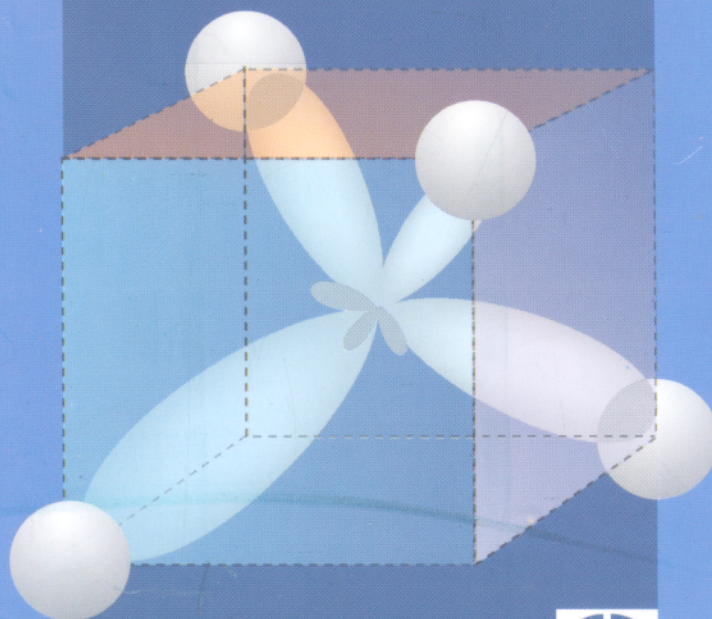


NGUYỄN VĂN TÁU (Chủ biên) - DƯƠNG VĂN ĐÀM - HOÀNG HÀ - NGUYỄN TIẾN QUÝ

GIÁO TRÌNH HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG

TẬP MỘT

Dành cho các
ngành kĩ thuật
Nông - Lâm - Ngư



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC



NGUYỄN VĂN TẤU (chủ biên)
DƯƠNG VĂN ĐẢM - HOÀNG HÀ - NGUYỄN TIẾN QUÝ

Giáo trình HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG

Tập một

DÀNH CHO CÁC NGÀNH KỸ THUẬT NÔNG - LÂM - NGƯ

(Tái bản lần thứ hai)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

Bản quyền thuộc Nhà xuất bản Giáo dục.

11 – 2007/CXB/283 – 2119/GD

Mã số : 7K531T7... DAI

LỜI NÓI ĐẦU

Trước đây, chương trình Hóa học dành cho các ngành kỹ thuật Nông – Lâm – Ngư nghiệp là 250 tiết bao gồm Hóa học lý thuyết, Hóa học phân tích và Hóa học hữu cơ. Từ năm 1993 trở lại đây, chương trình dành cho các ngành này chỉ còn 150 tiết bao gồm Hóa học đại cương I và Hóa học đại cương II.

Được sự cho phép của Bộ Giáo dục và Đào tạo, chúng tôi đã tổ chức biên soạn bộ sách Hóa học đại cương gồm cả phần lý thuyết và phần bài tập. Chúng tôi mong muốn rằng bộ sách này sẽ giúp cho sinh viên các ngành kỹ thuật Nông - Lâm - Ngư nghiệp có được một tài liệu tương đối sát với chương trình, góp phần vào việc giúp học viên nắm bắt được các kiến thức cơ bản của bộ môn Hóa học.

Nội dung cuốn Giáo trình Hóa học đại cương - tập một gồm 8 chương do các cán bộ giảng dạy của trường Đại học Nông nghiệp viết, cụ thể như sau :

Chương 1, 2, 3 : tác giả Hoàng Hà

Chương 4 và 8 : tác giả Nguyễn Tiến Quý

Chương 5 : tác giả Nguyễn Văn Tấu

Chương 6 và 7 : tác giả Dương Văn Đảm

do PGS.TS Nguyễn Văn Tấu chủ biên.

Chúng tôi mong sẽ nhận được những ý kiến quý báu của các bạn độc giả để khi tái bản sách sẽ được hoàn thiện hơn.

Các tác giả

MỤC LỤC

	Trang
Lời nói đầu	3
Chương 1. Các khái niệm và định luật cơ bản của hóa học	
§1.1. Các khái niệm cơ bản	7
§1.2. Đương lượng và định luật đương lượng	9
§1.3. Phương trình trạng thái khí lí tưởng	13
Chương 2. Cơ sở của Nhiệt động hóa học	
§2.1. Một số khái niệm cơ bản	15
§2.2. Nguyên lí I của Nhiệt động học	20
§2.3. Nhiệt hóa học	24
§2.4. Nguyên lí II của Nhiệt động học	30
§2.5. Cân bằng hóa học	36
§2.6. Quy tắc pha	40
Chương 3. Cấu tạo chất	
§3.1. Cấu tạo nguyên tử	43
§3.2. Hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học	55
§3.3. Liên kết hóa học	60
Chương 4. Tốc độ phản ứng và cân bằng hóa học	
§4.1. Tốc độ phản ứng	79
§4.2. Cân bằng hóa học	95
Chương 5. Dung dịch	
§5.1. Dung dịch chất tan không điện li	102
§5.2. Dung dịch chất điện li	120
Chương 6. Phản ứng hóa học và dòng điện (Điện hoá học)	
§6.1. Phản ứng oxi hóa - khử	166

§6.2. Tính dẫn điện của dung dịch điện li	170
§6.3. Điện cực và thế điện cực	177
§6.4. Pin và suất điện động của pin	187
§6.5. Acquy	194
§6.6. Sự điện phân	196

Chương 7. Hóa keo

§7.1. Đối tượng của hóa keo	197
§7.2. Một số khái niệm cơ bản	199
§7.3. Tính chất động học phân tử của dung dịch keo	203
§7.4. Tính chất quang học của các hệ phân tán	209
§7.5. Hiện tượng bề mặt và sự hấp phụ	211
§7.6. Tính chất điện của hệ keo	219
§7.7. Đặc tính keo của dung dịch các chất cao phân tử	225
§7.8. Tính chất và ứng dụng của bán keo	227
§7.9. Tính bền của các hệ keo	229
§7.10. Sự tạo cấu thể trong hệ keo	235

Chương 8. Đại cương về các chất vô cơ

§8.1. Phân loại nguyên tố hóa học	237
§8.2. Tính chất của một số nguyên tố và hợp chất	241

Chương 1

CÁC KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA HÓA HỌC

§1.1. CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN

1.1.1. Một số khái niệm liên quan đến nguyên tử, phân tử

Nguyên tố hóa học là khái niệm để chỉ một loại nguyên tử.

Chất hóa học là khái niệm để chỉ một loại phân tử.

Khối lượng nguyên tử là khối lượng một nguyên tử của một nguyên tố.

Khối lượng phân tử là khối lượng một phân tử của một chất.

Ví dụ : $m_H = 1,67.10^{-24} \text{ g/nt}$

$$m_{H_2} = 3,34.10^{-24} \text{ g/pt}$$

Đơn vị khối lượng nguyên tử quy ước (u hay đvC) :

$$1u = \frac{1}{12}m_{(^{12}\text{C})} = 1,66.10^{-24} \text{ g} = 1 \text{ đvC}$$

Khối lượng nguyên tử, phân tử tính theo đơn vị quy ước :

$$A_H = \frac{m_H}{u} = \frac{1,67.10^{-24} \text{ g/nt}}{1,66.10^{-24} \text{ g/đvC}} = 1,008 \text{ đvC/nt}$$

$$M_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{u} = 2,016 \text{ đvC/pt}$$

Mol là lượng chất chứa $6,02.10^{23}$ phân tử vi mô (phân tử, nguyên tử, ion...).

Khối lượng mol nguyên tử (phân tử, ion ...) là khối lượng của 1 mol nguyên tử (phân tử, ion...) tính theo gam.

Ví dụ : Khối lượng mol nguyên tử hydro (cũng dùng kí hiệu A_H) :

$$A_H = 1,67.10^{-24} \text{ (g/nt)} \times 6,02.10^{23} \text{ (nt/mol)} = 1,008 \text{ (g/mol)}$$

Thể tích mol phân tử là thể tích của 1 mol phân tử (của $6,02 \cdot 10^{23}$ phân tử) ở điều kiện xác định (nhiệt độ, áp suất).

