63 mol H_2 thì khi cân bằng ở 1000 K có bao nhiêu % FeO đã phản ứng. So sánh với kết quả ở câu b xem có phù hợp với nguyên lí Le Chatelier? Giải thích.
- Tính ΔH^0 và ΔS^0 của phản ứng dựa vào các số liệu sau:

Chất	FeO(tt)	$\text{H}_2(k)$	Fe(tt)	$\text{H}_2\text{O}(k)$
$\Delta H_{298}^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-266,4	-	-	-241,8
$C_p^0 (\text{JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	48,1	28,83	25,23	33,56

Bài giải

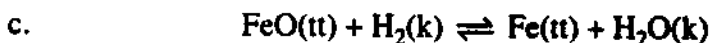
- $v = 4 - 1 - 3 + 1 = 1$. Nhiệt độ ảnh hưởng đến cân bằng này.



Số mol ở cân bằng: $1 - x$ x

Phản ứng có $\Delta n = 1 - 1 = 0$, nên $K_p = K_n$:

$$0,52 = \frac{x}{1-x} \Rightarrow x = 0,342 \Rightarrow 34,2\% \text{ FeO đã phản ứng.}$$



Số mol khi cân bằng: $2,63 - y$ y

$$0,52 = \frac{y}{1-y} \Rightarrow y = 0,90 \Rightarrow 90\% \text{ FeO đã phản ứng.}$$

Vậy khi tăng lượng H_2 vào hệ, cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận làm tăng lượng FeO phản ứng, phù hợp với nguyên lí Lơ Satơliê.

$$d. \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT\ln K_p$$

$$\Delta H_{298}^0 = -241,8 - (-266,4) = 24,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta C_p^0 = 25,23 + 33,56 - (48,1 + 28,83) = -18,14 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta H_{1000}^0 = 24,6 \cdot 10^3 + \int_{298}^{1000} -18,14 dT = 24600 - 18,14 (1000 - 298)$$

$$\Delta H_{1000}^0 = 11865,72 \text{ J}$$

$$\Delta G_{1000}^0 = -8,314 \cdot 1000 \ln 0,52 = 5436,74 \text{ J}$$

$$\Delta S_{1000}^0 = \frac{11865,72 - 5436,74}{1000} = 6,43 \text{ J.K}^{-1}$$

Chương 7

DUNG DỊCH

TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Dung dịch lí tưởng

Dung dịch lí tưởng là dung dịch mà hóa thế của nó tuân theo định luật tương tự như đối với khí lí tưởng.

Chúng ta coi dung dịch loãng là dung dịch lí tưởng.

Áp suất hơi bão hòa của chất lỏng

Áp suất hơi bão hòa của chất lỏng ở nhiệt độ T là áp suất tạo ra bởi hơi của nó trên mặt thoáng khi giữa chất lỏng và hơi đó nằm cân bằng với nhau ở nhiệt độ T .

Áp suất hơi bão hòa của dung dịch lỏng chứa chất hòa tan không bay hơi

Áp suất hơi bão hòa của dung dịch lỏng chứa chất hòa tan không bay hơi P luôn luôn nhỏ hơn áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất P_0 ở cùng nhiệt độ. Công thức Raoult áp dụng cho chất tan không bay hơi, không điện li:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

n_1 – số mol chất hòa tan, n_2 – số mol dung môi; $\Delta P = P_0 - P$ - độ giảm áp suất hơi của dung dịch so với dung môi.

Nhiệt độ sôi của chất lỏng

Nhiệt độ sôi của chất lỏng là nhiệt độ ở đó áp suất hơi bão hòa của nó bằng áp suất bên ngoài trên mặt chất lỏng.

Ở nhiệt độ sôi có cân bằng giữa lỏng và hơi: $L \rightleftharpoons H$

Nhiệt độ sôi của chất lỏng nguyên chất

Bậc tự do của hệ cân bằng $L \rightleftharpoons H$ đối với chất nguyên chất là:

$$v = 1 - 0 - 2 + 2 = 1$$

$v = 1$, nghĩa là nhiệt độ sôi của chất lỏng nguyên chất chỉ phụ thuộc vào áp suất bên ngoài. Vậy trong quá trình sôi nhiệt độ sôi của chất lỏng nguyên chất không đổi nếu áp suất bên ngoài không đổi.

Cân bằng $L \rightleftharpoons H$ có thể tồn tại ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sôi, khi đó $v = 1$ có nghĩa là ở nhiệt độ xác định áp suất hơi bão hòa của chất lỏng là xác định.

Nhiệt độ sôi của dung dịch chứa chất hòa tan không bay hơi

- Nhiệt độ sôi của dung dịch chứa chất tan không bay hơi cao hơn nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất, vì ở cùng nhiệt độ áp suất hơi của dung dịch chứa chất tan không bay hơi nhỏ hơn áp suất hơi của dung môi nguyên chất.

- Nhiệt độ sôi của dung dịch chứa chất tan không bay hơi không phải là hằng số, khác với dung môi nguyên chất. Khi dung dịch loãng sôi, hơi dung môi bay ra khỏi dung dịch làm cho nồng độ dung dịch tăng dần, dẫn đến áp suất hơi của dung dịch giảm dần, do đó nhiệt độ sôi của dung dịch phải tăng dần. Khi đạt đến dung dịch bão hòa thì nhiệt độ sôi không đổi nữa, vì khi đó hơi dung môi bay ra làm cho chất hòa tan kết tinh lại và nồng độ dung dịch sẽ không biến đổi.

Bậc tự do của hệ cân bằng $L \rightleftharpoons H$ này là:

- + Khi dung dịch loãng sôi: $v = 2 - 0 - 2 + 2 = 2$, nghĩa là nhiệt độ sôi của dung dịch chất tan không bay hơi phụ thuộc vào áp suất bên ngoài và nồng độ dung dịch.

- + Khi đạt dung dịch bão hòa, xuất hiện pha thứ ba là chất rắn kết tinh lại. Từ đó: $v = 2 - 0 - 3 + 2 = 1$. Lúc này nhiệt độ sôi chỉ phụ thuộc vào áp suất bên ngoài.

- Công thức Raoult áp dụng cho nhiệt độ sôi của dung dịch chất tan không bay hơi, không điện li:

$$\Delta t_s = k_s \mathcal{C} = k_s \frac{m}{M}$$

$\Delta t_s = t_s(\text{dd}) - t_s(\text{dm})$ - độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch;

$t_s(\text{dd})$ - nhiệt độ bắt đầu sôi của dung dịch;

$t_s(\text{dm})$ - nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất;

$\mathcal{C}$ - nồng độ molan: số mol chất tan trong 1000g dung môi;

m - số gam chất tan trong 1000g dung môi;

M - khối lượng mol chất tan;

K_s - hằng số nghiệm sôi, k_s chỉ phụ thuộc vào bản chất của dung môi.

Nhiệt độ đông đặc của chất lỏng

Nhiệt độ đông đặc của chất lỏng là nhiệt độ ở đó tồn tại cân bằng giữa lỏng và rắn (tinh thể):



Nhiệt độ đông đặc của chất lỏng nguyên chất

Đối với chất lỏng nguyên chất bậc tự do của hệ cân bằng $L \rightleftharpoons R(tt)$ là:

$$v = 1 - 0 - 2 + 2 = 1$$

$v = 1$, nghĩa là nhiệt độ đông đặc của chất lỏng nguyên chất chỉ phụ thuộc vào áp suất bên ngoài. Trong quá trình đông đặc nhiệt độ đông đặc không biến đổi, nếu áp suất bên ngoài không biến đổi.

Nhiệt độ đông đặc của dung dịch

Bậc tự do của hệ cân bằng $L \rightleftharpoons R (tt)$ đối với dung dịch của chất hòa tan nào đó là:

$$v = 2 - 0 - 2 + 2 = 2$$

$v = 2$, nghĩa là nhiệt độ đông đặc của dung dịch ngoài phụ thuộc vào áp suất bên ngoài, còn phụ thuộc vào nồng độ dung dịch.

• Nhiệt độ đông đặc của dung dịch thấp hơn nhiệt độ đông đặc của dung môi nguyên chất. Có thể giải thích hiện tượng này dựa vào nguyên lý Lơ Satoliê:

Xét cân bằng của dung môi nguyên chất: $L \rightleftharpoons R(tt)$.

Khi hòa tan một chất vào pha lỏng, nồng độ của dung môi ở pha lỏng giảm xuống, nên cân bằng chuyển dịch từ pha R sang pha L. Để khôi phục lại cân bằng phải hạ nhiệt độ xuống thấp hơn so với khi là dung môi nguyên chất.

• Trong quá trình đông đặc của dung dịch loãng, chất rắn thoát ra trước tiên là chất rắn của dung môi, nên nồng độ dung dịch tăng dần và nhiệt độ đông đặc của dung dịch giảm dần. Khi đạt đến dung dịch bão hòa thì cả tinh thể dung môi và tinh thể chất hòa tan cùng kết tinh. Khối chất rắn gồm cả hai loại tinh thể này gọi là otecti. Nhiệt độ ở đó tạo thành otecti là nhiệt độ otecti và thành phần ứng với khi tạo otecti là nồng độ otecti.

Nhiệt độ đông đặc khi tạo otecti là không đổi cho tới khi toàn khối lỏng chuyển hết thành tinh thể.

Trong quá trình đang tạo otecti thì nhiệt độ đông đặc không đổi nếu áp suất bên ngoài không đổi; vì khi đó bậc tự do bằng 1, do xuất hiện pha thứ ba là tinh thể của chất hòa tan ($f = 3$):

$$v = 2 - 0 - 3 + 2 = 1$$

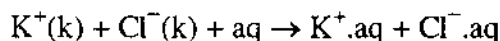
• Độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch chất hòa tan không điện li so với dung môi nguyên chất được tính theo công thức Raoult:

$$\Delta t_d = k_d \mathcal{C} = k_d \frac{m}{M}$$

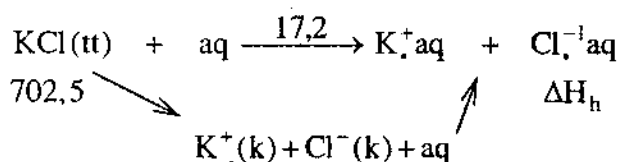
$\Delta t_d = t_d(dm) - t_d(dd)$, $t_d(dm)$ - nhiệt độ đông đặc của dung môi nguyên chất, $t_d(dd)$ - nhiệt độ bắt đầu đông đặc của dung dịch; k_d - hằng số nghiệm đông, k_d chỉ phụ thuộc vào bản chất của dung môi, $\mathcal{C}$, m , M có ý nghĩa giống trong công thức tính Δt_x .

BÀI TẬP

7.1. Entanpi của quá trình hòa tan $KCl(tt)$ là $17,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Năng lượng mạng lưới của $KCl(tt)$ là $702,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Tính entanpi hydrat hóa của quá trình sau:



Bài giải



$$17,2 = 702,5 + \Delta H_h \Rightarrow \Delta H_h = -685,3 \text{ kJ}$$

- 7.2. Ở nhiệt độ 298 K áp suất hơi nước bão hòa là 3159,68 Pa. Tính áp suất hơi của dung dịch chứa 10% khối lượng glixerol ($M = 92\text{g}$).

Bài giải

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{0,10}{92}}{\frac{0,90}{18} + \frac{0,10}{92}} = 0,02$$

$$\frac{3159,68 - P}{3159,68} = 0,02 \Rightarrow P = 3096,49 \text{ Pa.}$$

- 7.3. Áp suất hơi nước bão hòa ở 70°C bằng 233,8 mmHg. Ở cùng nhiệt độ này áp suất hơi của dung dịch chứa 12g chất tan không bay hơi, không điện li trong 270 g nước bằng 230,73 mmHg. Tính khối lượng mol của chất tan.

Bài giải

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_2 + n_1}$$

$$P_0 - P = 233,8 - 230,73 \text{ mmHg}; \quad n_1 = \frac{270}{18} = 15 \text{ mol}$$

$$\frac{3,07}{233,8} = \frac{n_2}{n_2 + 15} \Rightarrow n_2 = 0,1996$$

$$n_2 = \frac{m}{M} \Rightarrow M = \frac{m}{n_2} = \frac{12}{0,1996} = 60 \text{ g.}$$

- 7.4. Nhiệt độ sôi của benzen nguyên chất là $80,1^\circ\text{C}$. Nhiệt độ sôi của dung dịch chứa 3,24g lưu huỳnh trong 40g benzen sôi ở nhiệt độ $80,9^\circ\text{C}$. Hỏi trong dung dịch này, một phân tử lưu huỳnh gồm mấy nguyên tử? Cho biết k_s (benzen) = 2,53.

Bài giải

$$\Delta t_s = k_s \frac{m}{M}$$

$$\Delta t_s = 80,9 - 80,1 = 0,8^\circ\text{C}; m = \frac{3,24}{40} \cdot 1000 = 81\text{g}.$$

$$M = k_s \frac{m}{\Delta t_s} = 2,53 \frac{81}{0,8} = 256,16.$$

$$\frac{256,16}{32} = 8. \text{ Phân tử lưu huỳnh trong } \text{C}_6\text{H}_6 \text{ gồm 8 nguyên tử (S}_8\text{)}.$$

- 7.5. Xác định công thức phân tử của một chất chứa 50,69% cacbon, 4,23% hidro và 45,08% oxi, biết rằng dung dịch chứa 2,13 g chất này trong 60g benzen bắt đầu đông đặc ở $4,25^\circ\text{C}$ và nhiệt độ đông đặc của benzen nguyên chất là $5,5^\circ\text{C}$.

Cho biết $k_d(\text{benzen}) = 5,12$.

Bài giải

$$\Delta t_d = k_d \frac{m}{M}$$

$$m = \frac{2,13}{60} \cdot 1000 = 35,5; \Delta t_s = 5,5 - 4,25 = 1,25^\circ\text{C}$$

$$M = 5,12 \frac{35,5}{1,25} = 145,4$$

$$\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z = 145,4$$

$$\frac{50,69}{12} : \frac{4,23}{1} : \frac{45,08}{16} = x : y : z = 4,224 : 4,23 : 2,82$$

$$x : y : z = 1,5 : 1,5 : 1 = 3 : 3 : 2$$

$$(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_n = 145,4 \Rightarrow n = \frac{145,4}{71} = 2$$

Công thức phân tử là $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$.

Chương 8

DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Các công thức Raoult áp dụng cho dung dịch chất điện li

$$\frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta t'_s}{\Delta t_s} = \frac{\Delta t'_d}{\Delta t_d} = i > 1; i - \text{hệ số Van't Hoff.}$$

$\Delta P'$, $\Delta t'_s$ và $\Delta t'_d$ - độ giảm áp suất hơi, độ tăng nhiệt sôi và độ hạ nhiệt độ đông đặc của dung dịch chất điện li đều lớn hơn i lần so với dung dịch chất không điện li cùng nồng độ, nghĩa là:

$$\Delta P' = i\Delta P = iP_0 \frac{n_2}{n_2 + n_1}$$

$$\Delta t'_s = i\Delta t_s = ik_s \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t'_d = i\Delta t_d = ik_d \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Chất điện li mạnh

Chất điện li mạnh là chất khi tan trong nước tất cả các phân tử hòa tan đều phân li ra ion.

Chất điện li yếu

Chất điện li yếu là chất khi tan trong nước chỉ có một phần số phân tử hòa tan phân li ra ion.

Độ điện li

Độ điện li α của một chất điện li là tỉ số số phân tử phân li ra ion (n) và số phân tử hòa tan (n_0).

$$\alpha = \frac{n}{n_0}$$

Vậy chất điện li mạnh có $\alpha = 1$, chất điện li yếu có $0 < \alpha < 1$.

Độ điện li biểu kiến

Chất điện li mạnh có $\alpha = 1$. Nhưng bằng thực nghiệm giá trị α đo được thường nhỏ hơn 1. Chỉ khi dung dịch rất loãng giá trị α đo được mới bằng 1. Đây không phải là độ điện li thực của chất điện li mạnh, mà là độ điện li biểu kiến. Chính trong dung dịch không loãng sự tương tác tĩnh điện giữa các ion ngăn cản việc đo chính xác giá trị α .

Mối liên hệ giữa α và i

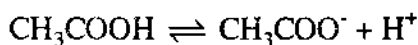
$$\alpha = \frac{i - 1}{q - 1}$$

i – hệ số Van't Hoff, q – số ion mà một phân tử phân li ra.

Hằng số điện li của chất điện li yếu

Sự điện li của chất điện li yếu là quá trình thuận nghịch. Khi ở trạng thái cân bằng, nó tuân theo mọi định luật của cân bằng hóa học, như có hằng số cân bằng K , tuân theo nguyên lý Lơ Satoliê.

Ví dụ:



$$K = \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right)_{\text{cb}}$$

Đây là cân bằng động, nên sự biến đổi nồng độ, nhiệt độ đều làm cho cân bằng chuyển dịch.

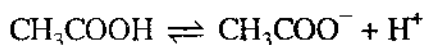
Mối liên hệ giữa hằng số điện li và độ điện li

Độ điện li α có thể viết dưới dạng tỉ số sau:

$$\alpha = \frac{n}{n_0} = \frac{n \cdot N_A^{-1} \cdot J^{-1}}{C}$$

N_A – hằng số Avogadro, $n.N_A^{-1}.l^{-1}$ – số mol. l^{-1} của chất điện li phân li ra ion, nghĩa là nồng độ mol. l^{-1} của chất điện li phân li ra ion; C – nồng độ mol. l^{-1} ban đầu của chất điện li.

Vậy $C\alpha$ là nồng độ chất điện li phân li ra ion. Từ phương trình phân li ra hai ion ta có:



Nồng độ ban đầu: C 0 0

Nồng độ lúc cân bằng: $C - C\alpha$ $C\alpha$ $C\alpha$

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Công thức trên biểu thị định luật pha loãng của Ostwald, nghĩa là dung dịch càng loãng độ điện li α càng lớn.

Thuyết axit – bazơ của Arrhenius

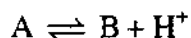
Axit là hợp chất chứa hidro khi tan trong nước phân li ra cation H^+ .

Bazơ là hợp chất chứa nhóm OH khi tan trong nước phân li ra anion OH^- .

Thuyết axit – bazơ của Brønsted – Lowry

Axit là tiểu phân (phân tử, ion) có khả năng nhường proton (H^+).

Bazơ là tiểu phân của khả năng nhận proton.



A – axit, B – bazơ, A/B – cặp axit – bazơ liên hợp.

Tích số ion của nước

$$K_{H_2O} = [H^+] [OH^-] = [H_3O^+] [OH^-] = 1.10^{-14} \text{ ở } 25^\circ C$$

K_{H_2O} – tích số ion của nước. Ở nhiệt độ xác định K_{H_2O} không những là hằng số trong nước nguyên chất, mà cả trong dung dịch loãng của các chất khác nhau.

pH

pH là đại lượng để biểu thị độ axit hay độ kiềm của dung dịch

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Môi trường axit, trung tính và kiềm

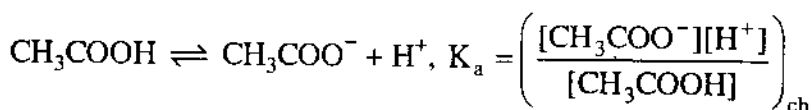
Môi trường axit: $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ hoặc $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{mol.l}^{-1}$ hoặc $\text{pH} < 7$ hoặc $\text{pOH} > 7$ với $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$.

Môi trường trung tính: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ hoặc $\text{pH} = 7$.

Môi trường kiềm: $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ hoặc $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{mol.l}^{-1}$ hoặc $\text{pH} > 7$ hoặc $\text{pOH} < 7$.

Hằng số điện li axit K_a

Hằng số điện li axit là hằng số cân bằng của phản ứng điện li axit yếu trong nước. Ví dụ:



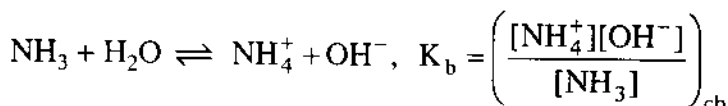
hoặc $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$,

$$K_a = \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right)_{\text{cb}}$$

Ở 25°C , K_a của CH_3COOH là $1,75 \cdot 10^{-5}$. Hằng số K_a của axit xác định chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Hằng số điện li bazơ K_b

Hằng số điện li bazơ là hằng số cân bằng của phản ứng điện li bazơ yếu trong nước. Ví dụ:



Ở 25°C , K_b của NH_3 là $1,80 \cdot 10^{-5}$. Hằng số K_b của bazơ xác định chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

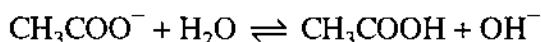
Mối liên hệ giữa K_a và K_b của một cặp axit-bazơ liên hợp.

$$K_a \cdot K_b = 1.10^{-14} \text{ ở } 25^{\circ}\text{C}$$

Ví dụ: Với cặp axit – bazơ liên hợp $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, khi biết $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75.10^{-5}$ thì $K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ là:

$$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{1.10^{-14}}{1,75.10^{-5}} = 5,71.10^{-10}$$

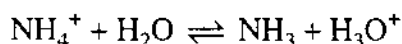
Hằng số K_b này ứng với cân bằng sau:



Với cặp axit-bazơ liên hợp $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, khi biết K_b của NH_3 thì K_a của NH_4^+ là:

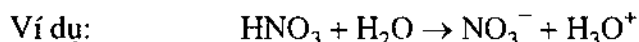
$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{1.10^{-14}}{1,80.10^{-5}} = 5,56.10^{-10}$$

Hằng số K_a này ứng với cân bằng sau:



pH của dung dịch axit mạnh một nấc

Axit một nấc là axit mà một phân tử (hoặc một ion) chỉ có khả năng nhường một proton hoặc chỉ có thể phân li ra một cation H^+ .



Vì HNO_3 phân li hoàn toàn ra các ion nên nồng độ của axit $C_a = [\text{H}_3\text{O}^+]$ do HNO_3 phân li ra. Nếu dung dịch có $\text{pH} \leq 6,5$, nghĩa là dung dịch không quá loãng ($C_a \geq 3 \cdot 10^{-7}\text{M}$), có thể bỏ qua nồng độ H_3O^+ do nước phân li ra, do đó: $\text{pH} = -\lg C_a$.

pH của dung dịch bazơ mạnh một nấc

Bazơ một nấc là bazơ mà một phân tử (hoặc một ion) chỉ có khả năng nhận một proton hoặc chỉ có thể phân li ra một anion OH^- . Ví dụ:



Vì các phân tử NaOH phân li hoàn toàn ra các ion OH^- , nên nồng độ của bazơ mạnh $C_b = [\text{OH}^-]$ do NaOH hòa tan phân li ra.