Thể tích mol phân tử khí ở điều kiện tiêu chuẩn ($p = 1 \text{ atm}$, $T = 273\text{K}$) là 22,4l.

Kí hiệu hóa học là dấu hiệu biểu thị cho một nguyên tố hóa học. Đó là một hoặc hai chữ cái đầu tiên của tên La Tinh nguyên tố. Nó cũng biểu thị 1 nguyên tử hoặc 1 mol nguyên tử của nguyên tố đó.

Công thức hóa học là dấu hiệu để biểu thị một chất hóa học, bao gồm kí hiệu các nguyên tố và số lượng các nguyên tử của chúng có trong một phân tử của chất. Nó cũng biểu thị cho 1 mol chất đó.

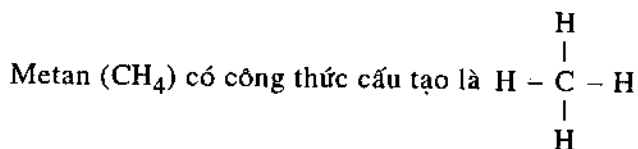
Phương trình hóa học là sự biểu thị phản ứng hóa học bằng các kí hiệu và công thức hóa học của các chất tham gia và tạo thành sau phản ứng. Phương trình gọi là đã cân bằng khi số nguyên tử của mỗi nguyên tố ở trước và sau phản ứng đã được điều chỉnh cho bằng nhau.

Việc xác định các hệ số nguyên tử trong công thức và các hệ số phân tử trong phương trình liên quan đến việc xác định hóa trị của các nguyên tố.

1.1.2. Hóa trị

Hóa trị của một nguyên tố là số liên kết hóa học mà một nguyên tử của nguyên tố đó tạo ra với các nguyên tử khác trong phân tử. Mỗi liên kết biểu thị bằng một vạch nối hai nguyên tử. Hóa trị được biểu thị bằng chữ số La Mã.

Ví dụ : Sắt (II) clorua (FeCl_2) có công thức cấu tạo là $\text{Cl} - \text{Fe} - \text{Cl}$



Sử dụng khái niệm hóa trị để thiết lập công thức của một chất.

Công thức của hợp chất nhị tố có dạng sau :



trong đó a, b là hóa trị và x, y là số nguyên tử tương ứng của các nguyên tố A và B.

Vì là hợp chất nhị tố nên số liên kết hóa học của x nguyên tử A phải bằng số liên kết hóa học của y nguyên tử B. Vậy :

$$ax = by$$

Do phân tử là phân tử nhỏ bé nhất của một chất nên x và y phải là những số nguyên nhỏ nhất nên từ bội số chung nhỏ nhất của các hóa trị ta suy ra các số nguyên tử.

$$x = \frac{\text{BSCNN của a và b}}{a}$$

$$y = \frac{\text{BSCNN của a và b}}{b}$$

Ví dụ : Xác lập công thức phân tử của nitơ (III) oxit.

Đặt công thức phân tử là N_xO_y . Vì oxi luôn luôn có hóa trị là II nên bội số chung của hai hóa trị trên là 6. Suy ra :

$$x = \frac{6}{3} = 2$$

$$y = \frac{6}{2} = 3$$

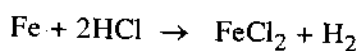
Công thức của nitơ (III) oxit là : N_2O_3 .

Để xác định hệ số hợp thức trong phương trình hóa học của phản ứng oxi hóa - khử, thay vì khái niệm hóa trị, người ta sử dụng khái niệm số oxi hóa (sẽ đề cập ở chương 6).

§1.2. ĐƯƠNG LƯỢNG VÀ ĐỊNH LUẬT ĐƯƠNG LƯỢNG

1.2.1. Khái niệm về đương lượng

Xét phương trình hóa học sau :



Phương trình trên cho biết : 1 mol Fe phản ứng hết với 2 mol HCl

Hoặc : 56g Fe “ 73g HCl

Hay : 28g Fe “ 36,5g HCl

Ở dạng vi mô có thể viết :

28 đvC Fe “ 36,5 đvC HCl

Ta nói rằng đó là những cặp giá trị khối lượng tương ứng (hay tương đương) của hai chất để phản ứng xảy ra hoàn toàn.

Từ đó có định nghĩa sau :

Phần khối lượng tương đương nhỏ nhất của mỗi chất trong phản ứng là *đương lượng* của chúng.

Đơn vị của đương lượng là đvC.

Kí hiệu đương lượng là Đ.

Thế nào là nhỏ nhất ?

Người ta quy ước : khối lượng tương đương nhỏ nhất, hay *đương lượng*, là phần khối lượng ứng với 1 đơn vị hóa trị.

Trong trường hợp trên, vì Fe có hóa trị là II (tạo ra 2 liên kết) nên khối lượng của 1 nguyên tử Fe chưa phải là nhỏ nhất. Đương lượng của Fe do đó phải là 28 đvC.

Công thức tổng quát xác định đương lượng của một nguyên tố là :

$$\boxed{\text{Đ}_{\text{n.tố}} = \frac{A_{\text{n.tố}}}{v_{\text{n.tố}}}} \quad (1-1)$$

trong đó, v là hóa trị.

Đương lượng của HCl là 36,5 đvC.

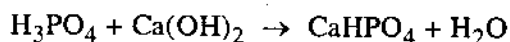
Trong hợp chất HCl chỉ có 1 liên kết nên HCl có hóa trị I. Vậy công thức tổng quát để xác định đương lượng của một chất là :

$$\boxed{\text{Đ}_{\text{chất}} = \frac{M_{\text{chất}}}{v_{\text{chất}}}} \quad (1-2)$$

Có thể suy ra công thức xác định đương lượng của một axit.

$$\boxed{\text{Đ}_{\text{axit}} = \frac{M_{\text{axit}}}{\text{Số } \text{H}^+ \text{ đã phản ứng}}}} \quad (1-3)$$

Ví dụ đương lượng của H_3PO_4 trong phản ứng sau :



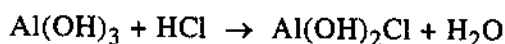
$$\text{Đ}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ (đvC)}$$

Chú ý : Không cần cân bằng phương trình phản ứng khi xác định đương lượng của mỗi chất trong phản ứng.

Công thức xác định đương lượng của một bazơ :

$$\boxed{\text{Đ}_{\text{bazơ}} = \frac{M_{\text{bazơ}}}{\text{Số } \text{OH}^- \text{ đã phản ứng}}}} \quad (1-4)$$

Ví dụ tính đương lượng của $\text{Al}(\text{OH})_3$ trong phản ứng sau :

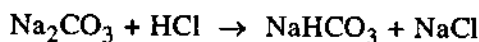


$$\text{Đ}_{\text{Al(OH)}_3} = \frac{M_{\text{Al(OH)}_3}}{1} = 78 \text{ (đvC)}$$

Công thức xác định đương lượng của muối :

$$\text{Đ}_{\text{muối}} = \frac{M_{\text{muối}}}{\text{Số đơn vị điện tích dương của kim loại đã phản ứng}} \quad (1-5)$$

Ví dụ có phản ứng sau :



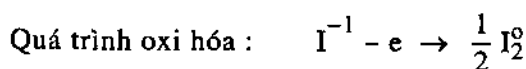
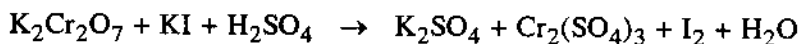
$$\text{Đ}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{1} = 106 \text{ (đvC)}$$

Công thức xác định đương lượng của chất oxi hóa, chất khử :

$$\text{Đ}_{\text{oxh}} = \frac{M_{\text{oxh}}}{\text{Số e đã nhận}} \quad (1-6)$$

$$\text{Đ}_{\text{kh}} = \frac{M_{\text{kh}}}{\text{Số e đã nhường}} \quad (1-7)$$

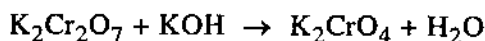
Ví dụ :



$$\text{Đ}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{6} = \frac{294,22}{6} = 49,04 \text{ (đvC)}$$

$$\text{Đ}_{\text{KI}} = \frac{M_{\text{KI}}}{1} = 166,01 \text{ (đvC)}$$

Tuy nhiên, khi $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ không phải là chất oxi hóa, ví dụ trong phản ứng sau :



Khi đó nó là một muối và phải tính theo (1-5), ta có :

$$\text{Đ}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{2} = 147,11 \text{ (đvC)}$$

1.2.2. Định luật đương lượng

1.2.2.1. Phát biểu định luật

Các chất tác dụng với nhau theo những phần khối lượng tỉ lệ với đương lượng của chúng.

Có phản ứng tổng quát sau :



Khối lượng và đương lượng các chất phản ứng là m_A , D_A và m_B , D_B . Biểu thức toán học của định luật đương lượng có dạng sau :

$$\boxed{\frac{m_A}{m_B} = \frac{D_A}{D_B}} \quad (1-9)$$

1.2.2.2. Hệ quả của định luật đương lượng

Đương lượng gam của một chất là phần khối lượng tính bằng gam của chất đó, có trị số bằng đương lượng của nó.

Ví dụ : Fe có đương lượng là 28 đvC thì đương lượng gam của nó là 28g.

Số đương lượng gam của một chất (n_d) :

$$\boxed{n_d = \frac{m}{D}} \quad (1-10)$$

trong đó m là khối lượng tính theo gam, D là đương lượng gam.

Từ (1-9) ta có :

$$\frac{m_A}{D_A} = \frac{m_B}{D_B}$$

Kết hợp với (1-10) thu được biểu thức hệ quả của định luật đương lượng :

$$\boxed{n_{d,A} = n_{d,B}} \quad (1-11)$$

Phát biểu hệ quả :

Các chất tác dụng với nhau theo những số đương lượng gam bằng nhau.

Hệ quả trên thường được biểu thị thông qua đại lượng nồng độ đương lượng, kí hiệu bằng C_N hoặc bằng N (xem chương 5).

$$N = \frac{n_d}{V}$$

Suy ra : $n_d = N.V$

Thay vào (1-11) ta được :

$$N_A V_A = N_B V_B \quad (1-12)$$

§1.3. PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI KHÍ LÝ TƯỜNG

Giữa các phân tử luôn luôn có lực tương tác (xem lực phân tử ở chương 3).

Để bỏ qua lực phân tử giữa các phân tử khí, người ta giả thiết thể tích của phân tử khí bằng không, và gọi đó là khí lý tưởng.

Trạng thái chuyển động của khí phụ thuộc vào các đại lượng nhiệt độ, áp suất, thể tích và số mol khí, gọi là các tham số trạng thái.

Phương trình liên kết các tham số trạng thái gọi là phương trình trạng thái.

Phương trình trạng thái của khí lý tưởng có dạng đơn giản sau :

$$pV = nRT \quad (1-13)$$

trong đó p , V , T , n là áp suất, thể tích, nhiệt độ tuyệt đối và số mol của hệ khí. R là hằng số, gọi là hằng số khí. Giá trị của R tùy thuộc vào hệ đơn vị được dùng. Cụ thể như sau :

Với 1 mol khí lý tưởng ở điều kiện chuẩn ($p = 1 \text{ atm}$, $T = 273\text{K}$, $V = 22,4\text{l}$), R được tính như sau :

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{1.22,4}{1.273} = 0,082 \text{ l.atm/mol.K}$$

Đổi đơn vị của áp suất và thể tích thì R còn nhận các giá trị sau :

$$R = 62400 \text{ mmHg.ml/mol.K}$$

$$= 8,314 \text{ J/mol.K}$$

$$= 1,987 \text{ cal/mol.K}$$

Khí thực ở áp suất thấp, nhiệt độ cao có tính chất gần giống với khí lý tưởng. Khi đó có thể dùng được (1-13) cho khí thực.

* Vận dụng để xác định khối lượng phân tử khí thực :

Thay $n = m/M$ vào (1-13) rồi rút ra biểu thức xác định M :

$$M = \frac{mRT}{pV} \quad (1-14)$$

Ví dụ : Khi hóa hơi 1,3g benzen ở 87°C , thu được 600 ml hơi dưới áp suất 83160 N/m^2 . Xác định khối lượng phân tử của benzen.

Biết : $600 \text{ ml} = 6.10^{-4} \text{ m}^3$ và $1 \text{ J} = 1 \text{ N/m}^3$, ta có :

$$M = \frac{1,3.8,314.360}{6.10^{-4}.83160} = 78 \text{ (g/mol)}$$

Vậy khối lượng phân tử của benzen là 78 (đvC/pt).

* Suy ra định luật Avogadro (1811): Ở T, p không đổi, thể tích tỉ lệ thuận với số mol khí. Từ (1-13) ta có :

$$\boxed{V = n \frac{RT}{p} = K.n} \quad (K = \text{const}) \quad (1-15)$$

* Suy ra định luật Dalton về cộng tính của áp suất hỗn hợp khí :

Áp suất riêng phần p_i của khí i trong hỗn hợp :

$$p_i = n_i \frac{RT}{V}$$

Áp suất của hệ :

$$P_{\text{hệ}} = n_{\text{hệ}} \cdot \frac{RT}{V} = \left(\sum_i n_i \right) \frac{RT}{V} = \sum_i \left(n_i \frac{RT}{V} \right) = \sum_i p_i$$

Vậy :

$$\boxed{P_{\text{hệ}} = \sum_i p_i} \quad (1-16)$$

Chương 2

CƠ SỞ CỦA NHIỆT ĐỘNG HÓA HỌC

Nhiệt động học là khoa học nghiên cứu các quy luật chuyển hóa giữa các dạng năng lượng thông qua công và nhiệt.

Nhiệt động hóa học là sự áp dụng Nhiệt động học vào các quá trình hóa học, nghĩa là sự chuyển hóa giữa hóa năng với các dạng năng lượng khác, đặc biệt là nhiệt năng của phản ứng hóa học (hiệu ứng nhiệt của phản ứng). Nó cũng nghiên cứu khả năng, chiều hướng và giới hạn của quá trình tự diễn. Hai giới hạn được đặc biệt quan tâm là trạng thái cân bằng hóa học và cân bằng pha.

§2.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN

2.1.1. Hệ nhiệt động

Hệ nhiệt động là hệ vĩ mô, gồm rất nhiều phần tử (phân tử, nguyên tử, ion...). Vì vậy, các thông số đặc trưng cho hệ (thông số nhiệt động) là những thông số vĩ mô.

Phần không gian bên ngoài hệ gọi là môi trường.

Giữa hệ và môi trường có một bề mặt vật lí, hóa học hoặc tương tượng.

Hệ dị thể là hệ có bề mặt phân chia giữa các phần trong hệ. Nếu không có bề mặt đó thì hệ là đồng thể.

Hệ đồng thể có thể là đồng nhất hay không đồng nhất. Nếu thành phần và các tính chất ở mọi phần của hệ là như nhau thì hệ là đồng nhất. Ngược lại là hệ không đồng nhất. Ví dụ : nước đại dương là không đồng nhất theo độ sâu.

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

Hệ mở trao đổi cả chất và năng lượng với môi trường.

Hệ đóng (hay hệ kín) chỉ trao đổi năng lượng với môi trường.

Pha (hay tương) là mọi phần tử đồng thể có tính chất lí hóa học và thành phần giống nhau, có bề mặt phân cách với các phần khác của hệ. Ví dụ : cốc nước ở 0°C có nhiều nhất là ba pha rắn, lỏng và hơi.

Cấu tử là chất tạo thành hệ (hợp phần), có thể tách ra khỏi hệ và tồn tại độc lập. Ví dụ : cốc nước muối có 2 hợp phần là H_2O và $NaCl$. Các ion Na^+ , Cl^- và cả H^+ , OH^- đều không phải là cấu tử.