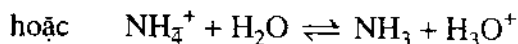
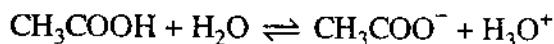
Nếu dung dịch có $\text{pH} \geq 7,5$, nghĩa là dung dịch không quá loãng ($C_b \geq 3 \cdot 10^{-7} \text{M}$), có thể bỏ qua nồng độ OH^- do nước phân li ra, do đó $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$.

Vì $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ nên $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ hay:

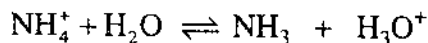
$$\text{pH} = 14 + \lg C_b$$

pH của dung dịch axit yếu một nấc

Nếu dung dịch có $\text{pH} \leq 6,5$, nghĩa là dung dịch không quá loãng thì việc tính pH được tiến hành chỉ dựa vào cân bằng của axit trong dung dịch và bỏ qua nồng độ H_3O^+ do nước phân li ra. Ví dụ:



Gọi nồng độ ban đầu của axit là C_a , khi cân bằng, nồng độ axit phân li ra ion là x , nồng độ axit không phân li là $C_a - x$, nồng độ H_3O^+ tạo thành là x , ta có:



$$K_a = \frac{x^2}{C_a - x}$$

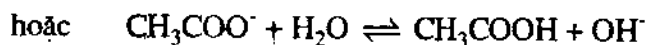
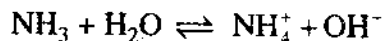
Giải phương trình bậc hai tìm được $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ với $0 < x < C_a$.

Nếu $x \leq 5\% C_a$, có thể coi $C_a - x = C_a$, do đó:

$$x = \sqrt{K_a C_a}$$

pH của dung dịch bazơ yếu một nấc

Nếu dung dịch có $\text{pH} \geq 7,5$, nghĩa là dung dịch không quá loãng thì khi tính pH chỉ dựa vào cân bằng của bazơ trong dung dịch và bỏ qua nồng độ OH^- do nước phân li ra. Ví dụ:



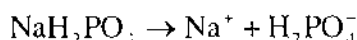
$$K_b = \frac{x^2}{C_b - x}; \quad x = [\text{OH}^-] \text{ với } 0 < x < C_b.$$

Nếu $x \leq 5\% C_b$ có thể coi $C_b - x = C_b$, do đó:

$$x = \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

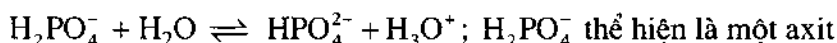
pH của dung dịch chất lưỡng tính

Các muối axit như NaHCO_3 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 và các muối NH_4NO_2 , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, NH_4F , ... là các chất lưỡng tính. Ta hãy xét một trường hợp cụ thể. Ví dụ xét dung dịch NaH_2PO_4 nồng độ $C \text{ mol.l}^{-1}$. Khi tan trong nước, trước tiên NaH_2PO_4 phân li mạnh ra ion:

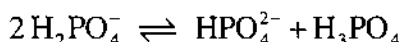


Nồng độ $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = C \text{ mol.l}^{-1}$. Trong dung dịch có thể xảy ra những quá trình sau:

Ion H_2PO_4^- là lưỡng tính, nên trong dung dịch có thể xảy ra các phản ứng:

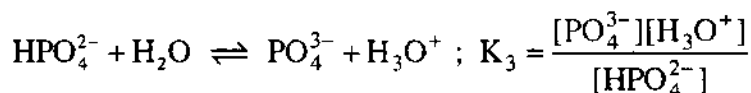
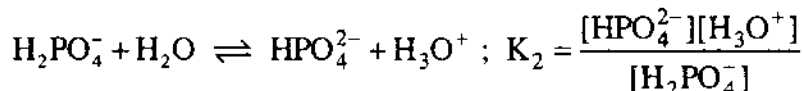
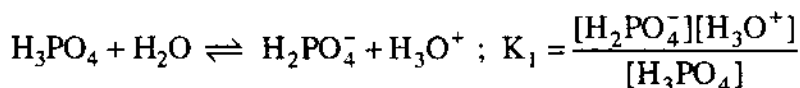


$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{PO}_4$ Phản ứng cuối cùng là phản ứng chính, nên có thể dựa vào phản ứng đó để tính pH của dung dịch:



Khi cân bằng nồng độ $[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{PO}_4]$

Axit photphoric H_3PO_4 là axit ba nấc:



$$\Rightarrow K_1 \cdot K_2 = \frac{[H_2PO_4^-][H_3O^+]}{[H_3PO_4]} \cdot \frac{[HPO_4^{2-}][H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]}$$

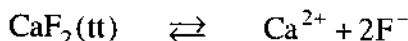
Vì $[HPO_4^{2-}] = [H_3PO_4]$ nên $K_1 \cdot K_2 = [H_3O^+]^2$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) \text{ với } pK = -\lg K.$$

Tích số tan của chất điện li ít tan

Tích số tan của chất điện li ít tan là hằng số cân bằng của phản ứng giữa phần không tan của chất điện li đó và các ion của nó trong dung dịch. Ví dụ:



$$K_s = [Ca^{2+}]_{cb} [F^-]_{cb}^2 = \text{const ở nhiệt độ xác định}$$

K_s – tích số tan của CaF_2 , K_s của chất điện li xác định chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ;

$[Ca^{2+}]$ và $[F^-]$ – nồng độ mol . l⁻¹ của ion Ca^{2+} và F^- trong dung dịch bão hòa CaF_2 .

Điều kiện kết tủa chất điện li ít tan

Ví dụ muốn kết tủa CaF_2 người ta trộn hai dung dịch: một dung dịch chứa ion Ca^{2+} (chẳng hạn dung dịch $CaCl_2$), một dung dịch chứa ion F^- (như dung dịch NaF) sao cho:

$$[Ca^{2+}]_0 [F^-]_0^2 > K_s$$

thì CaF_2 sẽ kết tủa cho tới khi $[Ca^{2+}] [F^-]^2 = K_s$.

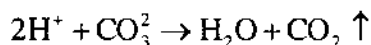
Vậy điều kiện kết tủa chất điện li ít tan từ dung dịch là tích số nồng độ các ion của nó, mỗi nồng độ với số mũ thích hợp, phải lớn hơn tích số tan.

Điều kiện hòa tan chất điện li ít tan

Ví dụ xét dung dịch bão hòa $CaCO_3$:

$$K_s = [Ca^{2+}]_{cb} [CO_3^{2-}]_{cb} = \text{const ở nhiệt độ xác định.}$$

Nếu cho vào dung dịch này một axit bất kì, chẳng hạn HCl, các ion H^+ do HCl phân li ra sẽ phản ứng với CO_3^{2-} :



Khi đó nồng độ $[CO_3^{2-}]$ giảm xuống, cân bằng chuyển dịch sang phải, nghĩa là $CaCO_3$ tan ra. Nói cách khác, khi cho HCl vào thì nồng độ CO_3^{2-} giảm xuống và tích số $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] < K_s$, nên $CaCO_3$ phải tan ra.

Vậy điều kiện hòa tan một chất điện li ít tan là phải làm cho tích số nồng độ các ion của nó, mỗi nồng độ với số mũ thích hợp, nhỏ hơn tích số tan.

Mối quan hệ giữa tích số tan và độ hòa tan mol.l⁻¹

Gọi s là độ hòa tan mol.l⁻¹ của $Ca_3(PO_4)_2$ thì trong dung dịch bão hòa nồng độ $[Ca^{2+}] = 3s$ và nồng độ $[PO_4^{3-}] = 2s$. Từ đó

$$K_s = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = (3s)^3 (2s)^2 = 36s^5$$

$$\Rightarrow s = \sqrt[5]{\frac{K_s}{36}}$$

BÀI TẬP

8.1. Dung dịch đường và dung dịch NaCl có cùng số mol chất hòa tan trong cùng một lượng nước. Hỏi ở cùng một nhiệt độ áp suất hơi bão hòa của hai dung dịch có bằng nhau không? Tại sao?

Trả lời

Áp suất hơi của hai dung dịch không bằng nhau. Áp suất hơi của dung dịch đường lớn hơn, vì NaCl là chất điện li, nó phân li ra các ion làm số phần tử trong dung dịch lớn hơn so với dung dịch đường, nghĩa là $i > 1$:

Đối với dung dịch đường:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_2 + n_1}$$

Đối với dung dịch NaCl:

$$\frac{P_0 - P'}{P_0} = i \frac{n_2}{n_2 + n_1}, \text{ với:}$$

$$i = \frac{\text{số phần tử trong dung dịch}}{\text{số phân tử hòa tan}}$$

- 8.2. Hai dung dịch NaCl và MgCl₂ có cùng số mol chất hòa tan trong cùng một lượng nước. Hỏi ở cùng một nhiệt độ dung dịch nào có áp suất hơi bão hòa lớn hơn? Tại sao?

Trả lời

Dung dịch NaCl có áp suất hơi bão hòa lớn hơn, vì MgCl₂ phân li ra nhiều ion hơn NaCl nên có số phần tử trong dung dịch lớn hơn.

Áp suất hơi phụ thuộc vào số phần tử này, số phần tử càng lớn áp suất hơi càng giảm, nghĩa là i càng lớn.

- 8.3. Hai dung dịch glucozơ và K₂SO₄ có cùng số mol chất hòa tan trong cùng một lượng nước. Dung dịch nào có nhiệt độ sôi cao hơn và dung dịch nào có nhiệt độ đông đặc thấp hơn? Tại sao?

Trả lời

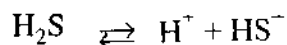
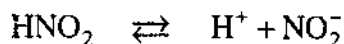
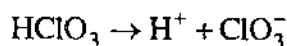
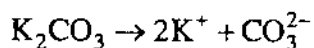
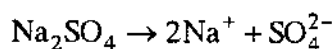
Dung dịch K₂SO₄ có nhiệt độ sôi cao hơn và nhiệt độ đông đặc thấp hơn vì K₂SO₄ phân li ra ion làm số phần tử trong dung dịch lớn hơn.

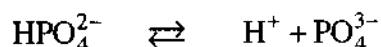
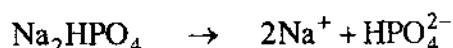
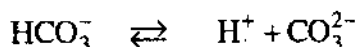
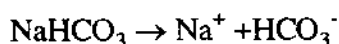
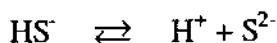
Đối với dung dịch glucozơ: $\Delta t_s = k_s \cdot \mathcal{C}$ và $\Delta t_d = k_d \cdot \mathcal{C}$

Đối với dung dịch K₂SO₄: $\Delta t_s = ik_s \cdot \mathcal{C}$ và $\Delta t_d = ik_d \cdot \mathcal{C}$

- 8.4. Viết phương trình điện li của các chất sau trong nước Na₂SO₄, K₂CO₃, HClO₃, KOH, HNO₂, H₂S, NaHCO₃, Na₂HPO₄.

Bài giải



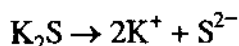


- 8.5. Mỗi dung dịch chứa một chất sau: NaOCl, K₂S, Na₃PO₄ đều có nồng độ 0,01 mol.l⁻¹; CH₃COOH 0,1M có độ điện li $\alpha = 1,32\%$. Tính nồng độ các ion trong mỗi dung dịch trên.

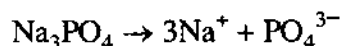
Bài giải



$[\text{Na}^+] = [\text{OCl}^-] = 0,01 \text{ M}$ vì NaOCl là chất điện li mạnh.

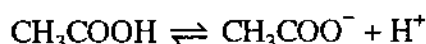


$[\text{K}^+] = 2[\text{S}^{2-}] \Rightarrow [\text{K}^+] = 0,02 \text{ M}$ và $[\text{S}^{2-}] = 0,01 \text{ M}$.



$[\text{Na}^+] = 3[\text{PO}_4^{3-}] \Rightarrow [\text{Na}^+] = 0,03 \text{ M}$ và $[\text{PO}_4^{3-}] = 0,01 \text{ M}$.

Với dung dịch CH₃COOH, nồng độ $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = C\alpha$ vì

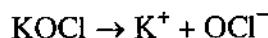


nđcb: C - Cα Cα Cα

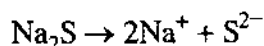
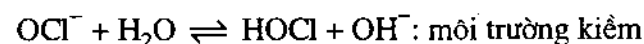
$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = 0,1 \cdot 0,0132 = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

- 8.6. Mỗi dung dịch chứa một chất sau: KOCl, Na₂S, K₃PO₄, Fe(NO₃)₂, CuCl₂, KCl, NH₄NO₃. Dung dịch nào là môi trường axit, môi trường trung tính, môi trường kiềm? Giải thích bằng phản ứng hóa học.

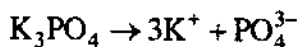
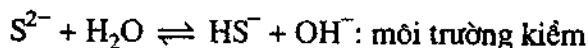
Bài giải



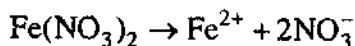
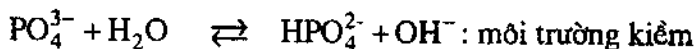
K⁺ là trung tính trong nước, OCl⁻ là bazơ:



Na^+ là trung tính trong nước, S^{2-} là bazơ:



PO_4^{3-} là bazơ:



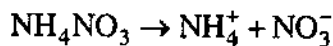
NO_3^- là trung tính trong nước, Fe^{2+} là axit:



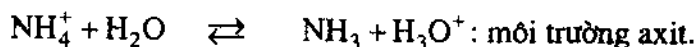
Cl^- là trung tính trong nước, Cu^{2+} là axit



K^+ và Cl^- đều trung tính trong nước: môi trường trung tính



NO_3^- là trung tính trong nước, NH_4^+ là axit



- 8.7. Nồng độ molan của glixerol ($\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$) trong nước phải là bao nhiêu để áp suất hơi của dung dịch đó bằng áp suất hơi của dung dịch chứa 8,49 g NaNO_3 trong 1000gam nước? Độ điện li biểu kiến của NaNO_3 trong dung dịch này là 64,9%.

Bài giải

Hai dung dịch có áp suất hơi bằng nhau nên:

$$\frac{\Delta P'}{P_0} = i \frac{n_2}{n_2 + n_1} = \frac{n_2}{n_2 + n_1}$$

n_2 – số mol NaNO_3 ; n_2 – số mol glixerol; n_1 – số mol nước.

$$\alpha = \frac{i-1}{q-1} \Rightarrow 0,649 = \frac{i-1}{2-1} = i-1 \Rightarrow i = 1,649.$$

$$n'_2 = \frac{8,49}{85} = 0,1; \quad n_1 = \frac{1000}{18} = 55,56 \quad \text{vì } n'_2 \ll n_1 \text{ nên } n'_2 + n_1 \approx n_1$$

$$\Rightarrow \frac{i n_2}{n_1} = \frac{1,649 \cdot 0,1}{55,56} = 0,00297.$$

$$\frac{i n_2}{n_1} = \frac{n_2}{n_1} \Rightarrow 0,00297 = \frac{n_2}{55,56} \Rightarrow n_2 = 0,165 \text{ mol glixerol trong } 1000 \text{ g}$$

nước, nghĩa là nồng độ molan của glixerol là 0,165 ($\mathcal{C} = 0,165$).

- 8.8. Xác định độ điện li biểu kiến của HIO_3 trong dung dịch chứa 0,506 g HIO_3 trong 22,48 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Dung dịch này sôi ở 351,624 K, còn $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ nguyên chất sôi ở 351,46K. Hằng số nghiệm sôi của $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ là 1,19.

Bài giải

Khối lượng HIO_3 hòa tan trong 1000 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ là:

$$\frac{0,506 \cdot 1000}{22,48} = 22,51 \text{ g}.$$

$$i = \frac{\Delta t'}{\Delta t} = \frac{351,624 - 351,46}{1,19 \frac{22,51}{176}} = 1,08$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{q - 1} = \frac{1,08 - 1}{2 - 1} = 0,08.$$

- 8.9. Nhiệt độ bắt đầu đông đặc của dung dịch chứa 0,2 mol KCl trong 1000 g nước là $-0,673^\circ\text{C}$. Tính độ điện li biểu kiến của KCl trong dung dịch này. $K_d(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$.

Bài giải

$$\Delta t' = 0 - (-0,673) = 0,673^\circ\text{C}$$

$$\Delta t' = i k \mathcal{C}$$

$$\Rightarrow i = \frac{0,673}{1,86 \cdot 0,2} = 1,81$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{q - 1} \Rightarrow \alpha = \frac{1,81 - 1}{2 - 1} = 0,81 \Rightarrow \alpha = 81\%.$$

8.10. Tính pH của các dung dịch sau:

- HNO_3 0,01 M.
- 5,6g KOH trong 1 lít dung dịch.
- NH_3 0,1 M ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$).
- NH_3 10^{-4} M
- NH_4Cl 0,1 M
- NaHCO_3 0,1M (K_1 và K_2 của H_2CO_3 lần lượt là $4,16 \cdot 10^{-7}$ và $4,84 \cdot 10^{-11}$).
- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,1M (K_a của CH_3COOH là $1,75 \cdot 10^{-5}$).
- NH_3 0,1M và NH_4Cl 10^{-3} M

Bài giải

- $$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{HNO}_3] = 0,01 \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\lg 0,01 = 2.$$
- $$\frac{5,6}{56} = 0,1 \text{ mol KOH trong 1 lít dung dịch}$$

$$\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{KOH}] = 0,1 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\lg 0,1 = 1 \Rightarrow \text{pH} = 14 - 1 = 13$$

$$\text{hoặc } [\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{0,1} = 1 \cdot 10^{-13}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\lg 10^{-13} = 13.$$
- $$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$

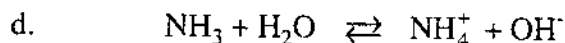
ndbd:	0,1	0	0
ndcb:	$0,1 - x$	x	x

$$K_b = \frac{x^2}{0,1 - x}. \text{ Giả thiết } x \ll 0,1, \text{ ta có:}$$

$$x^2 = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 \Rightarrow x = [\text{OH}^-] = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

Giả thiết $x \ll 0,1$ là đúng. Vậy:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{1,34 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow \text{pH} = 14 + \lg 1,34 \cdot 10^{-3} = 11,13.$$



ndbd: $10^{-4} \quad 0 \quad 0$

ndcb: $10^{-4} - x \quad x \quad x$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{10^{-4} - x}. \text{ Giả thiết } x \ll 10^{-4}$$

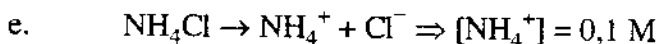
$$x^2 = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-4} = 1,8 \cdot 10^{-9} \Rightarrow x = 4,24 \cdot 10^{-5} \text{M}.$$

Giả thiết $x \ll 10^{-4}$ là không đúng nên:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{10^{-4} - x} \Rightarrow x^2 = 1,8 \cdot 10^{-5}(10^{-4} - x)$$

$$\Rightarrow x^2 + 1,8 \cdot 10^{-5}x - 1,8 \cdot 10^{-9} = 0 \Rightarrow x = 3,44 \cdot 10^{-5} \text{M} = [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = 14 + \lg 3,44 \cdot 10^{-5} = 9,54.$$



ndbd: $0,1 \quad 0 \quad 0$

ndcb: $0,1 - x \quad x \quad x$

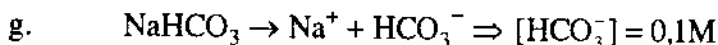
$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

$$5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,1 - x}. \text{ Giả thiết } x \ll 0,1:$$

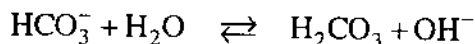
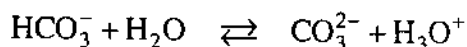
$$x^2 = 5,56 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1 \Rightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 7,46 \cdot 10^{-6} \text{M}.$$

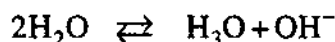
Giả thiết trên là đúng.

$$\text{pH} = -\lg 7,46 \cdot 10^{-6} = 5,13.$$



Trong dung dịch có thể xảy ra các quá trình sau:





Phản ứng chính trong trường hợp này là:



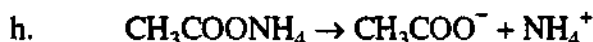
Đã biết:

$$K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,16 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,84 \cdot 10^{-11}$$

$$\Rightarrow K_1 \cdot K_2 = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{4,16 \cdot 10^{-7} \cdot 4,84 \cdot 10^{-11}}$$

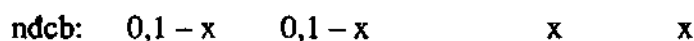
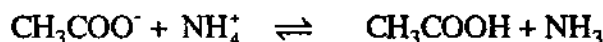
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,49 \cdot 10^{-9} \Rightarrow \text{pH} = 8,35.$$



$$\Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+] = 0,1 \text{ M}$$

$$K_a(\text{NH}_4^+) = 5,56 \cdot 10^{-10} \text{ (xem câu 8.10e)}$$

Trong trường hợp này phản ứng chính trong dung dịch là:

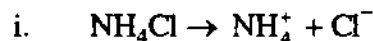


Vậy $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+]$ và $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_3]$

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \text{ và}$$

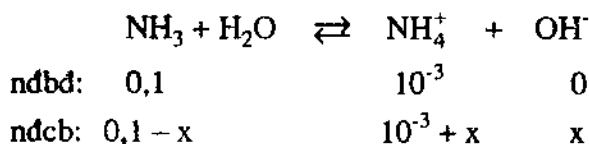
$$K'_a[\text{NH}_4^+] = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\begin{aligned} K_a K'_a &= [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 5,56 \cdot 10^{-10}} \\ &= 9,864 \cdot 10^{-8} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 7,006. \end{aligned}$$



Nồng độ NH_4^+ do NH_4Cl phân li ra là 10^{-3} M .

Phản ứng chính trong dung dịch này là:



$$K_b = \frac{(10^{-3} + x)x}{0,1 - x}. \text{ Giả thiết } x \ll 0,1:$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(10^{-3} + x)x}{10^{-1}} \Rightarrow x^2 + 10^{-3}x - 1,8 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$\Rightarrow x = 5,25 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Vậy giả thiết trên là đúng} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 5,25 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

$$\text{pH} = 14 + \lg 5,25 \cdot 10^{-4} = 10,72.$$

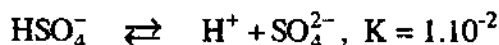
8.11. Trong dung dịch nồng độ 0,1 mol . l⁻¹, độ điện li α của CH₃COOH là 1,32%. Hỏi ở nồng độ nào độ điện li α' của nó là 2% ?