Cấu tử độc lập là những cấu tử mà nồng độ của chúng xác định thành phần các pha của hệ ở trạng thái cân bằng. Số cấu tử độc lập bằng số cấu tử của hệ trừ đi số phương trình liên hệ nồng độ các cấu tử. Ví dụ hệ chứa He , H_2 , Ar là hệ 3 cấu tử độc lập, vì giữa chúng không có một phương trình liên hệ nào.

2.1.2. Trạng thái nhiệt động

Mỗi trạng thái của hệ nhiệt động được xác định bởi tập hợp các tính chất vĩ mô xác định gọi là các thông số trạng thái. Nhiệt động học chỉ quan tâm đến hệ ở những trạng thái xác định. Do đó, các thông số nhiệt động là những thông số trạng thái.

Chất nguyên chất nằm ở một pha thì n , p , T , V là các thông số trạng thái. Tuy nhiên, chỉ cần biết 3 thông số là biết được nốt thông số thứ tư nhờ mối liên hệ giữa bốn thông số đó. Ví dụ phương trình (1-13) của khí lý tưởng : ba thông số trong đó là những thông số độc lập, thông số thứ tư là thông số phụ thuộc.

Hỗn hợp đồng thể còn có thêm thông số nồng độ. Hệ có n nồng độ thì chỉ có $(n - 1)$ thông số độc lập. Nồng độ cuối cùng được xác định nhờ sự phụ thuộc sau :

$$\sum_i x_i \% = 1 \quad (2-1)$$

Có hai loại thông số nhiệt động.

Thông số khuếch độ phụ thuộc vào lượng vật chất có trong hệ. Lượng vật chất có nhiều thì trị số của thông số đó sẽ lớn. Chữ khuếch ở đây có nghĩa là mở rộng. Do vậy, thông số khuếch độ có cộng tính (tính chất có thể cộng được). Ví dụ :

$$\text{Khối lượng : } m_{\text{hệ}} = \sum_i m_i$$

$$\text{Năng lượng : } E_{\text{hệ}} = \sum_i E_i$$

trong đó, i là phân vĩ mô (hệ con) thứ i của hệ.

Thông số cường độ không phụ thuộc vào lượng vật chất, không có tính chất cộng tính. Nó đặc trưng cho cường độ của mỗi dạng chuyển động có trong hệ, như T (chuyển động nhiệt), p (chuyển động cơ), μ (chuyển động hóa học)...

Các thông số cường độ tuân theo một loại hệ thức khác, ở hệ cân bằng :

$$T_{\text{hệ}} = T_1 = T_2 = \dots = T_i \quad (a)$$

$$p_{\text{hệ}} = p_1 = p_2 = \dots = p_i \quad (b)$$

Thông số μ (hoá thế) được nghiên cứu ở mục (2.5.3).

Nhiệt động học chỉ quan tâm đến hệ ở trạng thái cân bằng (nhiệt động) và cho rằng mọi hệ cô lập, sớm hay muộn, đều tiến đến trạng thái này. Đó là trạng thái của tổ hợp các cân bằng nhiệt (thỏa mãn (a)), cân bằng cơ lí (mọi lực bên trong cũng như bên ngoài đều cân bằng với lực đối kháng, ví dụ áp suất tuân theo (b)), và cân bằng chất (hoá thế hay thành phần của mỗi phần đồng thể trong hệ là không đổi). Cân bằng chất thể hiện dưới hai dạng : cân bằng pha và cân bằng hóa học (các biểu thức tương tự với (a) và (b) cho μ là (2-35) và (2-37)). Vậy trạng thái cân bằng nhiệt động là trạng thái mà các thông số cường độ ($T, p, c, \mu \dots$) không đổi theo thời gian.

2.1.3. Quá trình nhiệt động

Quá trình nhiệt động là sự thay đổi trạng thái nhiệt động của hệ, thể hiện ở sự biến thiên thông số trạng thái.

Quá trình nhiệt động xảy ra do có sự trao đổi năng lượng trong hệ hoặc giữa hệ và môi trường.

Quá trình xảy ra mà thể tích (hay áp suất, nhiệt độ ...) không đổi gọi là quá trình đẳng tích (hay đẳng áp, đẳng nhiệt...). Khi cả nhiệt độ và áp suất đều không đổi trong quá trình thì gọi là quá trình đẳng nhiệt – đẳng áp.

Quá trình hở là quá trình có trạng thái đầu và trạng thái cuối khác nhau.

Quá trình là kín (chu trình) khi trạng thái cuối trùng với trạng thái đầu.

Quá trình thuận nghịch là quá trình hệ chuyển từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối một cách vô cùng chậm, qua liên tiếp các trạng thái cân bằng trung gian rất gần nhau. Khi đi ngược lại từ trạng thái cuối đến trạng thái đầu, hệ lại qua tất cả các trạng thái trung gian mà quá trình thuận đã qua, nhưng theo thứ tự ngược. Do đi chuyển vô cùng chậm mà hệ có nhiệt độ, áp suất luôn luôn cân bằng với nhiệt độ và áp suất môi trường, làm cho môi trường không bị biến đổi. Do đó còn gọi quá trình thuận nghịch là quá trình cân bằng. Quá trình không thỏa mãn các điều kiện trên gọi là quá trình không thuận nghịch. Trong quá trình đó môi trường bị biến đổi theo. Trong tự nhiên chỉ tồn tại các quá trình bất (không) thuận nghịch.

Ví dụ : xét quá trình dẫn nở khí trong xilanh khi đẩy pittông mà nắp đựng đầy cát. Nếu từng hạt cát nhỏ được lấy đi dần thì quá trình được coi là thuận nghịch. Công trong quá trình đó là công thuận nghịch (A_{1n}). Nếu cát được xúc đi từng lượng lớn hoặc đổ hết lập tức thì các quá trình đó là bất thuận nghịch và sinh công bất thuận nghịch (A_{b1n}) nhỏ hơn công thuận nghịch vì một phần công đã chuyển thành nhiệt làm nóng hệ.

Có thể kết luận được rằng : công trong quá trình thuận nghịch là lớn nhất (cực đại).

$$A_{\text{bth}} < A_{\text{tn}} = A_{\text{max}} \quad (2-2)$$

Nguyên lí thứ hai của Nhiệt động học (xem mục 2.4) cho rằng : quá trình là thuận nghịch khi nó không liên quan đến sự chuyển nhiệt thành công.

2.1.4. Hàm nhiệt động

Trong Nhiệt động học có hai loại hàm :

* Hàm trạng thái là đại lượng chỉ phụ thuộc vào các thông số trạng thái của hệ. Biến thiên của nó trong một quá trình chỉ phụ thuộc vào giá trị của hàm ở các trạng thái đầu và cuối mà không phụ thuộc vào cách tiến hành quá trình.

Về mặt toán học, hàm trạng thái X có biến thiên vô cùng nhỏ là một vi phân toàn phần, kí hiệu là dX . Trong quá trình từ trạng thái 1 đến trạng thái 2, biến thiên của hàm được tính theo :

$$\int_1^2 dX = X_2 - X_1 = \Delta X$$

Trong một chu trình, biến thiên đó bằng không.

* Hàm quá trình là đại lượng xuất hiện trong quá trình. Vì vậy nó phụ thuộc vào quá trình. Cùng đi từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 nhưng theo những quá trình khác nhau (thuận nghịch, bất thuận nghịch, đẳng nhiệt, ...) hàm quá trình có các giá trị khác nhau. Hai hàm quá trình điển hình được xét trong Nhiệt động học là công và nhiệt.

Về mặt toán học, vi phân của hàm quá trình không phải là vi phân toàn phần và kí hiệu bằng δ . Ví dụ vi phân công A và nhiệt Q là δA , δQ .

Rõ ràng là theo những con đường (quá trình) khác nhau thì tích phân những vi phân không toàn phần có giá trị khác nhau :

$$\int_{1a2} \delta Q = Q_a \neq \int_{1b2} \delta Q = Q_b$$

2.1.5. Công và nhiệt

Công và nhiệt là những hình thức truyền năng lượng giữa hệ và môi trường, do đó có thứ nguyên của năng lượng.

Công là hình thức truyền năng lượng do tác động tương hỗ giữa các vật thể vĩ mô. Ví dụ công dẫn khí là kết quả tương tác có trật tự, định hướng của rất nhiều phân tử khí lên mặt pittông.

Công dẫn khí thuận nghịch, vì mô được tính theo công thức :

$$\delta A = p dV$$

Công toàn phần là tổng những công vô cùng nhỏ :

$$A = \int_1^2 p dV$$

Các dạng công khác (công điện, công cơ, công hóa ...) cũng được xác định bằng những biểu thức tương tự. Một cách khái quát ta có :

$$\delta A_i = X_i dx_i \quad (2-3)$$

trong đó dạng công A_i bằng tích số của thừa số cường độ X_i và biến thiên của thừa số khuếch độ x_i tương ứng. Ví dụ :

Công dẫn khí có X_i là p , x_i là V .

Công cơ học có X_i là lực F , x_i là quãng đường s .

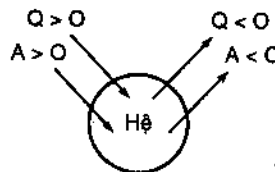
Công điện có X_i là điện thế E , x_i là điện tích.

Nhiệt là hình thức truyền năng lượng vi mô, trực tiếp giữa các phân tử chuyển động hỗn loạn. Đó là sự truyền mức độ hỗn loạn của chuyển động phân tử từ phân này đến phân khác của hệ và từ hệ đến môi trường.

Quy ước về dấu :

Công và nhiệt mà hệ nhận được làm tăng năng lượng của hệ nên đều được coi là dương (> 0).

Công và nhiệt mà hệ tỏa ra môi trường làm năng lượng của hệ giảm đi nên đều được coi là âm (< 0).



Hình 2.1. Quy ước về dấu của công và nhiệt

2.1.6. Nội năng

Nội năng là năng lượng có trong hệ. Động năng và thế năng của toàn hệ khi chuyển động trong môi trường hay tương quan với hệ khác không thuộc về nội năng của hệ.

Vậy nội năng của hệ là tổng các dạng năng lượng của các chuyển động có trong hệ : chuyển động tịnh tiến và chuyển động quay của các phân tử, dao động của các nguyên tử, tương tác giữa các electron và hạt nhân trong nguyên tử, tương tác nội bộ hạt nhân, kể cả năng lượng tương ứng của khối lượng được xác định theo biểu thức của Einstein ($E = mc^2$).

Không thể xác định được chính xác giá trị nội năng của hệ, mặc dù ở trạng thái xác định, tổng các dạng năng lượng nêu trên có trong hệ là hoàn toàn xác định và không đổi.

Nói cách khác, nội năng là một hàm trạng thái. Vi phân của nội năng là vi phân toàn phần. Kí hiệu nội năng bằng chữ U. Vậy :

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U$$

Trong một phản ứng hóa học, biến thiên nội năng của phản ứng phải bằng tổng nội năng của các sản phẩm (trạng thái cuối) trừ tổng nội năng của các chất tham gia (trạng thái đầu).

§2.2. NGUYÊN LÝ I CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

Cũng như mọi nguyên lý khác của Nhiệt động học, nguyên lý I được rút ra từ thực nghiệm mà không chứng minh được bằng lý thuyết. Các thực nghiệm khác nhau cho những cách phát biểu khác nhau. Tuy nhiên từ một cách phát biểu có thể suy ra các cách phát biểu khác.

2.2.1. Nội dung nguyên lý I

Nội dung nguyên lý I là sự áp dụng định luật bảo toàn và biến đổi năng lượng vào các hệ vĩ mô có liên quan đến sự trao đổi công và nhiệt với môi trường.

2.2.2. Biểu thức toán học của nguyên lý I

2.2.2.1. Xét hệ kín

Để cho năng lượng được bảo toàn và chú ý đến sự biến đổi của năng lượng thì biến thiên nội năng của hệ phải bằng tổng đại số các lượng công và nhiệt mà hệ trao đổi với môi trường.

$$\boxed{dU = \delta Q + \delta A} \quad (2-4)$$

Đó là biểu thức tổng quát của nguyên lý I cho hệ kín, ở dạng vi phân.

Nếu hệ nhận nhiệt – sinh công (trường hợp của máy nhiệt) thì biểu thức trên có dạng :

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (2-5)$$

Biểu thức dạng tích phân :

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A$$

$$\Delta U = Q - A \quad (2-5')$$

trong đó ΔU hoàn toàn xác định, không đổi khi các trạng thái 1, 2 là xác định. Tuy nhiên, A và Q nhận những giá trị khác nhau khi đi từ 1 đến 2 theo những con đường khác nhau. Mặc dù vậy, tổng đại số của chúng luôn bằng nhau (bằng ΔU).

Ví dụ : Xét hệ đi từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 theo con đường thuận nghịch và bất thuận nghịch khác nhau thì, từ (2-5') ta có :

$$Q_{tn} - A_{tn} = Q_{btn} - A_{btn} = \Delta U \quad (2-6)$$

2.2.2.2. Xét hệ cô lập

Với hệ cô lập, $Q = A = 0$. Do đó (2-4) có dạng :

$$dU = 0 \quad (2-7)$$

hay $\Delta U = 0$

2.2.2.3. Trường hợp hệ mở

Do hệ mở trao đổi chất với môi trường nên biến thiên số mol của hệ phải khác không ($\Delta n \neq 0$). Sự khác không đó có thể do trao đổi chất với bên ngoài hoặc do phản ứng hóa học trong hệ. Số mol các chất phản ứng giảm dần ($\Delta n_i < 0$), số mol các sản phẩm tăng dần ($\Delta n_j > 0$). Ta coi như các chất tham gia đã đi khỏi hệ, các sản phẩm được đưa vào hệ.

Vậy hệ có phản ứng hóa học là hệ mở.

Công di chuyển chất là công hóa học (xem mục 2.5.3).

Như vậy, với hệ mở phải có công hóa học. Biểu thức (2-4) cho hệ mở phải viết công ở dạng tổng, trong đó có một số hạng là công hóa học :

$$dU = \delta Q + \sum_i \delta A_i \quad (2-8)$$

2.2.3. Cách phát biểu nguyên lí I

Phát biểu theo (2-4) hoặc (2-8) : Năng lượng không thể tự sinh ra hay tự biến đi, nó chỉ có thể chuyển từ dạng này sang dạng khác.

Phát biểu theo (2-7) : Trong hệ cô lập, nội năng được bảo toàn.

Theo (2-5) khi $\delta Q = 0$ thì $dU = -\delta A$ hay $\delta A = -dU$

hoặc dạng tích phân :

$$A = -\Delta U \quad (2-9)$$

Từ đó có cách phát biểu sau : Không thể chế tạo được động cơ vĩnh cửu loại I (động cơ không nhận năng lượng từ ngoài mà mãi mãi sinh công).

2.2.4. Khái niệm về hàm entanpi H

Xét hệ nhận nhiệt và chỉ sinh công biến thiên thể tích (công chống áp suất bên ngoài). Khi đó (2-4) có dạng :

$$dU = \delta Q - p dV$$

* Trong quá trình đẳng tích : vì $V = \text{const}$ nên $dV = 0$. Do đó :

$$dU = \delta Q_v$$

hay
$$\Delta U = Q_v \quad (2-10)$$

Vậy, trong quá trình đẳng tích, lượng nhiệt trao đổi bằng biến thiên nội năng của hệ. Nếu hệ nhận nhiệt ($Q_v > 0$) thì $\Delta U > 0$, tức là nội năng của hệ tăng. Ngược lại, khi hệ tỏa nhiệt thì nội năng của hệ giảm.