Bài giải

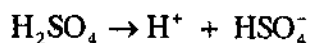
$$\frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\alpha'^2 C'}{1 - \alpha'} = K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$\frac{(0,0132)^2 \cdot 0,1}{1 - 0,0132} = \frac{(0,02)^2 C'}{1 - 0,02} \Rightarrow C' = 0,043 \text{M}$$

8.12. Tính pH của dung dịch H₂SO₄ 0,010 M, biết rằng:



Bài giải



$$0,010 \quad 0,010$$



$$\text{ndcb:} \quad 0,010 - x \quad 0,010 + x \quad x$$

$$10^{-2} = \frac{(0,010 + x)x}{0,010 - x} \Rightarrow x^2 + 2 \cdot 10^{-2}x - 10^{-4} = 0$$

$$\Rightarrow x = 4,14 \cdot 10^{-3} \Rightarrow [\text{H}^+] = 0,010 + 4,14 \cdot 10^{-3} = 1,41 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 1,85.$$

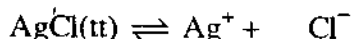
- 8.13. Dung dịch bão hòa AgCl có pH = 7. Trộn 950 ml dung dịch bão hòa AgCl với 50 ml dung dịch HCl 1M. Tính pH của dung dịch và nồng độ Ag^+ sau khi trộn, biết rằng tích số tan của AgCl là $K_s = 1,6 \cdot 10^{-10}$.

Bài giải



$$\text{Nồng độ } \text{H}^+ \text{ sau khi trộn: } [\text{H}^+] = 1 \frac{50}{950 + 50} = 0,05\text{M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\lg 0,05 = 1,30$$



$$\text{ndcb:} \quad \quad \quad \text{s} \quad 0,05 + \text{s}$$

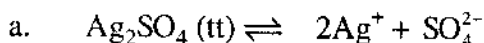
$$\text{s}(0,05 + \text{s}) = 1,6 \cdot 10^{-10}. \text{ Vì } K_s \text{ rất nhỏ nên } \text{s} \ll 0,05. \text{ Từ đó:}$$

$$0,05\text{s} = 1,6 \cdot 10^{-10} \Rightarrow \text{s} = [\text{Ag}^+] = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{0,05} = 3,2 \cdot 10^{-9} \text{M}.$$

- 8.14. Độ hòa tan của Ag_2SO_4 trong nước nguyên chất là $2,6 \cdot 10^{-2} \text{mol.l}^{-1}$.

- Tính nồng độ Ag^+ và SO_4^{2-} trong dung dịch bão hòa Ag_2SO_4 .
- Tính tích số tan của Ag_2SO_4 .
- Tính độ tan mol.l^{-1} của Ag_2SO_4 trong dung dịch AgNO_3 1M.

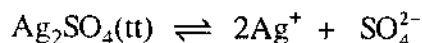
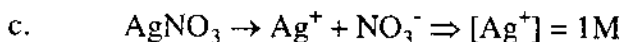
Bài giải



$$2\text{s} \quad \quad \text{s}$$

$$\text{s} = [\text{SO}_4^{2-}] = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{M}, [\text{Ag}^+] = 2,6 \cdot 10^{-2} \cdot 2 = 5,2 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

$$\text{b. } K_s = (5,2 \cdot 10^{-2})^2 (2,6 \cdot 10^{-2}) = 7,03 \cdot 10^{-5}$$



$$1 + 2\text{s}' \quad \quad \text{s}'$$

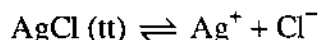
$$(1 + 2\text{s}')^2 \cdot \text{s}' = 7,03 \cdot 10^{-5}. \text{ Vì } \text{s}' \ll 1 \text{ nên } 1 + 2\text{s}' = 1$$

$$\text{s}' = 7,03 \cdot 10^{-5} \text{M}.$$

8.15. Tích số tan của AgCl ở 25°C là $1,60 \cdot 10^{-10}$ và ở 50°C là $1,29 \cdot 10^{-9}$.

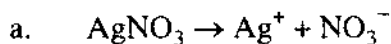
a. Hỏi có kết tủa AgCl không khi trộn 20ml dung dịch AgNO_3 $3 \cdot 10^{-2}\text{M}$ với 40 ml dung dịch HCl $6 \cdot 10^{-3}\text{M}$?

b. Tính ΔG^0 của phản ứng sau xảy ra trong dung dịch ở 25°C :



c. Tính ΔH^0 và ΔS^0 của phản ứng trên, coi chúng là hằng số trong khoảng nhiệt độ xét.

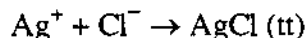
Bài giải



Nồng độ Ag^+ và Cl^- sau khi trộn:

$$[\text{Ag}^+] = 3 \cdot 10^{-2} \frac{20}{60} = 10^{-2} \text{M}; [\text{Cl}^-] = 6 \cdot 10^{-3} \frac{40}{60} = 4 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (10^{-2})(4 \cdot 10^{-3}) = 4 \cdot 10^{-5} > K_s(\text{AgCl})$ nên có phản ứng tạo kết tủa:



b. $\Delta G^0 = -RT \ln K_s = -8,314 \cdot 298 \ln 1,60 \cdot 10^{-10}$

$$\Delta G^0 = 55884 \text{ J ở } 25^\circ\text{C}.$$

c. $\ln \frac{K_s(323)}{K_s(298)} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

$$\ln \frac{1,29 \cdot 10^{-9}}{1,60 \cdot 10^{-10}} = \frac{\Delta H^0}{8,314} \left(\frac{323 - 298}{323 \cdot 298} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta H^0 = 66812,5 \text{ J}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \Rightarrow \Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}$$

$$\Delta S^0 = \frac{66812,5 - 55884}{298} = 37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

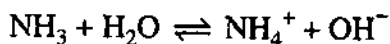
8.16. Trộn 1,0 ml MgCl_2 0,020 M với 1,0 ml dung dịch chứa NH_3 2,0M và NH_4Cl 2,0 M. Hỏi có kết tủa Mg(OH)_2 không, biết rằng tích số tan của Mg(OH)_2 là $5 \cdot 10^{-12}$ và hằng số K_b của NH_3 là $1,75 \cdot 10^{-5}$.

Bài giải



Nồng độ ban đầu của NH_4^+ và NH_3 sau khi trộn là:

$$[\text{NH}_4^+] = 1,0 \text{ M và } [\text{NH}_3] = 1,0 \text{ M}$$



$$\text{nđbd:} \quad 1,0 \qquad \qquad 1,0 \qquad 0$$

$$\text{nđcb:} \quad 1,0-x \qquad \qquad 1,0+x \qquad x$$

$$1,75 \cdot 10^{-5} = \frac{(1,0+x)x}{1,0-x}. \text{ Vì } x \ll 1 \text{ nên } x = 1,75 \cdot 10^{-5} = [\text{OH}^-]$$



Nồng độ Mg^{2+} sau khi trộn là 0,010 M. Vậy:

$$[\text{Mg}^{2+}]_0 [\text{OH}^-]_0^2 = (1 \cdot 10^{-2})(1,75 \cdot 10^{-5})^2$$

$$= 3,06 \cdot 10^{-12} < K_s[\text{Mg}(\text{OH})_2] \text{ nên không tạo kết tủa } \text{Mg}(\text{OH})_2.$$

Chương 9

ĐỘNG HÓA HỌC

TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Tốc độ phản ứng

Xét phản ứng: $2\text{O}_3(\text{k}) \rightarrow 3\text{O}_2(\text{k})$

Nồng độ ở thời điểm t_1 : C_1 C_1'

Nồng độ ở thời điểm t_2 : C_2 C_2'

Tốc độ trung bình $\bar{v}$ của phản ứng trên trong khoảng thời gian từ t_1 đến t_2 là:

$$\bar{v} = -\frac{C_2 - C_1}{2(t_2 - t_1)} = +\frac{C_2' - C_1'}{3(t_2 - t_1)} = \pm \frac{\Delta C}{a\Delta t}$$

a - hệ số của chất trong phản ứng được dùng để tính nồng độ.

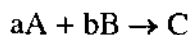
Khi $\Delta t \rightarrow 0$ ta có tốc độ tức thời v :

$$v = -\frac{d[\text{O}_3]}{2dt} = +\frac{d[\text{O}_2]}{3dt} = \pm \frac{dC}{adt}$$

Khi tính cho chất rắn hoặc chất lỏng nguyên chất dựa vào sự biến thiên lượng chất rắn hoặc lỏng trong một đơn vị thời gian trên một đơn vị diện tích bề mặt hoặc một cách gần đúng dựa vào sự biến thiên lượng chất rắn hoặc chất lỏng trong một đơn vị thời gian trên một đơn vị khối lượng hay trên một đơn vị thể tích.

Ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ phản ứng.

Trong hệ đồng thể khi nồng độ chất phản ứng tăng, tốc độ phản ứng tăng. Đối với đa số phản ứng đồng thể như:



$$v = k [A]^p [B]^q$$

[A] và [B] – nồng độ mol . l⁻¹ của chất A và chất B lúc tính v;

p và q – bậc riêng phần của A và B, là những con số bất kì được xác định bằng thực nghiệm;

p + q – bậc phản ứng;

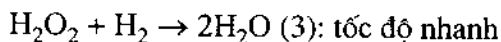
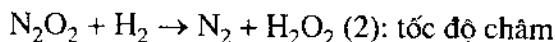
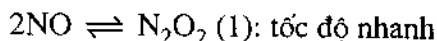
k – hằng số tốc độ, k chỉ phụ thuộc vào bản chất phản ứng, vào nhiệt độ và vào sự có mặt chất xúc tác.

Trong hệ dị thể tốc độ phản ứng ngoài phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng, còn phụ thuộc vào diện tích tiếp xúc giữa các chất phản ứng. Diện tích tiếp xúc này càng lớn, tốc độ phản ứng càng lớn.

Phân tử số và cơ chế phản ứng

Xét ví dụ: $2NO + 2H_2 \rightarrow 2H_2O + N_2$ (a)

Bằng thực nghiệm đã xác định được rằng, trước khi tạo ra các sản phẩm, phản ứng đã qua một số giai đoạn trung gian, gọi là các giai đoạn cơ bản như sau:



Tốc độ của phản ứng (a) được quyết định bởi tốc độ của phản ứng chậm (2):

$$v = k' [N_2O_2] [H_2]$$

Nhưng N_2O_2 lại được sinh ra từ phản ứng (1):

$$\frac{[N_2O_2]}{[NO]^2} = K \Rightarrow [N_2O_2] = K[NO]^2$$

Thay $[N_2O_2]$ vào phương trình tính v:

$$v = k' \cdot K[NO]^2 [H_2] = k[NO]^2 [H_2]$$

Vậy phản ứng (a) là bậc ba với phương trình tốc độ là:

$$v = -\frac{d[NO]}{2dt} = -\frac{d[H_2]}{2dt} = +\frac{d[H_2O]}{2dt} = +\frac{d[N_2]}{dt} = k[NO]^2[H_2]$$

Tóm lại phản ứng (a) có ba giai đoạn cơ bản (1), (2) và (3), giai đoạn chậm nhất quyết định tốc độ của phản ứng.

Mỗi giai đoạn cơ bản trên đều có hai phân tử tham gia phản ứng. Số phân tử tham gia phản ứng ở một giai đoạn cơ bản là phân tử số phản ứng. Vậy phân tử số ở mỗi giai đoạn cơ bản trên đều bằng hai.

Tập hợp các giai đoạn cơ bản của phản ứng gọi là cơ chế phản ứng.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng

- Quy tắc gần đúng của Van't Hoff ở nhiệt độ không cao.

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

γ - hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng, nó là số lần tăng lên của tốc độ phản ứng khi nhiệt độ tăng thêm 10°C ;

v_{T_2} và k_{T_2} - tốc độ và hằng số tốc độ phản ứng ở nhiệt độ T_2 ;

v_{T_1} và k_{T_1} - tốc độ và hằng số tốc độ phản ứng ở nhiệt độ T_1 .

- Phương trình Arrhenius

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln C$$

C - hằng số đặc trưng cho mỗi phản ứng;

T - nhiệt độ tuyệt đối, $T = (t^\circ\text{C} + 273) \text{ K}$;

k - hằng số tốc độ phản ứng;

R - hằng số khí lí tưởng, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

E_a - năng lượng hoạt hóa của phản ứng, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Năng lượng hoạt hóa của phản ứng E_a là hàng rào năng lượng mà các chất phản ứng phải vượt qua để tạo thành các sản phẩm.

Đối với phản ứng xác định E_a và C là hằng số, nên k phụ thuộc chỉ vào nhiệt độ T và khi có mặt chất xúc tác:

$$-\begin{cases} \ln k_{T_2} = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln C \\ \ln k_{T_1} = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln C \end{cases} \Rightarrow \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \ln \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Như vậy khi nhiệt độ tăng, tốc độ phản ứng tăng. Có thể giải thích như sau. Các chất muốn phản ứng với nhau chúng phải va chạm vào nhau. Tần số va chạm (số va chạm trong một đơn vị thời gian) càng lớn tốc độ phản ứng càng lớn. Tuy nhiên không phải mọi va chạm đều gây ra phản ứng. Chỉ có va chạm có hiệu quả mới gây ra phản ứng. Tỷ số số va chạm có hiệu quả trên số va chạm chung phụ thuộc vào bản chất các chất phản ứng và vào nhiệt độ. Khi nhiệt độ tăng chuyển động nhiệt của các phân tử tăng, nên tần số va chạm tăng, nhưng lý do chính là tần số va chạm có hiệu quả tăng lên nhiều hơn làm cho tốc độ phản ứng tăng lên mạnh.

Đối với phản ứng thuận nghịch, $E_{a(t)}$ là năng lượng hoạt hóa của phản ứng thuận, $E_{a(n)}$ là năng lượng hoạt hóa của phản ứng nghịch thì:

$$E_{a(t)} - E_{a(n)} = \Delta H_t \text{ (entanpi của phản ứng thuận)}$$

và $E_{a(n)} - E_{a(t)} = \Delta H_n \text{ (entanpi của phản ứng nghịch)}$

$$\Delta H_t = -\Delta H_n$$

Ảnh hưởng của chất xúc tác

Chất xúc tác là chất làm tăng tốc độ phản ứng và còn lại sau khi kết thúc phản ứng.

Sự xúc tác đồng thể là sự xúc tác trong đó chất xúc tác và các chất trong phản ứng cùng pha. Khi chất xúc tác khác pha với chất phản ứng là sự xúc tác dị thể.

Chất xúc tác có tính chọn lọc, nghĩa là một chất xúc tác làm xúc tác cho phản ứng này, nhưng chưa chắc làm xúc tác cho phản ứng khác.

Chất xúc tác làm tăng tốc độ cho cả phản ứng thuận và phản ứng nghịch với số lần bằng nhau, nghĩa là chất xúc tác làm cho cân bằng phản ứng đạt được nhanh chóng hơn. Chất xúc tác không làm chuyển dịch cân bằng.

Chất xúc tác làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng:

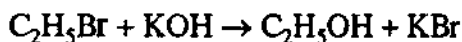
$$\left. \begin{array}{l} \text{Khi có mặt chất xúc tác: } \ln k' = -\frac{E'_a}{RT} + \ln C \\ \text{Khi vắng mặt chất xúc tác: } \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln C \end{array} \right\} E'_a < E_a$$

Trừ hai phương trình cho nhau:

$$\ln \frac{v'}{v} = \ln \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E_a'}{RT}$$

BÀI TẬP

9.1. Phản ứng sau xảy ra trong dung dịch:



Nồng độ ban đầu của KOH là 0,07 M. Sau 30 phút người ta lấy ra 10 ml dung dịch hỗn hợp phản ứng thì thấy nó phản ứng vừa đủ với 12,84 ml dung dịch HCl 0,05M. Tính tốc độ trung bình của phản ứng trong khoảng thời gian trên.

Bài giải

Nồng độ KOH còn lại trong dung dịch sau 30 phút là C_M :

$$10 \cdot 10^{-3} \cdot C_M = 12,84 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05 \Rightarrow C_M(KOH) = 0,0642.$$

Nồng độ KOH đã phản ứng: $0,07 - 0,0642 = 0,0058$ M.

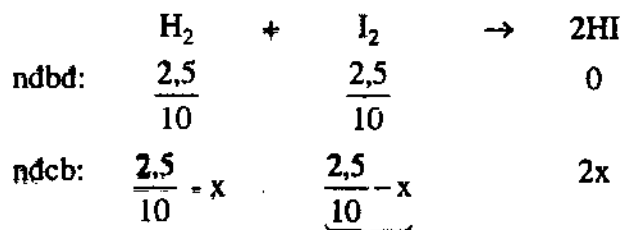
Tốc độ trung bình trong 30 phút đầu là:

$$v = -\frac{\Delta[KOH]}{\Delta t} = \frac{0,0058}{30} = 1,93 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}.\text{ph}^{-1}$$

9.2. $H_2(k) + I_2(k) \rightarrow 2HI(k)$

Trộn 2,5 mol H_2 với 2,5 mol I_2 trong bình dung tích 10 lít. Sau 20 giây còn lại 2,4 mol I_2 . Tính tốc độ trung bình của phản ứng theo I_2 và theo HI trong 20 giây đầu.

Bài giải



$$\frac{2,4}{10} \Rightarrow x = 0,01 \text{ M} \Rightarrow 2x = 0,02 \text{ M}.$$

$$\bar{v} = -\frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = +\frac{\Delta[HI]}{2\Delta t} = \frac{0,01}{20} = \frac{0,02}{2.20} = 5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$$



Tốc độ ban đầu v_0 và nồng độ ban đầu $[\text{CH}_3\text{Br}]_0$ và $[\text{KOH}]_0$ như sau:

Thí nghiệm	$[\text{CH}_3\text{Br}]_0, \text{M}$	$[\text{KOH}]_0, \text{M}$	$v_0, \text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$
1	0,10	0,10	$2,80.10^{-6}$
2	0,10	0,17	$4,76.10^{-6}$
3	0,033	0,20	$1,85.10^{-6}$

a. Xác định bậc riêng phần của CH_3Br , của KOH và bậc của phản ứng.

b. Tính hằng số tốc độ k của phản ứng.

Bài giải

a. Công thức tổng quát tính tốc độ ban đầu cho phản ứng là:

$$v_0 = k[\text{CH}_3\text{Br}]_0^p [\text{OH}^-]_0^q$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k(0,10)^p (0,17)^q}{k(0,10)^p (0,1)^q} \Rightarrow \frac{4,76.10^{-6}}{2,80.10^{-6}} = \frac{(0,17)^q}{(0,10)^q} = 1,7 \Rightarrow q = 1.$$

Vậy bậc riêng phần của KOH là $q = 1$ và có thể suy ra công thức tính tốc độ cho thí nghiệm 4 bằng cách tăng nồng độ ban đầu của KOH lên gấp đôi so với thí nghiệm 1:

$$v_4 = k[\text{CH}_3\text{Br}]^p [\text{OH}^-] = k(0,10)^p (0,20) = 2,80.10^{-6}.2$$

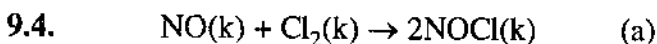
$$\frac{v_3}{v_4} = \frac{k(0,033)^p (0,20)}{k(0,10)^p (0,20)} \Rightarrow \frac{1,85.10^{-6}}{5,60.10^{-6}} = \frac{(0,033)^p}{(0,10)^p} = 0,33 \Rightarrow p = 1.$$

Bậc riêng phần của CH_3Br là $p = 1$. Từ đó:

$$v = k[\text{CH}_3\text{Br}] [\text{OH}^-]$$

và bậc của phản ứng là $p + q = 2$.

$$\text{b. } k = \frac{v}{[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]} = \frac{2,80.10^{-6}}{(0,10)(0,10)} = 2,80.10^{-4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$



Phản ứng (a) có cơ chế như sau:

$2\text{NO}(k) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2(1)$: cân bằng được xác lập nhanh.

$\text{N}_2\text{O}_2(k) + \text{Cl}_2(k) \rightarrow 2\text{NOCl}(2)$: tốc độ phản ứng chậm

a. Chứng minh rằng cơ chế trên phù hợp với phương trình tốc độ:

$$v = k[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

b. Phân tử số của giai đoạn cơ bản (1) và (2) bằng bao nhiêu?

Bài giải

a. Tốc độ phản ứng (a) được quyết định bởi giai đoạn chậm (2):

$$v = k'[\text{N}_2\text{O}_2] [\text{Cl}_2]$$

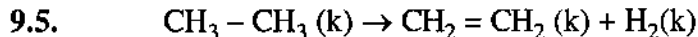
Nhưng N_2O_2 được tạo ra theo giai đoạn (1):

$$K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \Rightarrow [\text{N}_2\text{O}_2] = K[\text{NO}]^2$$

Thay $[\text{N}_2\text{O}_2]$ vào phương trình tính v:

$$v = k'K [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2] = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

b. Phân tử số của giai đoạn (1) là 2, của giai đoạn (2) cũng là 2.



Tốc độ phản ứng được tính bằng công thức:

$$-\frac{dC}{dt} = kC \text{ với } C = [\text{CH}_3 - \text{CH}_3]$$

a. Thiết lập công thức liên hệ giữa hằng số tốc độ k, thời gian phản ứng t và nồng độ chất phản ứng $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$.

b. Tính thời gian để một nửa nồng độ ban đầu của $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ bị phân hủy ở 527°C , biết rằng hằng số tốc độ k ở nhiệt độ này là $4,6 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

Bài giải

$$a. -\frac{dC}{dt} = kC \Rightarrow -\int \frac{dC}{C} = \int k dt \Rightarrow -\ln C = kt + \text{const.}$$

$$\text{Khi } t = 0 \Rightarrow \text{const} = -\ln C_0:$$

$$-\ln C = kt - \ln C_0 \Rightarrow \ln \frac{C_0}{C} = kt$$

b. Khi $C = \frac{1}{2}C_0$:

$$\ln = \frac{C_0}{\frac{C_0}{2}} = kt \Rightarrow \ln 2 = kt \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{4,6 \cdot 10^{-4}} = 1507s.$$

$t_{1/2}$ là thời gian để một nửa lượng chất phản ứng ban đầu đã phản ứng.

9.6. Thời gian bán rã (chu kì bán rã) $t_{1/2}$ của đồng vị phóng xạ ^{95}Zr là 60 ngày. Tính thời gian để 20% khối lượng Zr bị phân rã.

Bài giải

Từ số liệu ở bài tập 9.5 ta có:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{60} = 1,155 \cdot 10^{-2} \text{ ngày}^{-1}$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \Rightarrow t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{k} \ln \frac{m_0}{m}$$

$$t = \frac{1}{1,155 \cdot 10^{-2}} \ln \frac{100}{80} = 19,32 \text{ ngày}$$

9.7. $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

Phản ứng là bậc hai (bậc một đối với mỗi chất phản ứng). Nồng độ ban đầu mỗi chất phản ứng đều bằng $C = 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$:

a. Thiết lập phương trình liên hệ giữa hằng số tốc độ k , nồng độ C và thời gian phản ứng.

b. Tính thời gian để một nửa lượng OH^- đã phản ứng, biết rằng hằng số tốc độ $k = 1,60 \cdot 10^{-1} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Bài giải

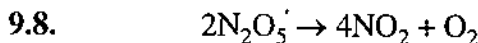
$$\text{a. } v = -\frac{dC}{dt} = kC^2 \Rightarrow \int -\frac{dC}{C^2} = \int k dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{C} = kt + \text{const}; \text{ khi } t = 0 \Rightarrow \frac{1}{C_0} = \text{const}$$

$$\text{Vậy } \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt.$$

b. Khi $C = \frac{C_0}{2}$ ta có $\frac{1}{\frac{C_0}{2}} - \frac{1}{C_0} = kt \Rightarrow \frac{2}{C_0} - \frac{1}{C_0} = kt$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{kC_0} = \frac{1}{1,60 \cdot 10^{-1} \cdot 0,05} = 125 \text{ s.}$$



Ở 25°C hằng số tốc độ là $k_1 = 1,72 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Ở 35°C hằng số tốc độ $k_2 = 6,65 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

a. Tính năng lượng hoạt hóa E_a của phản ứng.

b. Tính hệ số nhiệt độ γ của phản ứng.

Bài giải

a. $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

$$\ln \frac{6,65 \cdot 10^{-5}}{1,72 \cdot 10^{-5}} = \frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{308} \right)$$

$$\Rightarrow E_a = 103 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b. $\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \Rightarrow \frac{6,65 \cdot 10^{-5}}{1,72 \cdot 10^{-5}} = \gamma^{\frac{308 - 298}{10}}$

$$\Rightarrow \gamma = 3,9.$$



Ở 61°C hằng số tốc độ của phản ứng thuận $k_t = 1,62 \cdot 10^{-5} \text{ ph}^{-1}$ và hằng số tốc độ của phản ứng nghịch $k_n = 1,57 \cdot 10^{-6} \text{ ph}^{-1}$.

Ở 71°C , $k_t = 6,35 \cdot 10^{-5} \text{ ph}^{-1}$; $k_n = 4,45 \cdot 10^{-6} \text{ ph}^{-1}$.

a. Tính $E_{a(t)}$ của phản ứng thuận và $E_{a(n)}$ của phản ứng nghịch.

b. Tính ΔH của phản ứng thuận và phản ứng nghịch.

Bài giải

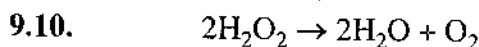
a. $\ln \frac{6,35 \cdot 10^{-5}}{1,62 \cdot 10^{-5}} = \frac{E_{a(t)}}{8,314} \left(\frac{1}{334} - \frac{1}{344} \right) \Rightarrow E_{a(t)} = 130,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$

$$\ln \frac{4,45 \cdot 10^{-6}}{1,57 \cdot 10^{-6}} = \frac{E_{a(n)}}{8,314} \left(\frac{1}{334} - \frac{1}{344} \right) \Rightarrow E_{a(n)} = 99,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b. $\Delta H_{(t)} = 130,5 - 99,5 = 31 \text{ kJ}$.

$$\Delta H_{(n)} = 99,5 - 130,5 = -31 \text{ kJ}$$

hoặc $\Delta H_{(t)} = -\Delta H_{(n)}$



Năng lượng hoạt hóa E_a của phản ứng là $73,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Khi có chất xúc tác enzym $E'_a = 1,74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Hỏi tốc độ phản ứng tăng lên bao nhiêu lần khi có chất xúc tác so với khi không có chất xúc tác ở 22°C .

Bài giải

$$\ln \frac{k'}{k} = \ln \frac{v'}{v} = \frac{(73,3 - 1,74)10^3}{8,314 \cdot 295} \Rightarrow \frac{v'}{v} = 4,7 \cdot 10^{12} \text{ lần.}$$

Chương 10

CHIỀU PHẢN ỨNG OXI HÓA - KHỬ VÀ CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN - HÓA

TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Điện cực kim loại

Điện cực kim loại gồm kim loại nguyên chất nhúng trong dung dịch chứa ion của nó. Giữa kim loại và dung dịch xuất hiện một hiệu số điện thế gọi là *thế điện cực tuyệt đối của điện cực*.

Điện cực oxi hóa - khử

Điện cực oxi hóa khử là điện cực gồm kim loại trơ (thường là Pt hoặc Au) nhúng trong dung dịch chứa một cặp oxi hóa – khử. Ví dụ, Pt nhúng trong dung dịch chứa cặp oxi hóa – khử $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$. Giữa kim loại và dung dịch cũng xuất hiện một hiệu số điện thế.

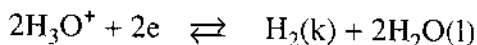
Điều kiện chuẩn của các loại điện cực

- Kim loại dùng làm điện cực và các chất tham gia phản ứng điện cực phải nguyên chất.
- Nếu chất tham gia phản ứng điện cực là chất khí thì áp suất riêng phần của nó bằng 1 atm.
- Nếu chất (hoặc ion) tham gia phản ứng điện cực tan trong dung dịch thì nồng độ của nó là 1 mol . l⁻¹.
- Nhiệt độ xác định.

Điện cực hidro chuẩn

Giá trị tuyệt đối của thế điện cực không thể xác định được, nên người ta phải chọn một điện cực làm chuẩn và quy ước cho nó một giá trị thế điện cực. Đó là điện cực hidro chuẩn.

Điện cực hidro chuẩn gồm dây Pt phủ muối Pt có khả năng hấp phụ tốt khí hidro (dạng khử – kh) được nhúng trong dung dịch H_2SO_4 là dung dịch chứa các ion H_3O^+ (dạng oxi hóa – ox). Khi đó cân bằng sau được thiết lập:

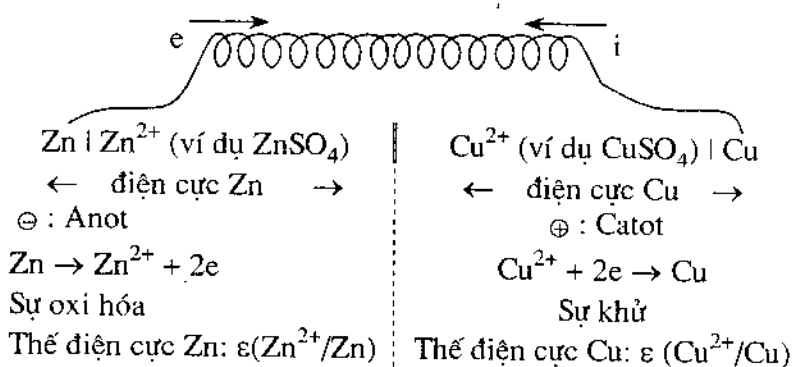


với điều kiện $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1\text{M}$, $P_{\text{H}_2} = 1\text{atm}$.

Người ta quy ước thế điện cực của điện cực chuẩn hidro ở nhiệt độ bất kì bằng 0,00 V và được kí hiệu $\varepsilon^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0,00\text{ V}$.

Pin điện hóa

Pin điện hóa là dụng cụ trong đó xảy ra phản ứng oxi hóa – khử, nhưng sự oxi hóa và sự khử xảy ra ở hai nơi khác nhau. Electron chuyển từ chất khử sang chất oxi hóa nhờ một dây dẫn điện tạo nên dòng điện. Chiều dòng điện được quy ước ngược với chiều đi chuyển của electron trong dây dẫn điện. Ví dụ, pin Zn – Cu. Sơ đồ của pin được quy ước viết như sau:



Trong pin, accu, điện phân người ta quy ước nơi xảy ra sự oxi hóa là anot, nơi xảy ra sự khử là catot.

Chiều dòng điện trong pin sớ dĩ được quy ước từ catot sang anot vì thế của điện cực dương cao hơn thế của điện cực âm:

$$\varepsilon(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > \varepsilon(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

Suất điện động của pin điện hóa

Suất điện động E của pin là hiệu số điện thế lớn nhất giữa hai điện cực của pin và được tính bằng công thức:

$$E = \varepsilon_{\oplus} - \varepsilon_{\ominus} > 0$$

$\varepsilon_{\oplus}$ và $\varepsilon_{\ominus}$ - thế của điện cực dương và thế của điện cực âm.

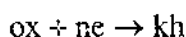
Nếu hai điện cực đều ở điều kiện chuẩn thì suất điện động chuẩn E^0 của pin là:

$$E^0 = \varepsilon_{\oplus}^0 - \varepsilon_{\ominus}^0$$

Thế điện cực chuẩn

Để có thể so sánh được thế điện cực của các điện cực khác nhau người ta quy ước các điều kiện giống nhau cho mọi điện cực để đo thế điện cực của chúng. Các quy ước như sau:

- Lấy điện cực hydro chuẩn làm chuẩn: $\varepsilon^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$.
- Các điện cực cần đo thế cũng ở điều kiện chuẩn.
- Chiều của quá trình hóa học xảy ra ở các điện cực phải giống nhau và được quy ước là chiều của quá trình khử:



ox – dạng oxi hóa; kh – dạng khử.

Để đo thế điện cực chuẩn của điện cực nào đó, người ta lắp điện cực chuẩn đó với điện cực hydro chuẩn thành một pin và đo suất điện động chuẩn của pin:

$$E^0 = \varepsilon_{\oplus}^0 - \varepsilon_{\ominus}^0 > 0$$

Nếu điện cực chuẩn cần đo là điện cực dương của pin thì:

$$E^0 = \varepsilon_{\oplus}^0 - \varepsilon^0(\text{H}^+/\text{H}_2) > 0.$$

Vì $\varepsilon^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$ nên $\varepsilon_{\oplus}^0 = E^0$ nghĩa là $\varepsilon_{\oplus}^0 > 0$.

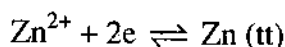
Nếu điện cực chuẩn cần đo là điện cực âm của pin thì:

$$E^0 = \varepsilon^0(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varepsilon_{\ominus}^0 > 0$$

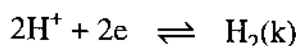
Vậy $\varepsilon_{\ominus}^0 = -E^0$, nghĩa là $\varepsilon_{\ominus}^0 < 0$.

Bằng cách xác định như vậy, người ta lập được bảng thế điện cực chuẩn của các điện cực khác nhau. Ví dụ, ở 25°C thế điện cực chuẩn của một số điện cực như sau:

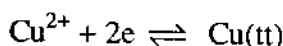
$$\varepsilon^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763\text{V}, \text{ ứng với quá trình khử sau:}$$



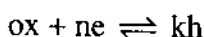
$$\varepsilon^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00\text{ V}, \text{ ứng với quá trình khử sau:}$$



$$\varepsilon^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,337\text{ V}, \text{ ứng với quá trình khử sau:}$$



Thế điện cực chuẩn còn được gọi là thế oxi hóa – khử chuẩn hoặc thế khử chuẩn của cặp oxi hóa – khử và kí hiệu là $\varepsilon^0(\text{ox/kh})$ ứng với quá trình khử sau:



Các yếu tố ảnh hưởng đến thế khử. Công thức Nemst

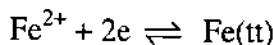
$$\varepsilon(\text{ox/kh}) = \varepsilon^0(\text{ox/kh}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{kh}]^b}$$

nếu: $a \text{ ox} + ne \rightleftharpoons b \text{ kh}$

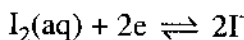
ở 25°C, nghĩa là $T = 298\text{K}$ ta có:

$$\varepsilon(\text{ox/kh}) = \varepsilon^0(\text{ox/kh}) + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{kh}]^b}$$

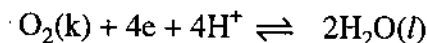
Ví dụ:



$$\varepsilon(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = \varepsilon^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Fe}^{2+}]$$



$$\varepsilon(\text{I}_2/\text{I}^-) = \varepsilon^0(\text{I}_2/\text{I}^-) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$$



$$\varepsilon(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = \varepsilon^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,059}{4} \lg P_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4.$$

Chiều của phản ứng oxi hóa – khử trong dung dịch nước

Phản ứng oxi hóa – khử trong dung dịch nước xảy ra theo chiều:

$$\Delta G = -nFE < 0$$

Nếu phản ứng ở điều kiện chuẩn:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 < 0$$

ΔG và ΔG^0 – thế đẳng áp của phản ứng ở điều kiện nghiên cứu và thế đẳng áp chuẩn của phản ứng (J);

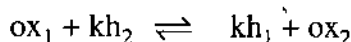
n – số electron trao đổi giữa chất oxi hóa và chất khử trong phản ứng;

F = hằng số Faraday, $F \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

$$E = \varepsilon(\text{ox}_1/\text{kh}_1) - \varepsilon(\text{ox}_2/\text{kh}_2);$$

$$E^0 = \varepsilon^0(\text{ox}_1/\text{kh}_1) - \varepsilon^0(\text{ox}_2/\text{kh}_2);$$

ox_1 , kh_1 , ox_2 và kh_2 ứng với phản ứng sau:



Ví dụ, xét phản ứng sau:



$$\varepsilon^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,7991\text{V} \text{ và } \varepsilon^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00\text{V ở } 25^\circ\text{C}.$$

a. Hỏi phản ứng di theo chiều nào ở điều kiện chuẩn và 25°C .

b. Một hỗn hợp chứa bột Ag, dung dịch bão hòa AgI và HI 1M.

Hỏi chiều phản ứng trong điều kiện này và 25°C . Cho biết tích số tan của AgI là $1,5 \cdot 10^{-16}$.

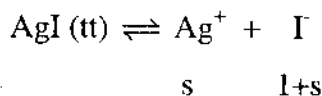
Bài giải

Ở điều kiện chuẩn và 25°C :

$$\Delta G^0 = -2.96500 (0,00 - 0,7991) > 0.$$

Phản ứng xảy ra theo chiều nghịch.

b. Nồng độ Ag^+ trong dung dịch HI 1M:



$$s(1+s) = 1,5 \cdot 10^{-16} \Rightarrow s \ll 1, \text{ nên } s = 1,5 \cdot 10^{-16} \text{ mol.l}^{-1} = [\text{Ag}^+]$$

$$\varepsilon(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,7991 + 0,059 \lg 1,5 \cdot 10^{-16} = -0,1345 \text{ V}.$$

Trong dung dịch HI 1M, nồng độ $[\text{H}^+] = 1\text{M}$ (ở điều kiện chuẩn), nên thế khử của cặp H^+/H_2 không đổi. Vậy:

$$\Delta G = -2,96500 (0,00 + 0,1345) < 0$$

Phản ứng xảy ra theo chiều thuận, nghĩa là Ag đẩy được hydro khỏi dung dịch HI 1M.

Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa – khử trong dung dịch nước

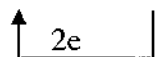
Xuất phát từ công thức $\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE^0$ ta có:

$$\ln K = + \frac{nFE^0}{RT}$$

Ở 25°C:

$$\lg K = \frac{nE^0}{0,059}$$

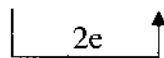
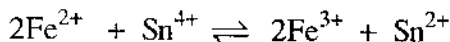
Ví dụ: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$



$$\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}, \quad \varepsilon^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$$

$$\lg K = \frac{2(0,771 - 0,15)}{0,059} = 21,05 \Rightarrow K = 1,12 \cdot 10^{21}.$$

Nếu phản ứng trên được viết ngược lại:



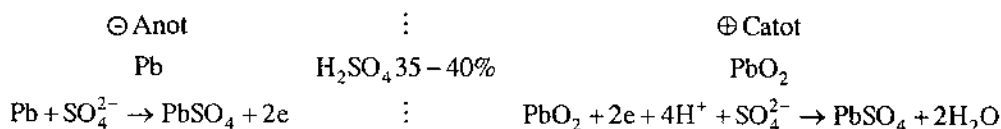
$$\lg K' = \frac{2(0,15 - 0,771)}{0,059} = -21,05 \Rightarrow K' = 8,9 \cdot 10^{-22},$$

$$\text{nghĩa là } K' = \frac{1}{K} = \frac{1}{1,12 \cdot 10^{21}} = 8,9 \cdot 10^{-22}.$$

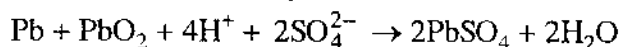
Acquy

Acquy là dụng cụ biến hóa năng thành điện năng giống pin, nhưng khác pin ở chỗ sau khi phóng điện có thể được tích điện lại nhờ nguồn điện bên ngoài.

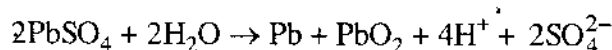
Cấu tạo của acquy chì (acquy axit) và quá trình phóng điện:



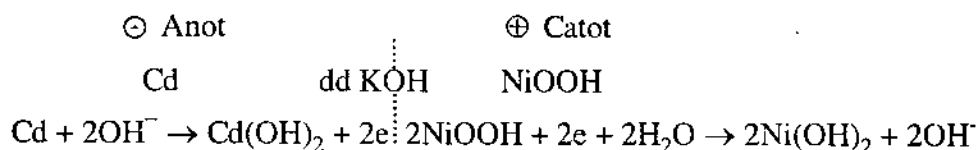
Phản ứng oxi hóa – khử xảy ra khi phóng điện:



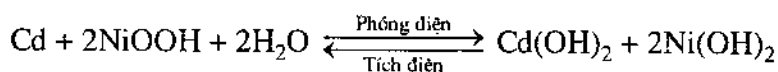
Khi tích điện cho acquy, ta nối catot với cực dương của nguồn điện và anot với cực âm của nguồn điện bên ngoài. Phản ứng oxi hóa – khử sẽ xảy ra ngược với phản ứng khi phóng điện:



Cấu tạo của acquy cadimi-niken (acquy kiềm) và sự phóng điện:



Phản ứng oxi hóa - khử xảy ra khi phóng điện và tích điện acquy kiềm như sau:



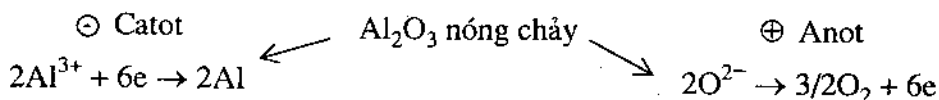
Sự điện phân

Sự điện phân là quá trình oxi hóa – khử xảy ra ở bề mặt các điện cực khi cho dòng điện một chiều đi qua hợp chất nóng chảy hoặc dung dịch chất điện li.

Điện phân hợp chất nóng chảy

Ở anot (cực +) xảy ra sự oxi hóa, ở catot (cực –) xảy ra sự khử.

Ví dụ, điện phân Al_2O_3 nóng chảy trong criolit để sản xuất Al:

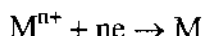


Điện phân chất điện li trong dung dịch nước

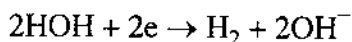
Trong dung dịch nước, ngoài các ion của chất điện li còn các ion H^+ và OH^- của nước. Do đó sự phóng điện ở các điện cực có sự cạnh tranh giữa các ion của chất điện li và các ion của nước. Quá trình nào sẽ xảy ra trước hết phụ thuộc vào giá trị thế khử của các cặp oxi hóa – khử, nhưng đây không phải là yếu tố duy nhất mà vật liệu làm điện cực, mật độ dòng điện, thành phần dung dịch, nhiệt độ, ... cũng là những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến sự tạo ra các sản phẩm khác nhau của quá trình điện phân.

- Quá trình xảy ra ở catot (điện cực âm):

Thông thường những ion kim loại ứng với $\varepsilon^0(\text{M}^{n+}/\text{M}) \geq \varepsilon^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$ thì khi điện phân trong dung dịch trung tính ion kim loại bị khử:



Ngược lại nếu $\varepsilon^0(\text{M}^{n+}/\text{M}) < \varepsilon^0(\text{Ti}^{2+}/\text{Ti})$ thì khi điện phân trong dung dịch trung tính, các ion của H_2O bị khử:



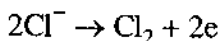
Khi điện phân dung dịch chứa ion kim loại nằm giữa Sn và Ti trong dãy thế khử chuẩn, thì tùy thuộc vào nồng độ ion kim loại và điều kiện điện phân mà kim loại thoát ra hay H_2 thoát ra.

- Quá trình xảy ra ở anot (điện cực dương) trơ:

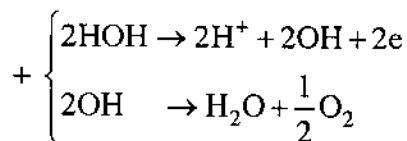
Ở anot trơ, anion bị oxi hóa khó dần theo thứ tự sau:

Anion không chứa oxi (trừ F^-) – anion OH^- – anion gốc axit chứa oxi.

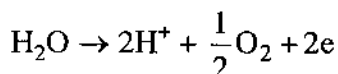
Ví dụ, ở anot chỉ có các anion Cl^- và H_2O thì sẽ xảy ra:



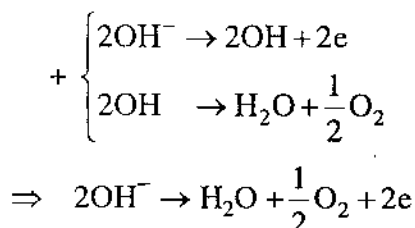
Nếu ở anot chỉ có anion SO_4^{2-} và H_2O thì sẽ xảy ra:



Cộng hai quá trình lại ta có:



Nếu ở anot chỉ có các anion OH^- của kiềm và H_2O thì:



• Quá trình xảy ra ở anot hoạt động:

Trong trường hợp này có ba quá trình oxi hóa cạnh tranh nhau, đó là sự oxi hóa nước thoát ra oxi, sự oxi hóa anion của chất điện li và sự oxi hóa kim loại làm vật liệu anot (gọi là anot tan).

Nếu kim loại anot có thế khử bé hơn hai hệ điện hóa kia trong dãy thế khử chuẩn thì sẽ quan sát thấy sự hòa tan anot kim loại. Trong trường hợp ngược lại sẽ xảy ra sự oxi hóa anion của chất điện li hoặc sự thoát ra oxi như ở anot trơ.