* Trong quá trình đẳng áp : vì $p = \text{const}$ nên trong quá trình sinh công $dV \neq 0$. Do đó :

$$dU = \delta Q_p - p dV$$

Tích phân hai vế, ta có :

$$\Delta U = Q_p - p \Delta V$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + (pV_2 - pV_1)$$

$$= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Đặt
$$H = U + pV \quad (2-11)$$

thì thu được :
$$Q_p = \Delta H \quad (2-12)$$

Gọi H là entanpi thì theo (2-11), nó là năng lượng dự trữ của hệ, gồm có nội năng và phần năng lượng dưới dạng tích số pV. Năng lượng dự trữ pV trao đổi với môi trường trong quá trình đẳng áp dưới dạng công biến thiên thể tích :

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V \quad (2-11')$$

Vì U và p, V là những hàm trạng thái và những thông số khuếch độ nên entanpi H cũng là hàm trạng thái và có cộng tính. Nghĩa là, entanpi của hệ bằng tổng entanpi mỗi phần của hệ. Biến thiên entanpi của phản ứng hóa học bằng tổng entanpi các sản phẩm trừ tổng entanpi các chất phản ứng.

Biểu thức (2-12) cho biết, trong quá trình đẳng áp, lượng nhiệt trao đổi bằng biến thiên entanpi của hệ. Hệ nhận nhiệt thì entanpi của hệ tăng, hệ tỏa nhiệt thì entanpi giảm.

Thường các phản ứng hóa học là đẳng áp nên entanpi được dùng thay cho nội năng. Entanpi còn có ích khi phản ứng có sự thay đổi số mol khí. Theo định luật Avogadro (1-15), ở T và p không đổi :

$$\Delta V = k \cdot \Delta n$$

Sự thay đổi số mol khí ở áp suất không đổi sinh ra công biến thiên thể tích.

2.2.5. Quan hệ giữa Q_p và Q_v .

Thay (2-10) và (2-12) vào (2-11') ta có :

$$Q_p = Q_v + p\Delta V$$

Với phản ứng giữa các chất ở trạng thái rắn và trạng thái lỏng thì $\Delta V \approx 0$. Khi đó :

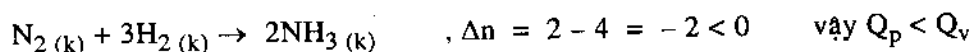
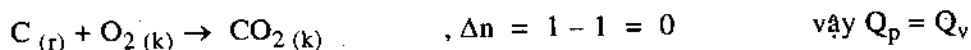
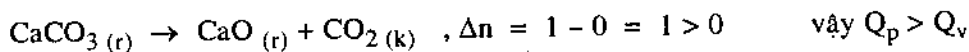
$$Q_p = Q_v = \Delta U = \Delta H$$

Khi phản ứng có chất khí tham gia, vì $p\Delta V = RT\Delta n$ nên :

$$Q_p = Q_v + \Delta n RT \quad (2-13)$$

trong đó Δn là tổng số mol khí sản phẩm trừ tổng số mol khí tham gia phản ứng.

Xét các phản ứng sau :



2.2.6. Ví dụ áp dụng nguyên lí I

Tính biến thiên nội năng khi hóa hơi 20g nước ở áp suất 1 atm và nhiệt độ 20°C, biết nhiệt hóa hơi của nước ở 20°C là 588,43 cal/g.

Khi hóa hơi, nước nhận nhiệt của môi trường và sinh công dẫn nở khí. Theo nguyên lí I ta có :

$$\Delta U = Q - p\Delta V$$

$$\text{Tính } Q : \quad Q = 588,43 \text{ (cal/g)} \times 20 \text{ (g)} = 11768,6 \text{ (cal)}$$

Tính ΔV : Coi nước là khí lí tưởng và coi thể tích nước lỏng vì quá nhỏ, có thể bỏ qua so với thể tích hơi nước :

$$\Delta V = V_h - V_l \approx V_h$$

Theo phương trình (1-14), ta có :

$$V_h = \frac{mRT}{Mp}$$
$$= \frac{20.0,082.293}{18.1} = 26,7 \text{ (l)}$$

Tính công : $A = p\Delta V = 1.26,7 = 26,7 \text{ (l.atm)}$

Biết rằng : $R = 0,082 \frac{\text{l.atm}}{\text{mol.K}} = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}}$

Suy ra : $1 \text{ l.atm} = 24,2 \text{ cal}$

Vậy : $A = 26,7 \text{ (l.atm)} \times 24,2 \text{ (cal/l.atm)} = 646,14 \text{ (cal)}$

Do đó : $\Delta U = 11768,6 - 646,14 = 11122,46 \text{ (cal)} \approx 11,12 \text{ (kcal)}$

§2.3. NHIỆT HÓA HỌC

Nhiệt hóa học áp dụng nguyên lí I Nhiệt động học để xác định hiệu ứng nhiệt của các quá trình hóa, lí thông qua định luật Hess.

2.3.1. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học

* Định nghĩa : Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học là lượng nhiệt tỏa ra hay thu vào khi 1 mol chất đã phản ứng hoặc khi 1 mol chất đã tạo thành.

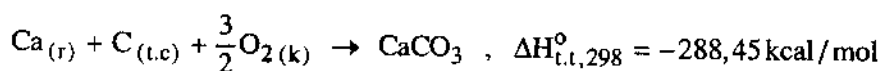
Đơn vị của hiệu ứng nhiệt đo đó là kcal/mol.

* Nhiệt tạo thành (sinh nhiệt) :

Nhiệt tạo thành của một hợp chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành 1 mol chất đó từ các đơn chất bền ở điều kiện xác định. Nếu điều kiện áp suất là 1 atm thì nhiệt tạo thành gọi là nhiệt tạo thành chuẩn, với chỉ số "0".

Thường sử dụng đại lượng nhiệt tạo thành chuẩn ở 25°C (298K).

Ví dụ : Nhiệt tạo thành chuẩn của CaCO_3 ở 298K là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành 1 mol CaCO_3 ở trạng thái tinh thể từ Ca kim loại, than chì và oxi phân tử ở trạng thái khí, tại 298 K, theo phản ứng sau :



*** Nhiệt đốt cháy (thieu nhiệt) :**

Nhiệt đốt cháy của một chất là hiệu ứng nhiệt của phản ứng oxi hóa 1 mol chất đó bằng oxi phân tử để tạo thành những oxit có hóa trị cao nhất. Ví dụ :



Các phương trình hóa học có kèm theo hiệu ứng nhiệt gọi là phương trình nhiệt hóa.

Thường các hiệu ứng nhiệt chỉ biểu thị bằng kcal (bỏ qua chữ mol).

Các đơn chất không có sinh nhiệt, các oxit ứng với số oxi hóa cao nhất của nguyên tố không có thieu nhiệt.

2.3.2. Định luật Hess

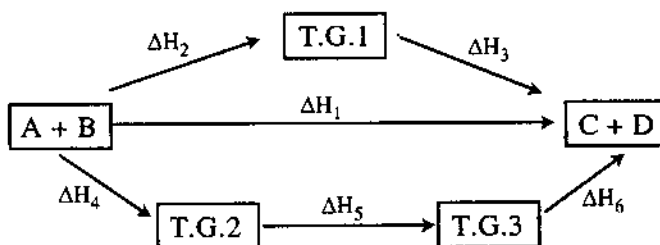
*** Phát biểu định luật :**

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng chỉ phụ thuộc vào dạng và trạng thái của các chất tham gia và tạo thành mà không phụ thuộc vào cách tiến hành phản ứng.

Xét phản ứng tổng quát (1-8).

Phản ứng có thể đi theo con đường trực tiếp (1-8) hoặc đi theo con đường gián tiếp nhiều bước, qua các trạng thái trung gian T.G. Mỗi bước có một hiệu ứng nhiệt tương ứng.