Định luật điện phân

$$m = \frac{AIt}{nF}$$

m – khối lượng chất thoát ra ở anot hoặc catot khảo sát, g;

A – khối lượng mol nguyên tử của chất thoát ra ở điện cực khảo sát, g;

n – số oxi hóa của ion bị khử điện tích ở điện cực khảo sát;

I – cường độ dòng điện điện phân, A;

T – thời gian điện phân, s;

F – hằng số Faraday, $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

Thế phân hủy

Hiệu số điện thế tối thiểu của dòng điện một chiều giữa hai điện cực khi tiến hành điện phân để sự điện phân bắt đầu xảy ra gọi là *thế phân hủy*.

Quá thế

Quá thế = Thế phân hủy thực tế – Thế phân hủy lý thuyết

Thế phân hủy lý thuyết bằng suất điện động của pin tạo bởi các chất thoát ra ở hai điện cực khi điện phân.

Quá thế phụ thuộc vào vật liệu làm điện cực, thành phần dung dịch, trạng thái các chất thoát ra ở các điện cực khi điện phân, mật độ dòng điện, nhiệt độ, ...

Sự ăn mòn kim loại

Sự ăn mòn kim loại là sự tự phá hủy vật liệu kim loại gây nên bởi các chất ở môi trường xung quanh.

Sự ăn mòn hóa học

Sự ăn mòn hóa học còn được gọi là sự ăn mòn khô hay sự ăn mòn khí. Đó là sự ăn mòn do tác dụng hóa học trực tiếp của vật liệu kim loại với các chất khí có mặt trong môi trường tiếp xúc với nó. Sự ăn mòn này xảy ra ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ bình thường, khi mà sự ngưng tụ hơi ẩm trên bề mặt vật liệu kim loại không thể có được.

Sự ăn mòn điện hóa

Sự ăn mòn điện hóa hay sự ăn mòn ướt, sự ăn mòn trong dung dịch chất điện li. Sự có mặt đồng thời oxi và nước thiên nhiên (nước hòa tan chất điện li, như H_2CO_3) là hai yếu tố thuận lợi cho sự ăn mòn.

Kim loại không nguyên chất tiếp xúc với oxi không khí và nước thiên nhiên tạo nên những vi pin điện hóa bị ăn mòn, do kim loại đó đóng vai trò anot của pin, còn tạp chất trong kim loại là catot.

Sự ăn mòn sinh học

Sự ăn mòn sinh học là sự ăn mòn gây nên bởi nấm và vi sinh vật trong môi trường mà kim loại tiếp xúc.

Các phương pháp bảo vệ vật liệu kim loại khỏi bị ăn mòn

- Dùng các hợp kim bền đối với môi trường.
- Phủ bề mặt vật liệu kim loại bằng các chất hay vật liệu bền.

- Xử lý môi trường ăn mòn.
- Phương pháp điện hóa: phương pháp bảo vệ catot, phương pháp protector.
- Để chống ăn mòn sinh học, người ta trộn chất chống nấm, chống vi sinh vật vào chất phủ bề mặt kim loại.

BÀI TẬP

10.1. Hãy thiết lập một pin gồm hai điện cực chuẩn ở 25°C. Một điện cực là Pt trong dung dịch $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, điện cực kia là Pt trong dung dịch $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

- Tính suất điện động của pin, biết rằng $\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771\text{V}$; $\varepsilon^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V}$.
- Nếu nồng độ của $\text{Sn}^{4+} = 0,01\text{M}$, của $\text{Sn}^{2+} = 0,1\text{M}$; của $\text{Fe}^{3+} = 0,1\text{M}$ và $\text{Fe}^{2+} = 0,001\text{M}$ thì suất điện động ở 25°C của pin này là bao nhiêu?
- Từ kết quả thu được ở câu a và b, hãy cho biết muốn tăng suất điện động của một pin, cần phải thay đổi nồng độ của các cặp oxi hóa – khử ở các điện cực như thế nào?

Bài giải



$$\text{a. } E = \varepsilon_+^0 - \varepsilon_-^0 = 0,771 - 0,15 = 0,62\text{V}$$

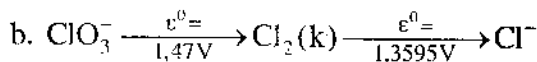
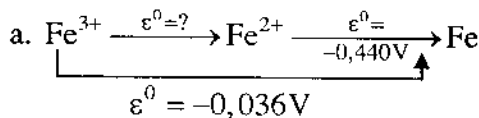
$$\text{b. } \varepsilon(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,1}{0,001} = 0,79\text{V}.$$

$$\varepsilon(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,01}{0,1} = 0,09\text{V}.$$

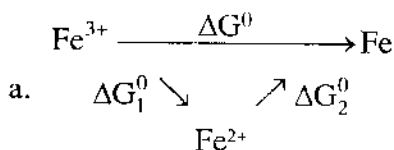
$$E = 0,79 - 0,09 = 0,70\text{V}.$$

- Để tăng suất điện động của pin, cần tăng ε_+ và giảm ε_- , nghĩa là tăng nồng độ dạng oxi hóa, giảm nồng độ dạng khử ở catot, đồng thời giảm nồng độ dạng oxi hóa, tăng nồng độ dạng khử ở anot.

10.2 Tính $\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ và $\varepsilon^0(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$ ở 25°C dựa vào các số liệu sau:



Bài giải



$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$$

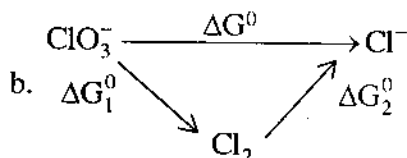
$$-nF\varepsilon^0 = -n_1F\varepsilon_1^0 - n_2F\varepsilon_2^0$$

$$+ 3F\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = +1F\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 2F\varepsilon^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

$$\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 3\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) - 2\varepsilon^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

$$\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 3(-0,036) - 2(-0,440)$$

$$\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,772\text{V}.$$



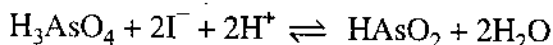
$$6\varepsilon^0(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = +5\varepsilon^0(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2) + 1\varepsilon^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$$

$$\Rightarrow \varepsilon^0(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = 1,45\text{V}.$$

10.3. Cho biết thế khử chuẩn ở 25°C của các cặp sau:

$$\varepsilon^0(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = 0,559\text{V} \text{ và } \varepsilon^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,5355\text{V}$$

a. Hỏi chiều của phản ứng sau ở điều kiện chuẩn và 25°C:



b. Nếu chỉ biến đổi pH (các điều kiện khác giữ nguyên như câu a) thì ở giá trị nào của pH phản ứng trên bắt đầu đổi chiều?

c. Tính hằng số cân bằng K của phản ứng thuận và phản ứng nghịch.

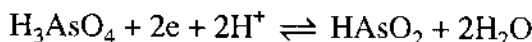
Bài giải

a. Vì $\varepsilon^0(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) > \varepsilon^0(\text{I}_2/\text{I}^-)$ nên phản ứng đi theo chiều thuận.

b. Để đổi chiều phản ứng cân có điều kiện:

$$\varepsilon(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) < \varepsilon(\text{I}_2/\text{I}^-)$$

Cần tính $\varepsilon(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2)$ theo pH:



Vì chỉ biến đổi pH so với câu a nên $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = [\text{HAsO}_2] = 1\text{M}$. Từ đó:

$$\varepsilon(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = \varepsilon^0(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) + \frac{0,059}{2} \lg[\text{H}^+]^2 < 0,5355\text{V}$$

$$\varepsilon(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = 0,559 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{H}^+]^2 < 0,5355\text{V}$$

$$\Rightarrow 0,559 - 0,059 \text{ pH} < 0,5355 \text{ V}$$

$$\Rightarrow \text{pH} > 0,40.$$

Vậy ở pH = 0,40 thì phản ứng bắt đầu đổi chiều, vì ở pH này thế khử của cặp I_2/I^- không đổi so với điều kiện chuẩn.

$$\text{c. } \lg K = \frac{nE^0}{0,059} = \frac{2(0,559 - 0,5355)}{0,059} = 0,7966$$

$$\Rightarrow K = 6,26.$$

Hằng số K của phản ứng nghịch:

$$\lg K' = \frac{2(0,5355 - 0,559)}{0,059} = -0,7966$$

$$\Rightarrow K' = 0,16.$$

$$\text{hoặc } K' = \frac{1}{K} = \frac{1}{6,26} = 0,16.$$

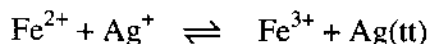
10.4. Cho biết thế khử chuẩn của các cặp sau ở 25°C:

$$\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V} \quad \text{và} \quad \varepsilon^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,7991 \text{ V}$$

a. Viết phương trình hóa học xảy ra khi cho các cặp phản ứng với nhau ở điều kiện chuẩn và 25°C.

- b. Trộn 50ml dung dịch AgNO_3 0,01 M với 25ml dung dịch $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 0,02M, 25ml dung dịch $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,05 M và bột Ag dư.

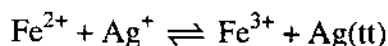
Hãy tính ΔG của phản ứng sau trong điều kiện này ở 25°C :



Từ kết quả thu được hãy cho biết chiều phản ứng trên.

Bài giải

- a. $\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) < \varepsilon^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ nên phản ứng xảy ra như sau:



- b. Nồng độ các ion sau khi trộn:

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-2} \frac{50}{100} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}; [\text{Fe}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-2} \frac{25}{100} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-2} \frac{25}{100} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\varepsilon(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,7991 + 0,59 \lg 5 \cdot 10^{-3} = 0,6633 \text{ V}$$

$$\varepsilon(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 + 0,059 \lg \frac{1,25 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,7945 \text{ V}$$

$$\Delta G = -nFE = -1.96500 (0,6633 - 0,7945) = 12660,8 \text{ J} > 0$$

Có thể tính ΔG theo công thức sau:

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$$

$$Q_c = \frac{1,25 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 500; \lg K = \frac{1(0,7991 - 0,771)}{0,059} = 0,476$$

$$\Rightarrow K = 2,994$$

$$\Delta G = 8,314 \cdot 298 \ln \frac{500}{2,994} = 12680 \text{ J} > 0$$

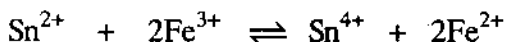
$\Delta G > 0$: Vậy phản ứng đi theo chiều nghịch.

- 10.5. Trộn 10 ml dung dịch SnCl_2 0,100 M với 10 ml dung dịch FeCl_3 0,100 M.

Xác định thành phần của hệ khi cân bằng. Từ đó suy ra thế khử của các cặp trong dung dịch lúc cân bằng ở 25°C .

$$\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}, \quad \varepsilon^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}.$$

Bài giải



$$\text{Nđbd:} \quad 0,05 \quad 0,05 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{Nđcb:} \quad 0,05 - x \quad 0,05 - 2x \quad x \quad 2x$$

$$\lg K = \frac{2(0,771 - 0,15)}{0,059} = 21,05$$

$$\Rightarrow K = 1,12 \cdot 10^{21}.$$

Hằng số K rất lớn nên có thể coi phản ứng gần hoàn toàn và $x = 0,025 \text{ M}$.

Từ đó $[\text{Sn}^{4+}] = 0,025 \text{ M} = [\text{Sn}^{2+}]$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,05 \text{ M}$ và:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,05 - 2x \approx \varepsilon$$

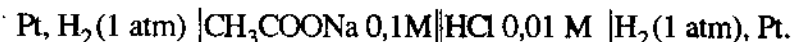
$$[\text{Fe}^{3+}]^2 = \frac{[\text{Sn}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}].K}.$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \left(\frac{0,025(0,05)^2}{0,025 \cdot 1,12 \cdot 10^{21}} \right)^{1/2} = 1,49 \cdot 10^{-12} \text{ M}.$$

Khi cân bằng $\varepsilon_{\text{cb}} = \varepsilon(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \varepsilon(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$ nên:

$$\varepsilon_{\text{cb}} = 0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,025}{0,025} = 0,15 \text{ V}.$$

10.6. Thiết lập một pin nồng độ sau ở 25°C :



Suất điện động của pin là $0,4058 \text{ V}$. Tính hằng số bazơ của bazơ CH_3COO^- .

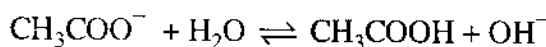
Bài giải

Suất điện động của pin ứng với hiệu số sau:

$$0,4058 = \varepsilon_+^0 + 0,059 \lg 0,01 - \left(\varepsilon_-^0 + 0,059 \lg [\text{H}^+] \right).$$

$$0,4058 = 0,059 \lg \frac{0,01}{[\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{H}^+] = 1,32 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,32 \cdot 10^{-9}} = 7,576 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$



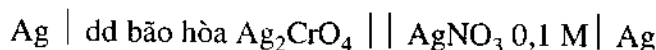
$$\text{Nđbd:} \quad 0,1 \qquad \qquad \qquad 0 \qquad \qquad 0$$

$$\text{Nđcb:} \quad 0,1 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x \text{ với } x = 7,576 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$K_b = \frac{(7,576 \cdot 10^{-6})^2}{0,1} \quad \text{vì } x \ll 0,1 \text{ nên } 0,1 - x = 0,1$$

$$\Rightarrow K_b = 5,74 \cdot 10^{-10}.$$

10.7. Thiết lập một pin sau ở 25°C:



- Tính suất điện động của pin, biết rằng tích số tan của Ag_2CrO_4 là $9 \cdot 10^{-12}$;
- Viết các quá trình hóa học xảy ra ở các điện cực khi pin làm việc, chỉ rõ anot, catot của pin, chiều di chuyển các electron và chiều dòng điện trong pin.

Bài giải

$$\text{a. } K_s = 4s^3 \Rightarrow s = [\text{CrO}_4^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

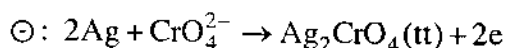
$$s = \sqrt[3]{\frac{9 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2s = 2,62 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

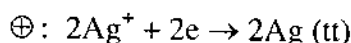
Suất điện động E của pin là:

$$E = 0,059 \lg \frac{0,1}{2,62 \cdot 10^{-4}} = 0,152 \text{ V}$$

b. Điện cực trái là anot:



Điện cực phải là catot:



Các electron chuyển từ anot sang catot, còn chiều dòng điện ngược với chiều di chuyển các electron.

Chương 11

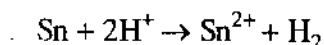
TÍNH CHẤT CHUNG CỦA KIM LOẠI VÀ PHI KIM

BÀI TẬP

- 11.1** Giải thích tại sao khi hoà tan Sn trong dung dịch HCl dư không tạo ra Sn^{4+} mà chỉ tạo ra Sn^{2+} , biết rằng thế khử chuẩn ở 25°C của các cặp như sau: $\varepsilon^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V}$, $\varepsilon^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14\text{V}$.

Bài giải

Vì $\varepsilon^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14\text{V} < \varepsilon^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00\text{V}$, nên xảy ra phản ứng sau:



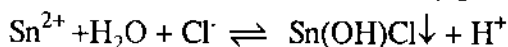
Sn^{2+} tạo ra không khử được H^+ tiếp vì

$$\varepsilon^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V} > \varepsilon^0(\text{H}^+/\text{H}_2).$$

- 11.2.** Tạo sao khi pha dung dịch SnCl_2 phải pha trong môi trường HCl và để bảo vệ dung dịch của nó phải cho thêm vào đó ít hạt Sn.

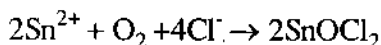
Bài giải

SnCl_2 là muối của bazơ yếu nên ion Sn^{2+} bị thủy phân:

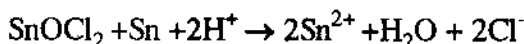


Trong môi trường axit hợp chất ít tan $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ không tạo thành được, vì cân bằng chuyển dịch sang bên trái.

Trong không khí O_2 sẽ oxi hoá Sn^{2+} thành thiếc oxiclơua màu vàng:

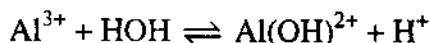


Khi có mặt Sn là chất khử, Sn sẽ khử SnOCl_2 tạo lại Sn^{2+} :



11.3. Tính pH của dung dịch $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,033M, biết rằng hằng số điện li axit K_a của $\text{Al}^{3+}/\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ là 10^{-5} .

Bài giải



$$10^{-5} = \frac{x^2}{0,033 - x}. \text{ Giả thiết } x \ll 0,033, \text{ ta có } 0,033 - x \approx 0,033.$$

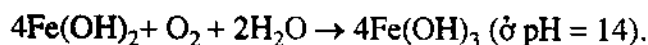
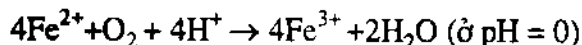
Từ đó: $x = \sqrt{0,033 \cdot 10^{-5}} = 5,74 \cdot 10^{-4} \ll 0,033$. Vậy giả thiết trên là đúng.

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = 5,74 \cdot 10^{-4} \text{M và } \text{pH} = -\lg 5,74 \cdot 10^{-4}$$

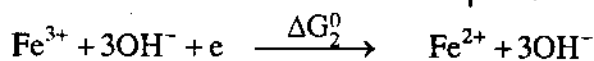
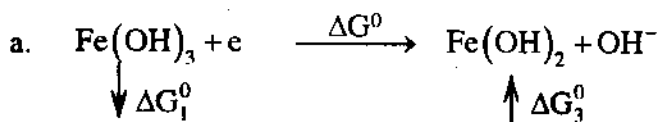
$$\Rightarrow \text{pH} = 3,24.$$

11.4.a. Cho biết $\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771\text{V}$, $\varepsilon^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,229\text{V}$, tích số tan của $\text{Fe}(\text{OH})_3$ là $3,8 \cdot 10^{-38}$, của $\text{Fe}(\text{OH})_2$ là $4,8 \cdot 10^{-16}$. Hãy tính ở 25°C ; $\varepsilon^0[\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2]$ và $\varepsilon^0(\text{O}_2/\text{OH}^-)$ trong môi trường kiềm ($\text{pH} = 14$).

b. Từ các số liệu tính được hãy cho biết trong hai phản ứng sau đây, phản ứng nào xảy ra dễ hơn về mặt nhiệt động?

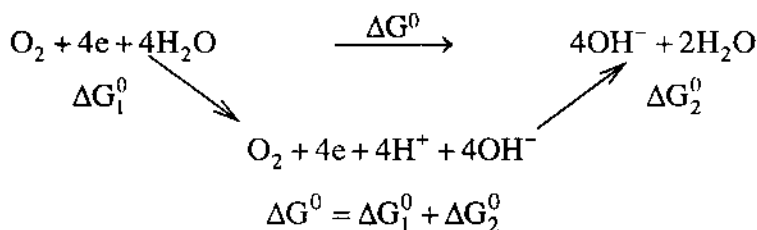


Bài giải



$$-1\text{F}\varepsilon_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2}^0 = -RT \ln K_{s_{\text{Fe}(\text{OH})_3}} - 1\text{F}\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + RT \ln K_{s_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}^0$$

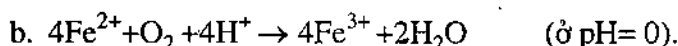
$$\Rightarrow \varepsilon_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2}^0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_s}{K_s} + \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = -0,536\text{V}.$$



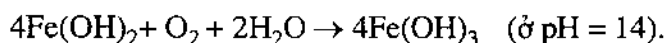
$$-4F\varepsilon_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 = -RT \ln K_{\text{H}_2\text{O}}^4 - 4F\varepsilon_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0$$

$$\varepsilon_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 = \frac{RT}{4F} \ln K_{\text{H}_2\text{O}}^4 + \varepsilon_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0$$

$$\varepsilon_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 = 0,401\text{V}$$



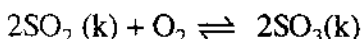
$$\Delta G^0 = -4,96500 (1,229 - 0,771) = -176\,788\text{ J}$$



$$\Delta G^{0'} = -4,96500 (0,401 + 0,536) = -361\,628\text{ J}$$

$\Delta G^{0'} < \Delta G^0$ nên trong môi trường kiềm phản ứng xảy ra dễ hơn.

11.5 Cho SO_2 phản ứng với O_2 không khí ở nhiệt độ 700K có mặt chất xúc tác V_2O_5 tạo thành SO_3 theo phản ứng:



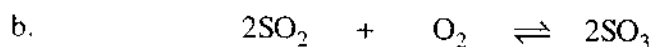
Khi cân bằng ở áp suất 1atm thu được hỗn hợp chứa 0,21 mol SO_2 ; 5,37 mol O_2 ; 10,30 mol SO_3 và 84,12 mol N_2 . Hãy tính:

- Hằng số cân bằng K_p ở 700K.
- Thành phần ban đầu của hỗn hợp khí.
- Tỉ lệ chuyển hoá SO_2 thành SO_3 .
- Nếu trong hỗn hợp ban đầu không có N_2 , còn số mol SO_2 và O_2 vẫn giữ như trên, thì lúc ở trạng thái cân bằng tỉ lệ chuyển hóa của SO_2 bấy giờ là bao nhiêu? Áp suất của hệ cân bằng vẫn là 1 atm.
Hãy rút ra kết luận về khả năng dùng O_2 không khí hay O_2 tinh khiết tiết kiệm hơn.

Bài giải

a. $P_{\text{SO}_2} = 0,21 \cdot 10^{-2}\text{ atm}$; $P_{\text{O}_2} = 5,37 \cdot 10^{-2}\text{ atm}$; $P_{\text{SO}_3} = 10,30 \cdot 10^{-2}\text{ atm}$.

$$K_p = \frac{(10,30 \cdot 10^{-2})^2}{(0,21 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 5,37 \cdot 10^{-2}} = 4,48 \cdot 10^4.$$



Khi cân bằng: $a - x \quad b - \frac{x}{2} \quad x = 10,30 \text{ mol}$

$\Rightarrow a = 10,51 \text{ mol}, b = 10,52 \text{ mol},$ số mol N_2 là 84,12.

c. $\alpha = \frac{10,30}{10,51} 100\% = 98\%.$



Khi cân bằng: $10,51 - x \quad 10,52 - \frac{x}{2} \quad x$

Tổng số mol khí lúc cân bằng $\Sigma n = 21,03 - \frac{x}{2}$

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{10,51 - x}{21,03 - \frac{x}{2}} P; \quad P_{\text{O}_2} = \frac{10,52 - \frac{x}{2}}{21,03 - \frac{x}{2}} P; \quad P_{\text{SO}_3} = \frac{x}{21,03 - \frac{x}{2}} P.$$

Vì K_p rất lớn nên có thể coi phản ứng gần hoàn toàn và $x \approx 10,51$.

Từ đó:

$$4,48 \cdot 10^4 = \frac{(10,51)^2 \cdot 15,78}{(10,51 - x)^2 \cdot 5,27} \Rightarrow 10,51 - x = 0,086$$

$\Rightarrow x = 10,424$

$$\alpha' = \frac{10,424}{10,51} 100\% = 99\%.$$

Hiệu suất chuyển hoá của SO_2 không tăng lên mấy so với dùng O_2 không khí, nên việc dùng O_2 không khí tiết kiệm hơn nhiều so với việc dùng O_2 tinh khiết. Hơn nữa có thể tăng hiệu suất chuyển hoá SO_2 bằng cách dùng một lượng dư không khí.

11.6. Tính năng lượng mạng lưới của tinh thể NaCl (U_{NaCl}) dựa vào các số liệu dưới đây:

Entanpi nguyên tử hóa Na (tt) là $108,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

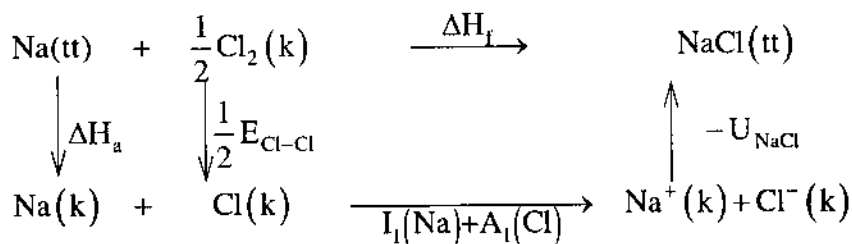
Năng lượng ion hoá thứ nhất của Na là $496 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

Năng lượng liên kết Cl – Cl là 239 kJ.mol^{-1} ;

Năng lượng gắn kết electron thứ nhất của Cl là -348 kJ.mol^{-1} ;

Entanpi tạo thành NaCl(tt) là $-393,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Bài giải



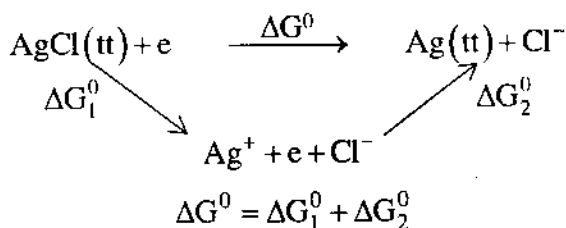
$$\Delta H_f = \Delta H_a + \frac{1}{2}E_{\text{Cl-Cl}} + I_1(\text{Na}) + A_1(\text{Cl}) - U_{\text{NaCl}}$$

$$\Rightarrow U_{\text{NaCl}} = 108,4 + \frac{1}{2}(239) + 496 - 348 + 393,1$$

$$\Rightarrow U_{\text{NaCl}} = 769 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

11.7. Ở 25°C , $\varepsilon^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,7991\text{V}$, tích số tan của AgCl là $1,6 \cdot 10^{-10}$. Hỏi Ag(tt) có đẩy được hidro khỏi dung dịch HCl 1M không?

Bài giải



$$\Rightarrow -1F\varepsilon^0(\text{AgCl}/\text{Ag}) = -RT\ln K_{s(\text{AgCl})} - 1F\varepsilon^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

$$\Rightarrow \varepsilon^0(\text{AgCl}/\text{Ag}) = \frac{RT}{F} \ln 1,6 \cdot 10^{-10} + \varepsilon^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

$$\varepsilon^0(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,22\text{V}.$$

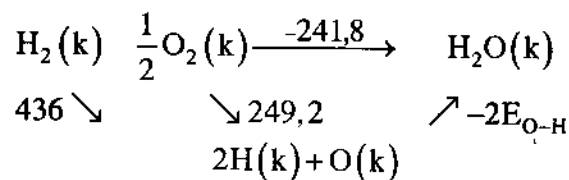
Trong dung dịch HCl 1M giá trị $\varepsilon^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$.

Vì $\varepsilon^0(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,22 \text{ V} > \varepsilon^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00\text{V}$, nên Ag không đẩy được hidro khỏi dung dịch HCl 1M.

11.8. Tính năng lượng liên kết O-H trong phân tử H_2O_2 dựa vào các số liệu ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sau:

$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, \text{k}) = -241,8$, năng lượng liên kết H-H là 436 và năng lượng liên kết O=O là 498,4.

Bài giải



$$-241,8 = 436 + 249,2 - 2E_{\text{O-H}} \Rightarrow E_{\text{O-H}} = 463,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Chương 12

MỘT SỐ LOẠI HỢP CHẤT VÔ CƠ

BÀI TẬP

12.1 Phức chất $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ dễ tan trong nước và phân li hoàn toàn ra các ion Na^+ :

- Hỏi đâu là ion phức, cầu nội, cầu ngoại, nhân trung tâm, phối tử của phức chất?
- Số phối trí của nhân trung tâm, dung lượng phối trí của phối tử là bao nhiêu?
- Viết phương trình phân li từng nấc của ion phức, kèm theo biểu thức hằng số cân bằng tương ứng.

Cho biết các hằng số phân li từng nấc như sau:

$$K_1 = 10^{-5,48}; K_2 = 10^{-5,12}; K_3 = 10^{-4,63}; K_4 = 10^{-3,65}$$

Tính hằng số phân li tổng của ion phức.

Bài giải

- a. Ion phức: $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ còn được gọi là cầu nội.

Cầu ngoại: 2Na^+ .

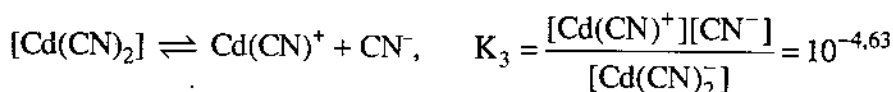
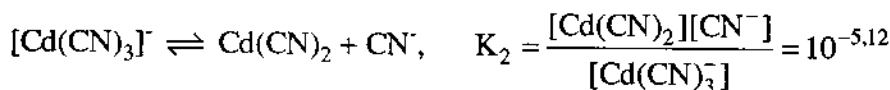
Nhân trung tâm Cd^{2+} .

Các phối tử: 4CN^- .

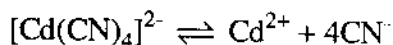
- b. Số phối trí của Cd^{2+} là 4

Dung lượng phối trí của CN^- là 1.

- c. $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CN})_3]^- + \text{CN}^-$, $K_1 = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_3^-][\text{CN}^-]}{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]} = 10^{-5,48}$

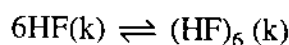


Hằng số phân li tổng $\beta_4^{-1} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 10^{-18,88}$ ứng với cân bằng sau:



$$\beta_4^{-1} = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^4}{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}$$

12.2 Ở thể khí các phân tử HF liên hợp với nhau bằng liên kết hidro tạo thành vòng sáu cạnh $(\text{HF})_6$ theo phản ứng sau:



Tính năng lượng liên kết hidro trong $(\text{HF})_6$, biết rằng ở các nhiệt độ 273K và 311K hằng số cân bằng K_p lần lượt là $9,55 \cdot 10^{-12}$ và $1,023 \cdot 10^{-15}$.

Bài giải

$$\ln \frac{9,55 \cdot 10^{-12}}{1,023 \cdot 10^{-15}} = \frac{-\Delta H}{8,314} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{311} \right)$$

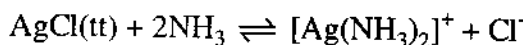
$$\Rightarrow \Delta H = -169812 \text{ J.}$$

$$\text{Năng lượng liên kết hidro } E_H = \frac{1}{6}(169812).$$

$$E_H = 28302 \text{ J.mol}^{-1}.$$

12.3 Tính nồng độ tối thiểu của NH_3 có thể hoà tan hoàn toàn 0,1mol AgCl , biết rằng $K_s(\text{AgCl}) = 10^{-10}$, hằng số điện li tổng β_2^{-1} của ion phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ bằng $10^{-7,2}$.

Bài giải



Khi AgCl tan hoàn toàn thì $[\text{Cl}^-] = 0,1\text{M}$. Từ đó:

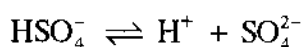
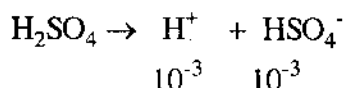
$$[\text{Ag}^+] = \frac{10^{-10}}{10^{-1}} = 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{và } [\text{NH}_3]^2 = \frac{10^{-7,2} \cdot 10^{-1}}{10^{-9}} = 10^{0,8}$$

$$\Rightarrow [\text{NH}_3] = 2,5 \text{ M.}$$

12.4 Tính pH của dung dịch axit mạnh $\text{H}_2\text{SO}_4 10^{-3} \text{ M}$, biết rằng hằng số điện li axit nấc thứ hai là $K = 10^{-2}$.

Bài giải



$$\text{ndcb: } 10^{-3} - x \quad x \quad x$$

$$10^{-2} = \frac{(10^{-3} + x)x}{10^{-3} - x} \Rightarrow x = 8,5 \cdot 10^{-4}$$

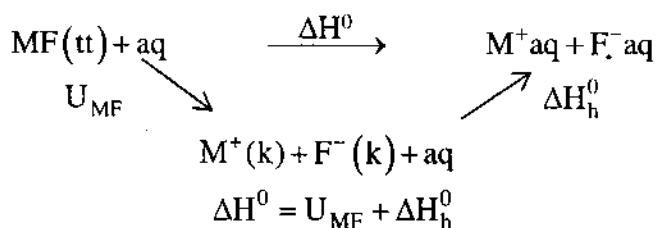
$$\Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-3} + x = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 2,73.$$

12.5. So sánh độ hoà tan của $\text{LiF}(\text{tt})$ và $\text{NaF}(\text{tt})$ trong nước ở 25°C dựa vào các số liệu ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) năng lượng mạng lưới U , entanpi hidrat hoá ΔH_h^0 và sự biến thiên entropi ΔS^0 của sự hoà tan chúng như sau:

	U	ΔH_h^0	$T\Delta S^0$
$\text{LiF}(\text{tt})$	1008	-1012	-7,95
$\text{NaF}(\text{tt})$	904	-904	-2,50

Bài giải



$$\Delta H_{\text{LiF}}^0 = 1008 - 1012 = -4 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_{\text{LiF}}^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -4 + 7,95 = 3,95 \text{ kJ}$$

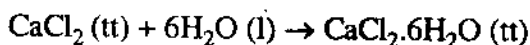
$$\Delta H_{\text{NaF}}^0 = 904 - 904 = 0$$

$$\Delta G_{\text{NaF}}^0 = 0 + 2,50 = 2,50 \text{ kJ}$$

$\Delta G_{\text{NaF}}^0 < \Delta G_{\text{LiF}}^0$ nên NaF có độ hòa tan lớn hơn.

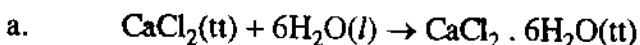
12.6 Entanpi sinh chuẩn của $\text{CaCl}_2(\text{tt})$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{tt})$ và $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ lần lượt là -794,96, -2608,9 và -285,8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a. Tính entanpi chuẩn của sự hidrat hoá sau:

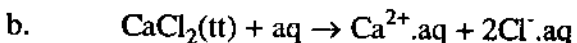


b. Tính entanpi chuẩn của sự hoà tan $\text{CaCl}_2(\text{tt})$ và $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{tt})$ trong nước, biết rằng entanpi sinh chuẩn của $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{aq}$ và $\text{Cl}^- \cdot \text{aq}$ lần lượt là -542,96 và -167,2 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

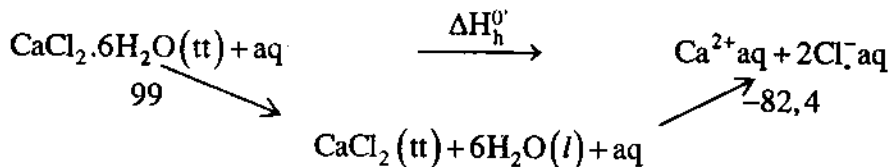
Bài giải



$$\Delta H^0 = -2608,9 + 794,96 + (285,8)6 = -99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{\text{ht}}^0 = -542,96 + 2(-167,2) + 794,96 = -82,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{\text{h}}^0 = 99 - 82,4 = 16,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Phần II

CÂU HỎI TRẮC NGHIỆM

Chương 1

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

1.1. Giả thiết các cấu hình electron nguyên tử sau, cấu hình nào tuân theo nguyên lí Pauli?

- A. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{12} 4s^2$;
- B. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3 4d^2$;
- C. $1s^2 2s^3 2p^6 3s^2 3p^5$;
- D. $1s^2 2s^2 2p^7 3s^2 3p^6 4s^2$.

Đ.S. B.

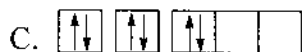
1.2. Cấu hình electron nguyên tử nào sau đây ở trạng thái cơ bản?

- A. $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$;
- B. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^5$;
- C. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$;
- D. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 4d^1$.

Đ.S. C.

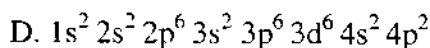
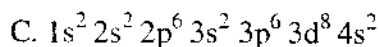
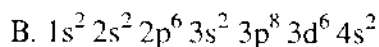
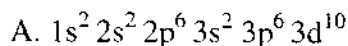
1.3. Hãy cho biết cấu hình electron nguyên tử nào sau đây tuân theo quy tắc Hund?





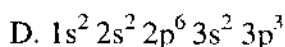
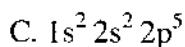
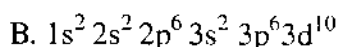
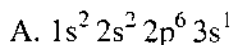
Đ.S. B.

- 1.4. Giả thiết có các cấu hình electron nguyên tử sau, cấu hình nào không tuân theo nguyên lí Pauli?



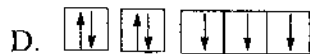
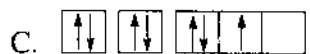
Đ.S. B.

- 1.5. Cấu hình electron nguyên tử nào sau đây ở trạng thái kích thích?



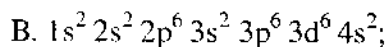
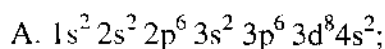
Đ.S. B.

- 1.6. Trong số các cấu hình electron nguyên tử sau, cấu hình nào không theo nguyên tắc Hund?



Đ.S. C.

- 1.7. Cấu hình electron nguyên tử nào sau đây có hai electron độc thân?



C. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$;

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

Đ.S. A

1.8. Cấu hình electron nguyên tử nào sau đây có năng lượng cao nhất?

A. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0$;

B. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$;

C. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 4p^2$;

D. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2 4p^1$.

Đ.S. C

1.9. Cấu hình electron của ion nào sau đây ở trạng thái cơ bản?

A. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^0$;

B. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0 4s^2$;

C. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 3d^1 4s^2$;

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

Đ.S. A

1.10. Cấu hình electron nguyên tử nào sau đây có năng lượng thấp nhất?

A. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0$;

B. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2 4p^1$;

C. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$;

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

Đ.S. C

1.11. Orbital nguyên tử $3p_z$ ứng với tổ hợp các số lượng tử nào sau đây?

A. $n = 3, l = 0, m = 0$

B. $n = 3, l = 1, m = 0$

C. $n = 2, l = 1, m = 0$

D. $n = 3, l = 2, m = 0$

Đ.S. B

Chương 2

BẢNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC

2.1. Các nguyên tử của các nguyên tố trong cùng một chu kì:

- A. đều có cùng số electron;
- B. đều có cùng số lớp electron;
- C. đều có cùng số proton;
- D. đều có cùng số neutron.

Hãy chọn câu trả lời đúng.

Đ.S. B.

2.2. Để biết một nguyên tố ở nhóm A căn cứ vào dấu hiệu nào sau đây?

- A. Sự điền electron cuối cùng vào nguyên tử của nguyên tố theo quy tắc Kleckopxki kết thúc ở ns hoặc np ;
- B. Sự điền electron cuối cùng vào nguyên tử của nguyên tố theo quy tắc Kleckopxki kết thúc ở $(n-1)d$;
- C. Sự điền electron cuối cùng vào nguyên tử của nguyên tố theo quy tắc Kleckopxki kết thúc ở $(n-2)f$;
- D. Electron ở lớp ngoài cùng là electron ns .

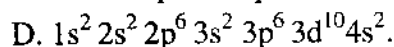
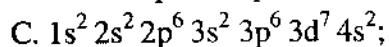
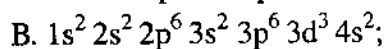
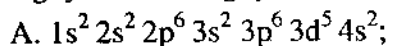
Đ.S. A.

2.3. Nguyên tử của nguyên tố nào sau đây thuộc nhóm IIA?

- A. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$;
- B. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0 4s^2$;
- C. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$;
- D. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$.

Đ.S. B.

2.4. Nguyên tử của nguyên tố nào sau đây thuộc nhóm VIII B?



Đ.S. C

2.5. Bán kính của cấu tử nào sau đây là lớn nhất?



Đ.S. O^{2-} .

2.6. Sử dụng số liệu A,B,C,D ở câu 2.5, hãy cho biết bán kính của cấu tử nào nhỏ nhất?

Đ.S. O^+ .

2.7. Nguyên tử nào sau đây có năng lượng ion hoá thứ nhất là lớn nhất?



Đ.S. F.

2.8. Dùng số liệu ở câu 2.7 hãy cho biết nguyên tử nào có năng lượng ion hóa thứ nhất là nhỏ nhất?

Đ.S. Na.

2.9. Trong số bốn nguyên tử đưa ra ở câu 2.7, nguyên tử nào có năng lượng gắn kết electron là lớn nhất (ái lực với electron nhỏ nhất)?

Đ.S. Mg.

2.10. Độ điện âm của nguyên tử nào là lớn nhất trong số bốn nguyên tử đưa ra ở câu 2.7?

Đ.S. F.

2.11. Trong số bốn nguyên tử ở câu 2.7, nguyên tử nào có độ điện âm nhỏ nhất?

Đ.S. Na.

2.12. Nguyên tố X nào sau đây thuộc nhóm VIIA? Biết rằng X tạo được oxit X_2O_7 , trong đó X có số oxi hoá cao nhất.

A. X có hai electron ở lớp ngoài cùng.

B. X không tạo được hợp chất khí với hidro.

C. X là kim loại.

D. X có 7 electron lớp ngoài cùng.

Đ.S. D.

Chương 3

LIÊN KẾT HOÁ HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ

3.1. Năng lượng của quá trình nào sau đây là năng lượng liên kết cộng hoá trị?

- A. $I_2(tt) \rightarrow I_2(l)$; B. $I_2(l) \rightarrow I_2(k)$;
C. $I_2(tt) \rightarrow I_2(k)$; D. $I_2(k) \rightarrow 2I(k)$.

Đ.S. D.

3.2. Trong phân tử C_2H_4 có mấy liên kết σ cộng hóa trị?

- A. Hai; B. Ba;
C. Bốn; D. Năm.

Đ.S. Năm.

3.3. Độ dài liên kết N-N trong phân tử nào sau đây là ngắn nhất?

- A. N_2H_4 (hidrazin); B. N_2O_4 ;
C. N_2O ; D. N_2H_2 (diimin).

Đ.S. N_2O .

3.4. Phân tử nào trong bốn phân tử đưa ra ở câu 3.3 có độ bền liên kết N-N lớn nhất?

Đ.S. N_2O .

3.5. Độ ion của liên kết trong phân tử nào sau đây là lớn nhất?

- A. NaF;
B. $CaCl_2$;
C. $CaBr_2$;
D. NaCl.

Đ.S. NaF.

3.6. Bản chất của liên kết ion là:

- A. Sự dùng chung cặp electron hoá trị;
- B. Lực tĩnh điện giữa các ion trái dấu;
- C. Sự xen phủ các obitan nguyên tử hoá trị;
- D. Sự chuyển electron từ nguyên tử này đến nguyên tử khác.

Hãy chọn câu trả lời đúng.

Đ.S. B.

3.7. Mỗi liên kết cộng hoá trị được tạo thành (theo phương pháp VB):

- A. Bằng 2 electron có các giá trị số lượng tử m_s cùng dấu;
- B. Bằng sự chuyển electron từ nguyên tử này đến nguyên tử khác;
- C. Bằng 2 electron có các giá trị số lượng tử m_s khác dấu;
- D. Bằng lực tĩnh điện giữa hai nguyên tử tham gia liên kết.

Hãy chọn câu trả lời đúng.

Đ.S. C.

3.8. Trạng thái hoá trị của một nguyên tố:

- A. Bằng số electron ở lớp ngoài cùng của nguyên tử nguyên tố đó.
- B. Bằng số electron ở phần lớp ngoài cùng của nguyên tử nguyên tố đó.
- C. Bằng số electron độc thân của nguyên tử nguyên tố đó ở trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích có thể xảy ra khi phản ứng.
- D. Bằng số electron độc thân của nguyên tử nguyên tố đó ở trạng thái cơ bản .

Đ.S. C.

3.9. Câu trả lời nào sau đây là đúng? Các nguyên tố halogen:

- A. đều có trạng thái hoá trị 1,2,3,4,5,6 và 7.
- B. đều ở trạng thái hóa trị 1,3,5,7.
- C. đều ở trạng thái hóa trị 1,2,3,4.
- D. đều ở trạng thái hóa trị 1,3,5,7 trừ flo chỉ có hoá trị 1.

Đ.S. D.

- 3.10. Ý nào sau đây là đúng? Liên kết ba giữa hai nguyên tử cacbon trong phân tử axetilen ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) gồm:
- Một liên kết π , hai liên kết σ ;
 - Một liên kết σ , hai liên kết π ;
 - Cả ba liên kết đều là liên kết σ ;
 - Cả ba liên kết đều là liên kết π ;
- Đ.S. B.*
- 3.11. Chọn câu trả lời đúng dưới đây. Các AO hoá trị của nguyên tử trung tâm C, N và O trong các phân tử CH_4 , NH_3 và H_2O :
- Đều có lai hóa sp^3 ;
 - Ở C có lai hóa sp^3 , ở N có lai hóa sp^2 , ở O có lai hóa sp ;
 - Tất cả đều có lai hóa sp^2 ;
 - Tất cả đều có lai hóa sp ;
- Đ.S. A.*
- 3.12. Góc liên kết nào lớn nhất trong số các phân tử CH_4 , NH_3 , H_2O và H_2S ?
- $\widehat{\text{HCH}}$;
 - $\widehat{\text{HNNH}}$;
 - $\widehat{\text{HOH}}$;
 - $\widehat{\text{HSH}}$.
- Đ.S. $\widehat{\text{HCH}}$.*
- 3.13. Phân tử nào sau đây có cấu trúc thẳng?
- HOCl ;
 - CO_2 ;
 - SO_2 ;
 - O_3 .
- Đ.S. CO_2 .*
- 3.14. Phân tử nào sau đây có cấu trúc gấp khúc?
- HCN ;
 - NOCl ;
 - BF_3 ;
 - CCl_4 .
- Đ.S. NOCl .*
- 3.15. Phân tử nào sau đây có cấu trúc tam giác?
- H_3O^+ ;
 - PF_3 ;
 - BF_4^- ;
 - SO_3 .
- Đ.S. SO_3 .*

3.16. Theo phương pháp MO-LCAO, cấu hình electron nào dưới đây đúng cho phân tử NO?

A. $(KK)\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2\pi_x^2 = \pi_y^2\pi_x^{*1};$

B. $(KK)\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2\pi_x^2 = \pi_y^2\pi_y^{*1};$

C. $(KK)\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_x^2 = \pi_y^2\sigma_z^2\pi_x^{*1};$

D. $\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_x^2 = \pi_y^2\sigma_z^2\pi_x^{*2} = \pi_y^{*2}\sigma_z^{*1}$

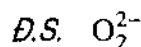
Đ.S. C.