Có sơ đồ Hess sau :



Theo định luật Hess, ta có :

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

*** Giới hạn áp dụng định luật Hess.**

Phát biểu của định luật Hess chứng tỏ hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học là hàm trạng thái. Tuy nhiên, nhiệt vốn là hàm quá trình. Trong phản ứng hóa học, nhiệt trở thành hàm trạng thái vì phản ứng chỉ có thể là đẳng tích (bình phản ứng kín) hoặc đẳng áp (bình phản ứng hở). Theo (2-10) và (2-12), trong hai trường hợp đẳng tích và đẳng áp, nhiệt phản ứng có độ lớn bằng biến thiên của các hàm trạng thái U và H. Chính vì vậy chúng mang tính trạng thái của các hàm đó.

Tóm lại, định luật Hess chỉ đúng cho các quá trình hoặc đẳng tích, hoặc đẳng áp.

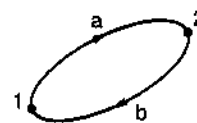
* Hệ quả của định luật Hess.

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng nghịch bằng hiệu ứng nhiệt của phản ứng thuận với dấu ngược.

Một cách tổng quát, nếu chuyển hệ từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 theo con đường thuận 1a2 rồi chuyển từ trạng thái 2 ngược về trạng thái 1 theo con đường nghịch 2b1 thì vì :

$$\Delta H_{th} + \Delta H_{ng} = 0$$

nên :
$$\Delta H_{th} = - \Delta H_{ng}$$



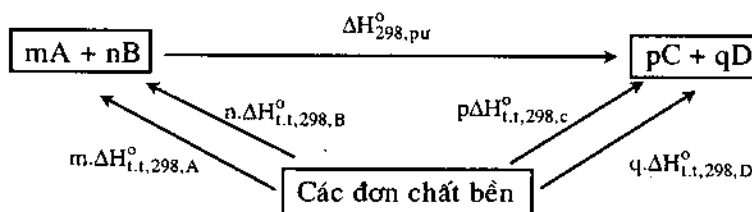
Hình 2.2. Quá trình kín với hai quá trình thành phần ngược chiều

2.3.3. Áp dụng định luật Hess để tính hiệu ứng nhiệt của một phản ứng (ΔH_{pu})

2.3.3.1. Xác định ΔH_{pu}^0 dựa vào $\Delta H_{f,t}^0$ của các chất

Xét phản ứng tổng quát (1-8).

Lập sơ đồ Hess với trạng thái trung gian là các đơn chất ở trạng thái bền :



Các đại lượng nhiệt tạo thành $\Delta H_{f,t}^0$ là những đại lượng mol. Vì vậy phải nhân với các hệ số hợp thức ở phương trình.

Để hai cách tiến hành đều xuất phát từ cùng một trạng thái đầu, đến cùng một trạng thái cuối, cần phải đổi chiều hai quá trình tạo thành A và B. Do đó phải đổi dấu các hiệu ứng nhiệt tương ứng. Khi đó, áp dụng định luật Hess, ta được :

$$\Delta H_{pu}^0 = (p\Delta H_{f,t,C}^0 + q\Delta H_{f,t,D}^0) - (m\Delta H_{f,t,A}^0 + n\Delta H_{f,t,B}^0)$$

Một cách tổng quát, ta có :

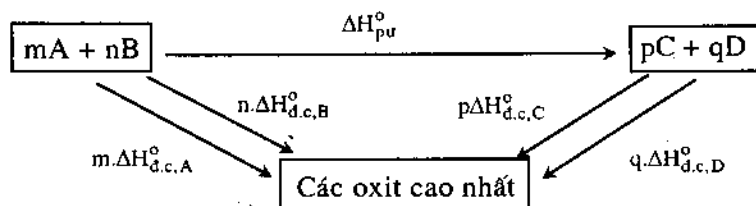
$$\Delta H_{pu}^0 = \sum_j n_j \Delta H_{f,t,j}^0 - \sum_i n_i \Delta H_{f,t,i}^0 \quad (2-14)$$

trong đó n là hệ số hợp thức, i là chỉ số các chất tham gia, j là chỉ số các chất tạo thành.

Kết luận : Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng được tính bằng tổng những hiệu ứng nhiệt tạo thành các sản phẩm trừ đi tổng những hiệu ứng nhiệt của các chất tham gia, với các hệ số thích hợp.

2.3.3.2. Xác định $\Delta H_{\text{pur}}^{\circ}$ dựa vào $\Delta H_{\text{d.c}}^{\circ}$ của các chất

Lập sơ đồ Hess tương tự như trên với trạng thái trung gian là các oxit cao nhất. Khi đó các hiệu ứng nhiệt liên quan là các nhiệt đốt cháy.



Đổi chiều hai phản ứng đốt cháy C và D rồi áp dụng định luật Hess ta được biểu thức tổng quát sau :

$$\Delta H_{\text{pur}}^{\circ} = \sum_i n_i \Delta H_{\text{d.c},i}^{\circ} - \sum_j n_j \Delta H_{\text{d.c},j}^{\circ} \quad (2-15)$$

Vậy : Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng được tính bằng tổng những nhiệt đốt cháy của các chất tham gia trừ tổng những nhiệt đốt cháy của các sản phẩm, với các hệ số thích hợp.

Nhận xét : Chỉ duy nhất trong biểu thức (2-15) có các chỉ số i đứng trước các chỉ số j !

Khi phản ứng không xảy ra ở 298K (25°C), cần phải xét sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ. Sự phụ thuộc đó liên quan đến nhiệt dung.

2.3.4. Nhiệt dung và sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ

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

$$C_v = \frac{\delta Q}{dT} \quad (\text{cal/mol.K})$$

$$\text{Vậy :} \quad C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad ; \quad C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2-16)$$

$$\text{Suy ra :} \quad Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad ; \quad Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2-17)$$

C_p và C_v cũng phụ thuộc nhiệt độ. Trong phép tính gần đúng khi khoảng ΔT là hẹp, có thể coi như nhiệt dung không phụ thuộc vào nhiệt độ hoặc có thể xác định nhiệt dung trung bình :

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T}$$

Từ (2-14), khi đạo hàm theo nhiệt độ ta được :

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{pur}}}{\partial T} \right)_p = \left[p \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{t.t,C}}}{\partial T} \right) + q \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{t.t,D}}}{\partial T} \right) \right] - \left[m \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{t.t,A}}}{\partial T} \right) + n \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{t.t,B}}}{\partial T} \right) \right]$$

Sử dụng (2-16) ta có :

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{pr}}}{\partial T} \right)_p = [pC_{p,C} + qC_{p,D}] - [mC_{p,A} + nC_{p,B}] = \Delta C_p$$

Tích phân biểu thức cuối, khi coi $\Delta C_p = \text{const}$ và đặt $T_1 = 298\text{K}$, ta được :

$$\Delta H_{\text{pr},T}^{\circ} = \Delta H_{\text{pr},298}^{\circ} + \Delta C_p(T - 298) \quad (2-18)$$

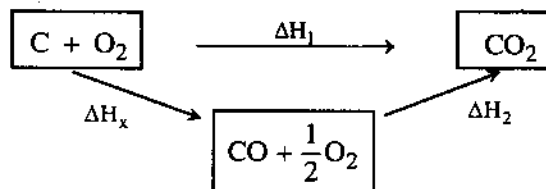
Đó là biểu thức tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở nhiệt độ T khi biết hiệu ứng nhiệt của phản ứng đó ở 298K (tính theo nhiệt tạo thành chuẩn của các chất) và các nhiệt dung đẳng áp tương ứng.