3.17. Theo phương pháp MO-LCAO, độ bội liên kết trong cấu tử nào lớn nhất?

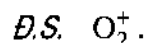


Đ.S. O_2^+ .

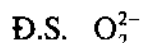
3.18. Trong số bốn cấu tử đưa ra ở câu 3.17, liên kết trong cấu tử nào kém bền nhất?



3.19. Độ dài liên kết nào ngắn nhất trong số bốn cấu tử ở câu 3.17?



3.20. Năng lượng ion hoá thứ nhất ở cấu tử nào nhỏ nhất trong số bốn cấu tử ở câu 3.17?



3.21. Hãy chọn câu trả lời đúng dưới đây:

A. Năng lượng ion hoá thứ nhất (I_1) của phân tử O_2 lớn hơn I_1 của nguyên tử O;

B. I_1 của ion O_2^+ nhỏ hơn I_1 của nguyên tử O;

C. I_1 của O_2^- bằng I_1 của nguyên tử O.

D. Không thể dự đoán được I_1 của O_2^{2-} lớn hay nhỏ hơn I_1 của nguyên tử O

Đ.S. B.

3.22. Cấu hình electron nào đúng cho phân tử B_2 ?

A. $(KK)\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2;$

B. $(KK)\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^1\pi_x^1;$

C. $(KK)\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_x^1 = \pi_y^1;$

D. $(KK)\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_x^2.$

Đ.S. C.

3.23. Cấu hình electron nào đúng cho phân tử O_2 ?

A. $(KK)\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_x^2 = \pi_y^2\sigma_z^2\pi_x^{*1} = \pi_y^{*1};$

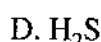
B. $(KK)\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_x^2\pi_x^2 = \pi_y^2\pi_x^{*1} = \pi_y^{*1};$

C. $(KK)\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2\pi_x^2 = \pi_y^2\pi_x^{*2};$

D. $(KK)\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_x^2 = \pi_y^2\sigma_z^2\pi_x^{*2}.$

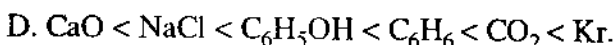
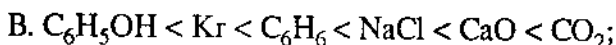
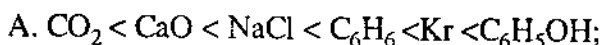
Đ.S. B.

3.24. Trong số bốn phân tử sau, phân tử nào có momen lưỡng cực bằng không?



Đ.S. CS_2 .

3.25. Thứ tự nào của các chất sau đây được xếp theo chiều nhiệt độ nóng chảy tăng dần?



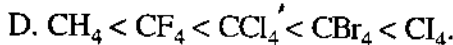
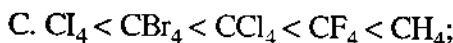
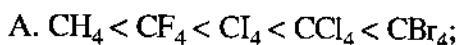
Đ.S. C.

3.26. Cách sắp xếp nào của các chất sau đây so sánh đúng nhiệt độ nóng chảy của chúng?



Đ.S. B.

3.27. Thứ tự nào của các chất sau đây được xếp theo chiều nhiệt độ nóng chảy tăng dần?



Đ.S. D.

Chương 4

ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀO HOÁ HỌC. NHIỆT HOÁ HỌC

- 4.1. Hệ nhiệt động nào sau đây là hệ đóng?
- A. Phản ứng đốt cháy metan bằng oxi được thực hiện trong bình kín cách nhiệt;
 - B. Phản ứng như trên nhưng được thực hiện trong bình kín không cách nhiệt;
 - C. Phản ứng như trên nhưng được đốt cháy trong không khí;
 - D. Phản ứng hoà tan kẽm trong cốc đựng dung dịch axit clohidric để hở.
- Đ.S. B.
- 4.2. Trong số các dãy thông số trạng thái dưới đây, dãy thông số nào đều gồm các thông số trạng thái khuếch độ?
- A. H, U, T, P, G;
 - B. H, U, S, P, V (thể tích);
 - C. H, U, S, G, m (khối lượng);
 - D. H, U, S, V, C (nồng độ).
- Đ.S. C.
- 4.3. Dãy nào các hàm dưới đây đều gồm các hàm trạng thái?
- A. H, U, Q, S, G
 - B. H, U, W, S, G
 - C. H, W, S, U, P;
 - D. Q_p, Q_v, S, G, P.
- Đ.S. D
- 4.4. Trường hợp nào dưới đây có nhiệt phản ứng đẳng áp (ΔH) bằng nhiệt phản ứng đẳng tích (ΔU)?
- A. $C_2H_2(k) + 2H_2(k) \rightarrow C_2H_6(k)$;
 - B. $Fe_2O_3(tt) + 3CO(k) \rightarrow 2Fe(tt) + 3CO_2(k)$;
 - C. $NH_4Cl(tt) \rightarrow NH_3(k) + HCl(k)$;
 - D. $C_2H_4(k) + 3O_2(k) \rightarrow 2CO_2(k) + 2H_2O(l)$.
- Đ.S. B.
- 4.5. Các phản ứng sau đều thực hiện ở áp suất 1atm và nhiệt độ 298K. Entanpi của phản ứng nào dưới đây bằng entanpi tạo thành chuẩn ở 298K của $CH_3COOH(l)$?
- A. $CH_3CH_2OH(l) + O_2(k) \rightarrow CH_3COOH(l) + H_2O(l)$;

- B. $2C_{gr} + 4H(k) + 2O(k) \rightarrow CH_3COOH(l)$
 C. $2C_{gr} + 2H_2(k) + O_2(k) \rightarrow CH_3COOH(l)$
 D. $2C(k) + 4H(k) + 2O(k) \rightarrow CH_3COOH(l)$

Đ.S. C.

4.6. Entanpi của phản ứng nào dưới đây có giá trị nhỏ nhất (phản ứng được thực hiện ở cùng một điều kiện)?

- A. $N_2(k) + 3H_2(k) \rightarrow 2NH_3(k)$;
 B. $\frac{1}{2}N_2(k) + \frac{3}{2}H_2(k) \rightarrow NH_3(k)$;
 C. $2N(k) + 3H_2(k) \rightarrow 2NH_3(k)$;
 D. $2N(k) + 6H(k) \rightarrow 2NH_3(k)$.

Đ.S. D.

Chương 5

ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ HAI CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀO HOÁ HỌC CHIẾU VÀ GIỚI HẠN TỰ DIỄN BIẾN CỦA CÁC QUÁ TRÌNH

5.1. Entropi của trường hợp nào dưới đây là nhỏ nhất ở cùng điều kiện?

- A. $I_2(tt)$; B. $I_2(l)$;
 C. $I_2(k)$; D. $2I(k)$.

Đ.S. A.

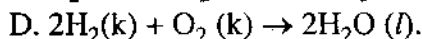
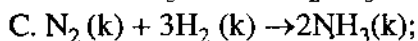
5.2. Entropi (S) của chất nào dưới đây lớn nhất ở 25°C và 1atm?

- A. $C_2H_6(k)$; B. $CH_4(k)$;
 C. $C_3H_6(k)$; D. $C_4H_{10}(k)$.

Đ.S. C_4H_{10} .

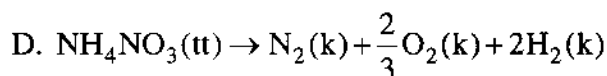
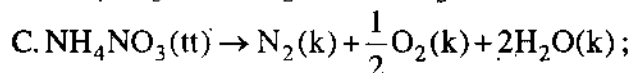
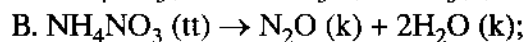
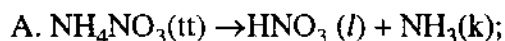
5.3. Sự biến thiên entropi (ΔS) của phản ứng nào dưới đây là số dương?

- A. $NH_3(k) + HCl(k) \rightarrow NH_4Cl(tt)$;



Đ.S. B.

5.4. ΔS_{298}^0 của phản ứng nào sau đây có giá trị lớn nhất?

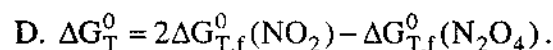
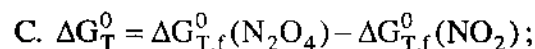
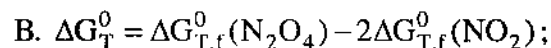
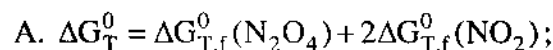


Đ.S. D.

5.5. Sử dụng bốn phản ứng ở câu 5.4, nhưng được viết theo chiều ngược lại và được thực hiện ở áp suất 1atm, nhiệt độ 298K. Hỏi phản ứng nào ứng với thể đẳng áp tạo thành chuẩn ở 25°C ($\Delta G_{298,f}^0$) của $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{tt})$?

Đ.S. D.

5.6. ΔG_T^0 của phản ứng sau $2\text{NO}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{k})$ có thể được tính từ $\Delta G_{T,f}^0$ của các chất trong phản ứng. Hãy chọn câu trả lời đúng dưới đây:

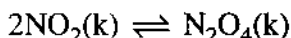


Đ.S. B.

Chương 6

CÂN BẰNG HOÁ HỌC

6.1. Ở 25°C phản ứng sau có hằng số cân bằng $K_p = 9,18$:



Câu trả lời nào dưới đây là đúng?

- A. $\Delta G^0 > 0$ B. $\Delta G^0 < 0$.
C. $\Delta G^0 = 0$ D. Không dự đoán được.

Đ.S. B.

6.2. Phản ứng nào dưới đây có hằng số cân bằng $K_p = K_c = K_n = K_x$

- A. $C_{gr} + CO_2(k) \rightleftharpoons 2CO(k)$;
B. $4CuO(tl) \rightleftharpoons 2Cu_2O(tl) + O_2(k)$;
C. $2NO(k) + O_2(k) \rightleftharpoons 2NO_2(k)$;
D. $N_2(k) + O_2(k) \rightleftharpoons 2NO(k)$.

Đ.S. D.

6.3. Phản ứng nào dưới đây có hằng số cân bằng K tăng theo nhiệt độ?

- A. $2NO_2(k) \rightleftharpoons N_2O_4(k), \Delta H < 0$;
B. $CaCO_3(tl) \rightleftharpoons CaO(tl) + CO_2(k), \Delta H > 0$;
C. $NH_3(k) + HCl(k) \rightleftharpoons NH_4Cl(tl), \Delta H < 0$;
D. $N_2(k) + O_2(k) \rightleftharpoons 2NO(k), \Delta H > 0$.

Đ.S. B.

6.4. Một phản ứng thuận nghịch ở trạng thái cân bằng khi:

- A. $\Delta G^0 = 0$; B. $\Delta G = 0$;
C. $\Delta G^0 < 0$; D. $\Delta G < 0$.

Hãy chọn câu trả lời đúng.

Đ.S. B.

6.5. Một phản ứng ở điều kiện chuẩn và nhiệt độ T chỉ xảy ra theo chiều:

- A. $\Delta G_T < 0$; B. $\Delta G_T > 0$;
C. $\Delta G_T^0 < 0$; D. $\Delta G_T^0 > 0$.

Đ.S. C.

6.6. Một phản ứng ở áp suất P và nhiệt độ T chỉ xảy ra theo chiều:

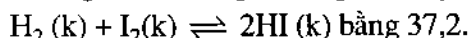
- A. $\Delta G_T > 0$ B. $\Delta G_T < 0$

C. $\Delta G_T^0 > 0$ D. $\Delta G_T^0 < 0$

Hãy chọn câu trả lời đúng.

Đ.S. B.

- 6.7. Ở nhiệt độ 800K hằng số cân bằng K của phản ứng

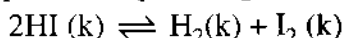


Trộn ba khí H_2 , I_2 và HI vào một bình chân không kín ở 800K, mỗi khí đều có áp suất 0,1atm. Hỏi câu trả lời nào dưới đây là đúng?

- A. Phản ứng xảy ra theo chiều thuận;
B. Phản ứng xảy ra theo chiều nghịch;
C. Phản ứng ở trạng thái cân bằng;
D. Không dự đoán được gì.

Đ.S. A.

- 6.8. HI bị nhiệt phân theo phản ứng sau:

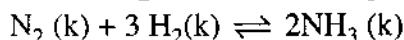


Hãy chọn biểu thức đúng dưới đây cho cân bằng trên:

A. $K_p = \frac{P_{\text{H}_2} + P_{\text{I}_2}}{2P_{\text{HI}}}$; B. $K_p = \frac{2P_{\text{HI}}}{P_{\text{H}_2} + P_{\text{I}_2}}$;
C. $K_p = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}{P_{\text{HI}}^2}$; D. $K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} + P_{\text{I}_2}}$.

Đ.S. C.

- 6.9. Hãy chọn câu trả lời đúng cho các cân bằng sau ở cùng nhiệt độ:



A. $K_p = K_c$; B. $K_p = K_c (RT)^2$;
C. $K_c = K_p (RT)^2$; D. $K_c = K_p (RT)^{-2}$.

Đ.S. C.

- 6.10 NH_4Cl bị nhiệt phân trong một bình kín ở nhiệt độ không đổi theo phản ứng sau:



Khi hệ ở trạng thái cân bằng, nếu ta cho thêm vào hệ một lượng nhỏ $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{tt})$, thì câu trả lời nào sau đây là đúng?

- A. Giá trị hằng số K_p tăng;
B. Giá trị hằng số K_p giảm;
C. Giá trị hằng số K_p không đổi;
D. Không dự đoán được sự biến đổi giá trị K_p .

Đ.S. C.

6.11. CaCO_3 phân huỷ ở nhiệt độ cao trong một bình kín theo phản ứng sau:



Ở nhiệt độ 800K hằng số cân bằng $K_p = 0,220$.

Tăng dung tích của bình phản ứng lên gấp đôi ở nhiệt độ không đổi nhờ vào một pittông và chờ cho cân bằng mới được thiết lập. Hỏi câu trả lời nào dưới đây là đúng?

- A. Áp suất trong bình giảm xuống còn một nửa so với cân bằng trước;
B. Áp suất trong bình tăng gấp đôi so với cân bằng trước;
C. Áp suất trong bình không đổi;
D. Số mol khí CO_2 trong bình không đổi.

D.S. C.

6.12. Cân bằng nào dưới đây không chuyển dịch khi biến đổi áp suất, nhưng không biến đổi nhiệt độ?

- A. $\text{PCl}_5(\text{k}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{k}) + \text{Cl}_2(\text{k})$;
 B. $2\text{Hg}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{HgO}(\text{tt})$
 C. $\text{FeO}(\text{tt}) + \text{CO}(\text{k}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{tt}) + \text{CO}_2(\text{k})$;
 D. $\text{CO}(\text{k}) + \text{Cl}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{k})$.

D.S. C

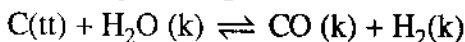
6.13. Cân bằng sau $4\text{CuO (tt)} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O (tt)} + \text{O}_2 \text{ (k)}$ có bậc tự do bằng:

- A. 1; B. 2;
C. 3; D. 4.

Hãy chọn câu trả lời đúng.

D.S. 1.

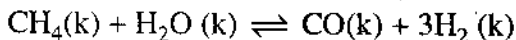
6.14. Bậc tự do của hệ cân bằng sau ứng với câu trả lời nào dưới đây?



- A. 1; B. 2;
C. 3; D. 4.

D.S. 3.

6.15. Hãy chọn câu trả lời đúng về bậc tự do của hệ cân bằng sau:



- A. 1; B. 2;
C. 3; D. 4.

D.S. 4.

6.16. Cân bằng ở câu 6.13 có bậc tự do bằng 1. Yếu tố nào dưới đây ảnh hưởng đến cân bằng đó?

- A. Nhiệt độ hoặc áp suất của O₂; B. Lượng CuO;
C. Lượng Cu₂O; D. Tỷ lệ số mol Cu₂O : O₂.

D.S. A.

Chương 7

DUNG DỊCH

- 7.1. Ở cùng nhiệt độ, áp suất hơi bão hoà của dung dịch chất tan không bay hơi là P , của dung môi nguyên chất là P_0 . Câu trả lời nào sau đây là đúng?
- A. $P > P_0$; B. $P < P_0$;
C. $P = P_0$; D. Không dự đoán được.

Đ.S. B.

- 7.2. Nhiệt độ sôi của dung dịch loãng chất tan không bay hơi là $t_s^\circ(\text{dd})$, của dung môi nguyên chất là $t_s^\circ(\text{dm})$. Ý nào dưới đây là đúng?
- A. $t_s^\circ(\text{dd}) < t_s^\circ(\text{dm})$; B. $t_s^\circ(\text{dd}) = t_s^\circ(\text{dm})$;
C. $t_s^\circ(\text{dd}) > t_s^\circ(\text{dm})$; D. Không dự đoán được.

Đ.S. C.

- 7.3. Nhiệt độ đông đặc của dung dịch loãng là $t_d^\circ(\text{dd})$, của dung môi nguyên chất là $t_d^\circ(\text{dm})$. Câu trả lời nào dưới đây là đúng?
- A. $t_d^\circ(\text{dd}) < t_d^\circ(\text{dm})$; B. $t_d^\circ(\text{dd}) > t_d^\circ(\text{dm})$;
C. $t_d^\circ(\text{dd}) = t_d^\circ(\text{dm})$; D. Không dự đoán được.

Đ.S. A.

- 7.4. Trong quá trình sôi của dung dịch loãng chưa bão hoà chất tan không bay hơi, nhiệt độ sôi:
- A. Giảm dần; B. Tăng dần;
C. Không đổi; D. Không dự đoán được.

Hãy chọn câu trả lời đúng.

Đ.S. B.

- 7.5. Trong quá trình đông đặc của dung dịch loãng chưa bão hoà chất hoà tan, nhiệt độ đông đặc:
- A. Giảm dần; B. Tăng dần;
C. Không đổi; D. Không dự đoán được.

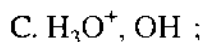
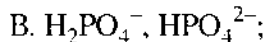
Hãy chọn câu trả lời đúng.

Đ.S. A.

Chương 8
DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

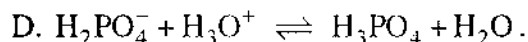
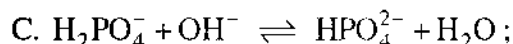
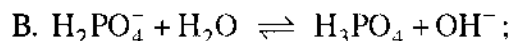
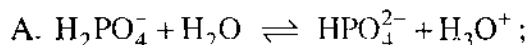
- 8.1.** Bốn dung dịch loãng, mỗi dung dịch chứa một chất sau: Đường, NaCl, CaCl_2 , AlCl_3 . Các dung dịch đều chứa cùng số mol chất tan trong cùng một lượng nước. Ở cùng nhiệt độ, thứ tự dãy áp suất hơi bão hoà nào dưới đây là đúng?
- A. dd NaCl > dd đường > dd AlCl_3 > dd CaCl_2 ;
B. dd đường > dd NaCl > dd CaCl_2 > dd AlCl_3 ;
C. dd AlCl_3 > dd CaCl_2 > dd NaCl > dd đường;
D. dd CaCl_2 > dd NaCl > dd đường > dd AlCl_3 .
- Đ.S. B.*
- 8.2.** Vẫn bốn dung dịch như ở câu 8.1, ở cùng áp suất, thứ tự dãy nhiệt độ sôi nào dưới đây là đúng?
- A. dd NaCl < dd đường < dd AlCl_3 < dd CaCl_2 ;
B. dd đường < dd NaCl < dd CaCl_2 < dd AlCl_3 ;
C. dd AlCl_3 < dd CaCl_2 < dd NaCl < dd đường;
D. dd CaCl_2 < dd NaCl < dd đường < dd AlCl_3 .
- Đ.S. B.*
- 8.3.** Vẫn bốn dung dịch như ở câu 8.1, ở cùng áp suất, thứ tự dãy nhiệt độ đông đặc nào dưới đây là đúng?
- A. dd NaCl < dd đường < dd AlCl_3 < dd CaCl_2 ;
B. dd đường < dd NaCl < dd CaCl_2 < dd AlCl_3 ;
C. dd AlCl_3 < dd CaCl_2 < dd NaCl < dd đường;
D. dd CaCl_2 < dd NaCl < dd đường < dd AlCl_3 .
- Đ.S. C.*
- 8.4.** Khi pha loãng dung dịch CH_3OOH ở nhiệt độ không đổi, hằng số axit K_a , độ điện li α của CH_3COOH biến đổi như thế nào?
- A. K_a tăng, α tăng; B. K_a giảm, α giảm;
C. K_a không đổi, α tăng; D. K_a và α đều không đổi.
- Hãy chọn câu trả lời đúng?
- Đ.S. C.*

8.5. Cặp nào sau đây không phải là axit – bazơ liên hợp?



Đ.S. C.

8.6. Trong số các phương trình sau phương trình nào ứng với K_b ?



Đ.S. B.

8.7. Trong số các phương trình ở câu 8.6, phương trình nào ứng với K_a ?

Đ.S. A.

8.8. Đây là công thức tính pH cho dưới đây?

A. $\text{pH} = -\ln[\text{H}_3\text{O}^+]$;

B. $\text{pH} = \ln[\text{H}_3\text{O}^+]$;

C. $\text{pH} = \lg[\text{H}_3\text{O}^+]$;

D. $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Đ.S. D.

8.9. Một dung dịch có pH bằng 8. Hãy cho biết nồng độ OH^- của dung dịch đó ứng với giá trị nào dưới đây?

A. $10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$;

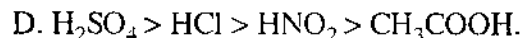
B. $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$;

C. $10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$;

D. $10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$.

Đ.S. B.

8.10. Có bốn dung dịch sau: CH_3OOH , H_2SO_4 , HCl , HNO_2 . Mỗi dung dịch chỉ chứa một chất đều có cùng nồng độ $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ và nhiệt độ 25°C . Hỏi thứ tự pH nào sau đây là đúng, biết rằng K_a của CH_3COOH là $1,75 \cdot 10^{-5}$ của HNO_2 là $5 \cdot 10^{-4}$?



Đ.S. C.

8.11. K_a của các axit HNO_2 , CH_3COOH , HCOOH và HOCl lần lượt là $5 \cdot 10^{-4}$; $1,75 \cdot 10^{-5}$; $1,7 \cdot 10^{-4}$ và $3,2 \cdot 10^{-8}$. Hỏi lực bazơ của các ion sau tăng theo thứ tự nào sau đây?

- A. $\text{HCOO}^- < \text{NO}_2^- < \text{ClO}^- < \text{CH}_3\text{COO}^-$;
- B. $\text{CH}_3\text{COO}^- < \text{ClO}^- < \text{NO}_2^- < \text{HCOO}^-$;
- C. $\text{NO}_2^- < \text{HCOO}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{ClO}^-$;
- D. $\text{ClO}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{HCOO}^- < \text{NO}_2^-$.

Đ.S. C.

8.12. Đối với dung dịch axit mạnh HNO_3 0,1M, ý kiến nào sau đây là đúng (bỏ qua sự điện li của nước)?

- A. $\text{pH} < 1$;
- B. $\text{pH} = 1$;
- C. $[\text{H}^+] > [\text{NO}_3^-]$;
- D. $[\text{H}^+] < [\text{NO}_3^-]$.

Đ.S. B.

8.13. Đối với dung dịch axit yếu HNO_2 0,1M, ý kiến nào sau đây là đúng (bỏ qua sự điện li của nước)?

- A. $\text{pH} > 1$;
- B. $\text{pH} = 1$;
- C. $[\text{H}^+] > [\text{NO}_2^-]$;
- D. $[\text{H}^+] < [\text{NO}_2^-]$.

Đ.S. A.

8.14. Hằng số cân bằng của phản ứng nào dưới đây chính là tích số tan của chất điện li ít tan?

- A. $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{tt})$;
- B. $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{tt}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$;
- C. $\text{AgCl} (\text{tt}) + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$;
- D. $\text{Mg}(\text{OH})_2 (\text{tt}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Đ.S. B.

8.15. Biểu thức nào dưới đây là tích số tan của $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$?

- A. $[\text{Ca}^{2+}] [\text{PO}_4^{3-}]$;
- B. $[\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$;
- C. $[\text{Ca}^{2+}] [\text{PO}_4^{3-}]$;
- D. $[\text{Ca}_3^{6+}] [(\text{PO}_4^{3-})_2]$.

Đ.S. B.

8.16. Độ hoà tan mol. l^{-1} của $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ và FeS lần lượt là $2,9 \cdot 10^{-9}$; $2,3 \cdot 10^{-9}$ và $6,1 \cdot 10^{-10}$. Hỏi thứ tự tích số tan nào dưới đây là đúng?

- A. $\text{Sn}(\text{OH})_2 > \text{Al}(\text{OH})_3 > \text{FeS}$;
- B. $\text{FeS} > \text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Sn}(\text{OH})_2$;
- C. $\text{FeS} > \text{Sn}(\text{OH})_2 > \text{Al}(\text{OH})_3$;
- D. $\text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Sn}(\text{OH})_2 > \text{FeS}$.

Đ.S. C.

8.17. Trộn hai thể tích bằng nhau của từng cặp hai dung dịch sau:

- A. ddCaCl₂ 0,02M + dd bão hoà BaSO₄ ($K_s = 1,1 \cdot 10^{-10}$)
- B. ddCaCl₂ 0,1M + dd bão hoà BaSO₄;
- C. ddCaCl₂ 0,2M + dd bão hoà BaSO₄;
- D. ddBaCl₂ 0,02M + dd bão hoà CaSO₄ ($K_s = 6,1 \cdot 10^{-5}$).

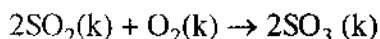
Hỏi trường hợp nào có kết tủa?

Đ.S. D.

Chương 9

ĐỘNG HOÁ HỌC

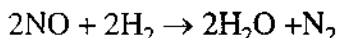
9.1. Biểu thức nào dưới đây là định nghĩa tốc độ phản ứng?



- A. $v = \frac{d[\text{SO}_2]}{2dt}$;
- B. $v = -\frac{d[\text{SO}_2]}{2dt}$
- C. $v = \frac{d[\text{SO}_2]}{dt}$
- D. $v = \frac{d[\text{SO}_3]}{dt}$

Đ.S. B.

9.2. Phương trình nào ứng đúng với phương trình tính tốc độ của phản ứng sau?



- A. $v = k[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]^2$;
- B. $v = k[\text{NO}] [\text{H}_2]$;
- C. $v = k[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$;
- D. $v = k[\text{NO}] [\text{H}_2]^2$.

Biết rằng khi tăng nồng độ NO lên gấp đôi thì tốc độ phản ứng tăng bốn lần, còn khi tăng nồng độ H₂ lên gấp đôi thì tốc độ phản ứng tăng hai lần.

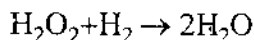
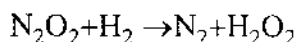
Đ.S. C.

9.3. Bậc của phản ứng trong câu 9.2 ứng với giá trị nào dưới đây?

- A. 2;
- B. 3;
- C. 4;
- D. 5.

Đ.S. 3 .

9.4. Phản ứng $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ có cơ chế như sau:

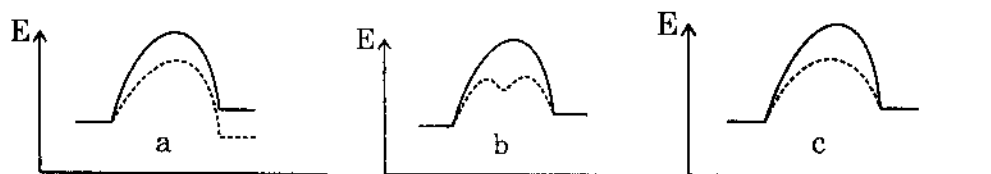


Hỏi mỗi giai đoạn cơ bản có phân tử số bằng giá trị nào dưới đây?

A. 1; B. 2; C. 3; D. 4.

Đ.S. 2.

9.5. Trong số các giản đồ năng lượng dưới đây, giản đồ nào (những giản đồ nào) ứng với sự có mặt chất xúc tác? Vẽ mặt chất xúc tác được vẽ với nét liền:



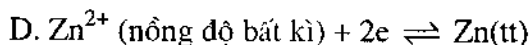
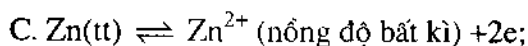
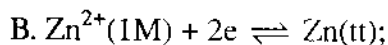
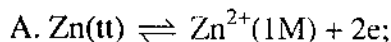
A. a; B. b; C. a và b; D. b và c.

Đ.S. b và c.

Chương 10

CHIỀU PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ VÀ CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN - HOÁ

10.1. Ở 25°C thế khử chuẩn của cặp Zn^{2+}/Zn là $-0,763\text{V}$. Cách viết nào sau đây ứng đúng với giá trị đó?



Đ.S. B.

10.2. Chọn một trong các chất sau đây có thể phản ứng với Cu thành Cu^{2+} :

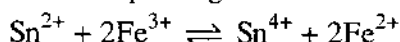
- A. FeCl_2 ; B. ZnCl_2 ; C. AlCl_3 ; D. FeCl_3 .

Cho biết $\varepsilon^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$; $\varepsilon^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}$;

$$\varepsilon^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}; \quad \varepsilon^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337 \text{ V}.$$

Đ.S. FeCl_3 .

10.3. Sn^{2+} phản ứng với Fe^{3+} theo phương trình sau ở 25°C :



Hãy chọn phương trình tính ΔG^0 đúng cho phản ứng trên ở 25°C trong số các phương trình dưới đây:

A. $\Delta G_{298}^0 = -2.96500(\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \varepsilon_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}})$;

B. $\Delta G_{298}^0 = -2.96500(\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \varepsilon_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0)$;

C. $\Delta G_{298}^0 = -96500(\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \varepsilon_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0)$;

D. $\Delta G_{298}^0 = -2.96500(\varepsilon_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} - \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}})$.

Đ.S. B

10.4. Hãy chọn biểu thức tính $\lg K$ đúng ở 25°C dưới đây cho phản ứng ở câu 10.3;

A. $\lg K = \frac{(\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \varepsilon_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0)}{0,059}$;

B. $\lg K = \frac{2(\varepsilon_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} - \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}})}{0,059}$;

C. $\ln K = \frac{2(\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \varepsilon_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0)}{0,059}$;

D. $\lg K = \frac{2(\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \varepsilon_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0)}{0,059}$.

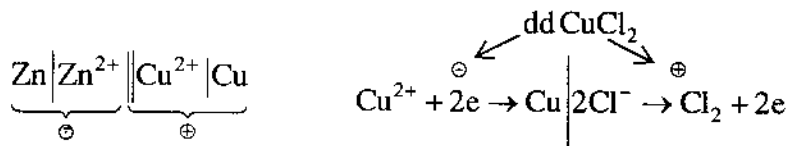
Đ.S. D.

10.5. Công thức $\Delta G = -nFE$ dùng cho trường hợp nào dưới đây?

- A. Xét chiều phản ứng bất kì;

- B. Xét chiều của phản ứng oxi hoá - khử bất kì;
 C. Xét chiều của phản ứng oxi hoá - khử trong dung môi nước;
 D. Xét chiều của phản ứng oxi hoá - khử trong dung môi bất kì.
 Đ.S. C.

10.6 Sơ đồ pin Zn-Cu và sơ đồ điện phân dung dịch CuCl_2 như sau:



Hãy chọn câu trả lời đúng dưới đây:

- A. Trong pin và điện phân điện cực $\oplus$ đều gọi là anot;
 B. Trong pin và điện phân điện cực $\oplus$ đều gọi là catot;
 C. Trong pin điện cực $\oplus$ gọi là anot, điện cực $\ominus$ là catot. Trong điện phân điện cực $\oplus$ là catot, điện cực $\ominus$ là anot;
 D. Trong pin điện cực $\oplus$ gọi là catot, điện cực $\ominus$ là anot. Trong điện phân thì ngược lại: điện cực $\oplus$ là anot, điện cực $\ominus$ là catot.
 Đ.S. D.
- 10.7. Thế điện cực chuẩn của Zn^{2+}/Zn là $-0,763\text{V}$, của Cu^{2+}/Cu là $0,337\text{V}$.
 Hỏi suất điện động chuẩn của pin Zn-Cu đã được đưa ra ở câu 10.6
 ứng với giá trị nào trong số các giá trị dưới đây?
 A. $-0,426\text{V}$; B. $+0,426\text{V}$; C. $+1,100\text{V}$; D. $-1,100\text{V}$.
 Đ.S. C.

10.8 Khi điện phân dung dịch NaOH thì các quá trình nào sẽ xảy ra ở catot và anot trong số các quá trình dưới đây?

- A. Ở catot: $2\text{Na}^+ + 2e \rightarrow 2\text{Na}$; ở anot: $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e$;
 B. Ở catot: $2\text{Na}^+ + 2e \rightarrow 2\text{Na}$; ở anot: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e$;
 C. Ở catot: $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$; ở anot: $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e$;
 D. Ở catot: $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$; ở anot: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

Đ.S. C.

10.9. Khi điện phân dung dịch H_2SO_4 thì các quá trình nào sẽ xảy ra ở catot và anot trong số các quá trình dưới đây?

- A. Ở Catot: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$; ở anot: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}$;
 B. Ở catot: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$; ở anot: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}$;
 C. Ở catot: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$; ở anot: $2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}$;
 D. Ở catot: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$; ở anot: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}$.

Đ.S. A.

10.10. Một vật bằng thép được mạ kẽm, vật khác cùng bằng thép được mạ niken. Hỏi khi xảy ra sự ăn mòn điện hoá thì hiện tượng nào dưới đây sẽ xảy ra?

- A. Chỉ thép bị ăn mòn;
 B. Thép ở vật mạ kẽm, niken ở vật kia bị ăn mòn;
 C. Lớp mạ kẽm và thép ở vật kia bị ăn mòn;
 D. Lớp mạ kẽm và niken bị ăn mòn.

Đ.S. C.

Chương 11

TÍNH CHẤT CHUNG CỦA KIM LOẠI VÀ PHI KIM

11.1. Fe, Al, Na có ΔS_{nc} gần như nhau. ΔH_{nc} của Fe, Al, Na lần lượt là 14875; 10669, 2 636 J.mol⁻¹. Hỏi thứ tự nhiệt độ nóng chảy nào dưới đây là đúng?

- A. Na > Al > Fe; B. Fe > Al > Na;
 C. Fe > Na > Al; D. Al > Na > Fe.

Đ.S. B.

11.2. Na, Al, Fe có ΔS_s gần như nhau. ΔH_s của Na, Al, Fe lần lượt là 97 906; 284 094; 353 966 J.mol⁻¹. Hỏi thứ tự nhiệt độ sôi nào sau đây là đúng?

A. $\text{Fe} > \text{Na} > \text{Al}$;

B. $\text{Al} > \text{Na} > \text{Fe}$;

C. $\text{Na} > \text{Al} > \text{Fe}$;

D. $\text{Fe} > \text{Al} > \text{Na}$.

Đ.S. D.

11.3. Dự đoán xem phản ứng nào dưới đây xảy ra dễ nhất?

A. $\text{H}_2(\text{k}) + \text{I}_2(\text{k}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{k})$;

B. $2\text{H}(\text{k}) + \text{I}_2(\text{k}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{k})$;

C. $\text{H}_2(\text{k}) + \text{I}_2(\text{tt}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{k})$;

D. $2\text{H}(\text{k}) + 2\text{I}(\text{k}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{k})$.

Đ.S. D.

11.4. Trong số bốn kim loại Li, Sr, Ca và Mg, những kim loại nào đẩy được hydro khỏi nước ở nhiệt độ thường. Hãy chọn câu trả lời đúng trong số các câu trả lời sau:

A. Cả bốn kim loại;

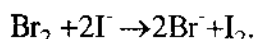
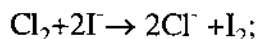
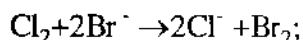
B. Chỉ Li, Sr và Ca;

C. Chỉ Li và Ca;

D. Chỉ Li.

Đ.S. B.

11.5. Các phản ứng sau rất dễ xảy ra về mặt nhiệt động trong dung dịch:



Hỏi thứ tự nào dưới đây về thế khử chuẩn của các cặp X_2/X^- là đúng?

A. $\epsilon_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 > \epsilon_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^0 > \epsilon_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0$; B. $\epsilon_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 > \epsilon_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^0 > \epsilon_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0$;

C. $\epsilon_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^0 > \epsilon_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 > \epsilon_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0$; D. $\epsilon_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 > \epsilon_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 > \epsilon_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^0$.

Đ.S. A.

Chương 12

MỘT SỐ LOẠI HỢP CHẤT VÔ CƠ

12.1. Các phối tử NH_3 , Cl để có dung lượng phối trí bằng 1. Hỏi số phối trí của Co^{3+} trong phức chất $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ có giá trị nào trong các giá trị sau?

A. 3;

B. 4;

C. 5;

D. 6.

Đ.S. 6.

12.2. Số phối trí của Fe^{3+} trong phức chất $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ bằng 6. Hỏi dung lượng phối trí của ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ có giá trị nào sau đây?

- A. 1; B. 2; C. 3; D. 4.

Đ.S. 2.

12.3. Trong dung dịch, phức chất $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ phân li thành mấy nấc? Hãy chọn câu trả lời đúng trong số các câu trả lời sau:

- A. 3; B. 4; C. 5; D. 6.

Đ.S. 6.

12.4. Trong số bốn axit HF, HCl, HBr, HI, axit nào phản ứng được với oxit axit SiO_2 . Hãy chọn câu trả lời đúng trong số các câu trả lời sau:

- A. Chỉ ba axit HCl, HBr và HI; B. Chỉ axit HF;
C. Chỉ axit HI; D. Cả bốn axit.

Đ.S. B.

12.5. Thứ tự lực axit tăng dần nào dưới đây là đúng?

- A. $\text{HClO}_4 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_2 > \text{HClO}$;
B. $\text{HClO} > \text{HClO}_2 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_4$;
C. $\text{HClO} > \text{HClO}_4 > \text{HClO}_2 > \text{HClO}_3$;
D. $\text{HClO}_3 > \text{HClO}_2 > \text{HClO} > \text{HClO}_4$,

Đ.S. A.

12.6. Thứ tự lực bazơ giảm dần, lực axit tăng dần nào dưới đây là đúng?

- A. $\text{H}_2\text{CrO}_4 - \text{Cr}(\text{OH})_3 - \text{Cr}(\text{OH})_2$;
B. $\text{Cr}(\text{OH})_2 - \text{Cr}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{CrO}_4$;
C. $\text{Cr}(\text{OH})_3 - \text{Cr}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{CrO}_4$;
D. $\text{Cr}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{CrO}_4 - \text{Cr}(\text{OH})_3$.

Đ.S. B.

MỤC LỤC

Lời nói đầu	3
-------------------	---

PHẦN I. TÓM TẮT LÝ THUYẾT - BÀI TẬP

<i>Chương 1. Cấu tạo nguyên tử</i>	5
Tóm tắt lý thuyết	5
Bài tập	8
<i>Chương 2. Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học</i>	12
Tóm tắt lý thuyết	12
Bài tập	15
<i>Chương 3. Liên kết hóa học và cấu tạo phân tử</i>	21
Tóm tắt lý thuyết	21
Bài tập	28
<i>Chương 4. Áp dụng nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học và hóa học. Nhiệt hóa học</i>	33
Tóm tắt lý thuyết	33
Bài tập	37
<i>Chương 5. Áp dụng nguyên lý thứ hai của nhiệt động học vào hóa học. Chiều và giới hạn tự diễn biến của các quá trình</i>	42
Tóm tắt lý thuyết	42
Bài tập	46
<i>Chương 6. Cân bằng hóa học</i>	50
Tóm tắt lý thuyết	50
Bài tập	54
<i>Chương 7. Dung dịch</i>	65
Tóm tắt lý thuyết	65

Bài tập.....	69
Chương 8. Dung dịch chất điện li	71
Tóm tắt lí thuyết	71
Bài tập.....	80
Chương 9. Động hóa học	91
Tóm tắt lí thuyết	91
Bài tập.....	96
Chương 10. Chiều phản ứng oxi hóa - khử và các quá trình điện - hóa	101
Tóm tắt lí thuyết	101
Bài tập.....	112
Chương 11. Tính chất chung của kim loại và phi kim.....	117
Tóm tắt lí thuyết	117
Bài tập.....	118
Chương 12. Một số loại hợp chất vô cơ.....	123
Tóm tắt lí thuyết	123
Bài tập.....	124

PHẦN II. CÂU HỎI TRẮC NGHIỆM

Chương 1. Cấu tạo nguyên tử	127
Chương 2. Bảng tuần hoàn các nguyên tố hoá học.....	130
Chương 3. Liên kết hoá học và cấu tạo phân tử	132
Chương 4. Áp dụng nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học vào hoá học. Nhiệt hoá học	137
Chương 5. Áp dụng nguyên lí thứ hai của nhiệt động học vào hoá học. Chiều và giới hạn tự diễn biến của các quá trình	138
Chương 6. Cân bằng hoá học	139
Chương 7. Dung dịch.....	143
Chương 8. Dung dịch chất điện li	144
Chương 9. Động hoá học	147
Chương 10. Chiều phản ứng oxi hoá - khử và các quá trình điện - hoá.....	148
Chương 11. Tính chất chung của kim loại và phi kim.....	151
Chương 12. Một số loại hợp chất vô cơ.....	152

Chịu trách nhiệm xuất bản :

Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

Chịu trách nhiệm nội dung :

Chủ tịch HĐQT kiêm Giám đốc công ty CP Sách ĐH -- DN
TRẦN NHẬT TÂN

Biên tập và sửa bản in:

NGUYỄN VĂN THOẠI

Trình bày bìa :

BÙI QUANG TUẤN

Chế bản :

ĐỨC THÁI

BÀI TẬP HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG

Mã số : 7K669T7 – DAI

In 2000 cuốn, khổ 16 x 24 cm, tại Công ty CP In Phúc Yên.

Số xuất bản 11 - 2007/CXB/364 - 2119/GD.

In xong và nộp lưu chiểu tháng 11 năm 2007



CÔNG TY CỔ PHẦN SÁCH ĐẠI HỌC - DẠY NGHỀ
HEVOBCO
25 HÀN THUYỀN - HÀ NỘI
Website : www.hevobco.com.vn

TÌM ĐỌC SÁCH THAM KHẢO KỸ THUẬT CỦA NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

-  **GIÁO TRÌNH HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG (CAO ĐẲNG)**
LÊ MẬU QUYỀN
-  **BÀI TẬP HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG (CAO ĐẲNG)**
LÊ MẬU QUYỀN
-  **HOÁ ĐẠI CƯƠNG - T1 (ĐẠI HỌC)**
NGUYỄN ĐÌNH BẢNG
-  **DANH PHÁP HỢP CHẤT HỮU CƠ**
TRẦN QUỐC SƠN (CHỦ BIÊN)
-  **CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ LIÊN KẾT HOÁ HỌC - T1**
ĐÀO ĐÌNH THỨC
-  **CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ LIÊN KẾT HOÁ HỌC - T2**
ĐÀO ĐÌNH THỨC

Bạn đọc có thể mua tại các Công ti Sách - Thiết bị trường học ở các địa phương hoặc các Cửa hàng của Nhà xuất bản Giáo dục:

Tại Hà Nội : 25 Hàn Thuyên ; 187B Giảng Võ ; 232 Tây Sơn ; 23 Tràng Tiền ;

Tại Đà Nẵng : Số 15 Nguyễn Chí Thanh ; Số 62 Nguyễn Chí Thanh ;

Tại Thành phố Hồ Chí Minh : 104 Mai Thị Lựu; Quận 1 ; Cửa hàng 451B - 453,

Hai Bà Trưng, Quận 3 ; 240 Trần Bình Trọng - Quận 5.

Tại Thành phố Cần Thơ : Số 5/5, đường 30/4 ;

Website : www.nxbgd.com.vn



Giá: 17.000 đ