2.3.5. Một số ví dụ áp dụng

Ví dụ 1 : Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành CO khi biết các hiệu ứng nhiệt sau :



Giải : Lập sơ đồ Hess



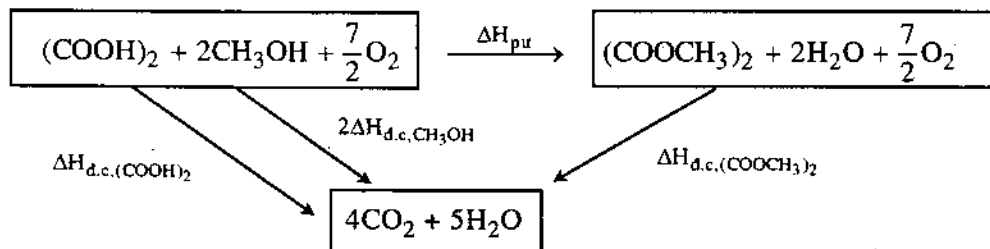
Suy ra : $\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -26,526 \text{ kcal}$

Ví dụ 2 : Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng este hóa axit oxalic bằng rượu metylic. Biết :

$$\Delta H_{\text{d.c}}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = -40,95 \text{ kcal}, \quad \Delta H_{\text{d.c}}(\text{CH}_3\text{OH}) = -174,07 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_{\text{d.c}}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) = -382,67 \text{ kcal}.$$

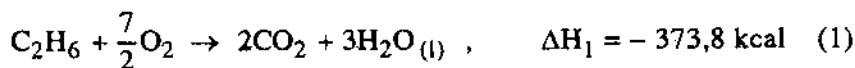
Giải : Lập sơ đồ Hess



Đổi chiều phản ứng đốt cháy este rồi suy ra (hoặc từ (2-15)) :

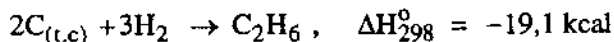
$$\Delta H_{\text{pyr}} = \Delta H_{\text{đc}}(\text{COOH})_2 + 2\Delta H_{\text{đ.c.}}\text{CH}_3\text{OH} - \Delta H_{\text{đc.}}(\text{COOCH}_3)_2 = -6,42 \text{ kcal}$$

Ví dụ 3 : Ở áp suất $p = 1 \text{ atm}$, nhiệt độ $t = 25^\circ\text{C}$, có các nhiệt đốt cháy sau :

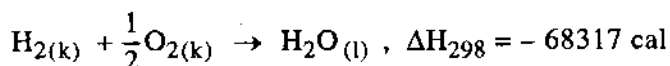


Tính nhiệt tạo thành chuẩn ΔH_{298}^0 của etan.

Giải : Nhân (2) với 2 và (3) với 3 rồi lấy tổng của chúng trừ đi (1) sẽ được :



Ví dụ 4 : Xác định nhiệt đốt cháy của H_2 ở 100°C , biết phản ứng sau ở 25°C :

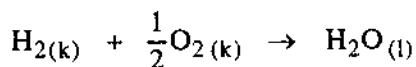


Nhiệt dung mol đẳng áp trung bình $\bar{C}_p$ của các chất trong khoảng nhiệt độ trên là :

H_2 : 6,89 ; O_2 : 6,97 ; $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$: 18,0 (cal/mol.K).

Giải :

Theo đề bài ta có :



$$\bar{C}_p : \quad 6,89 \quad \frac{1}{2} \cdot 6,97 \quad 18,0$$

$$\text{Suy ra :} \quad \bar{\Delta C}_p = 18,0 - (6,89 + \frac{1}{2} \cdot 6,97) = 7,63 \text{ (cal/K)}$$

Sử dụng (2-18) ta được :

$$\Delta H_{373} = \Delta H_{298} + \bar{\Delta C}_p(373 - 298) = -68317 + 7,63 \cdot 75 = -67,745 \text{ (kcal)}$$

§2.4. NGUYÊN LÝ II CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

2.4.1. Nội dung nguyên lý II

Trong tự nhiên có ba loại quá trình : quá trình cưỡng bức (tốn năng lượng), quá trình không ma sát (không tốn cũng không cho năng lượng) và quá trình tự diễn (không tốn năng lượng mà có thể sinh công).

Nguyên lý II chỉ quan tâm đến quá trình tự diễn. Nó xét khả năng (quá trình có tự xảy ra không ?), chiều hướng (theo chiều nào ?) và giới hạn của quá trình tự diễn (khi nào dừng lại ?).

Để phân biệt chiều quá trình, nguyên lý II dựa vào sự khác nhau giữa công và nhiệt.

Thực tiễn cho thấy công có thể chuyển hoàn toàn thành nhiệt (toàn bộ công sinh ra chỉ dành cho việc làm nóng hệ) nhưng nhiệt không thể chuyển hoàn toàn thành công, vì luôn có một lượng tiêu phí cho hệ và môi trường (làm nóng hay làm thay đổi trạng thái hệ), gọi là sự bổ chính hay sự đền bù.

Sự đền bù trong máy nhiệt thể hiện ở sự cần thiết phải có một nguồn lạnh, nhận một phần nhiệt từ nguồn nóng thì máy mới sinh công được. Do đó hiệu suất nhiệt η của động cơ (tỉ lệ giữa công sinh ra và lượng nhiệt cấp cho hệ) không thể bằng 1.

$$\eta = \frac{A}{Q} < 1$$

Nguyên lý II đưa ra hàm năng lượng tự do G và khẳng định

$$\eta \leq \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

Như vậy, trong khi nguyên lý I khẳng định sự tương đương giữa công và nhiệt về mặt số lượng thì nguyên lý II khẳng định sự không tương đương giữa chúng về chất lượng.

Nguyên lý II còn cho biết được chiều quá trình tự diễn trong hệ cô lập nhờ việc đưa ra hàm trạng thái mới là entropi S. Cũng nhờ đó mà phân biệt rõ được quá trình thuận nghịch và quá trình bất thuận nghịch.

2.4.2. Biểu thức toán học của nguyên lý II

2.4.2.1. Biểu thức toán học của nguyên lý II biểu thị qua hàm entropi

Trước hết cần biết entropi là gì ?

Từ biểu thức (2-3) ta đã biết : công được biểu thị bằng tích số của một thừa số cường độ với biến thiên của thừa số khuếch độ tương ứng.

Nhiệt và công đều là những hình thức truyền năng lượng. Vì vậy, nhiệt cũng phải được biểu thị bằng tích của một thừa số cường độ và biến thiên thừa số khuếch độ tương ứng.

Thừa số cường độ của chuyển động nhiệt là nhiệt độ T .

Người ta gọi thừa số khuếch độ của chuyển động nhiệt là entropi, kí hiệu bằng chữ S .

Vậy, trong quá trình thuận nghịch, ta có :

$$Q_{tn} = T\Delta S$$

Hoặc $\delta Q_{tn} = TdS$ (*)

Vì phân của entropi là vi phân toàn phần vì entropi cũng là hàm trạng thái như các thừa số khuếch độ khác.

Từ biểu thức (2-6) ta có thể suy luận như sau :

Vì theo (2-2) : $\delta A_{tn} > \delta A_{bt}$

nên $\delta Q_{tn} > \delta Q_{bt}$

Kết hợp với (*) ta có :

$$dS = \frac{\delta Q_{tn}}{T}$$

và $dS > \frac{\delta Q_{bt}}{T}$

Suy ra biểu thức kép :

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

(2-19)

trong đó, dấu bất đẳng thức dùng cho quá trình tự diễn, dấu bằng dùng cho quá trình cân bằng, nghĩa là không tự diễn nữa (giới hạn của quá trình tự diễn).

Người ta gọi đó là biểu thức toán học của nguyên lí II, vì với hai dấu (đẳng thức và bất đẳng thức) nó biểu thị được cả 3 nội dung của nguyên lí II : khả năng, chiều hướng và giới hạn của quá trình tự diễn.

Tuy nhiên, biểu thức đó chỉ thực sự có ý nghĩa khi áp dụng cho hệ cô lập, là hệ có $\delta Q = 0$. Khi đó ta có :

Dạng vi phân :

$dS \geq 0$

(2-20)

Dạng tích phân :

$\Delta S \geq 0$

Từ đó, nguyên lí II được phát biểu như sau :

Trong hệ cô lập, quá trình tự diễn xảy ra theo chiều tăng entropi của hệ. Quá trình dừng lại khi entropi đạt giá trị cực đại.

2.4.2.2. Một số ví dụ tính toán về entropi.

Ví dụ 1 : Tính biến thiên entropi trong quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt. Đây là trường hợp đơn giản nhất. Từ (2-19) suy ra công thức tính :

$$\Delta S_T = \frac{Q}{T}$$

Các trường hợp áp dụng : quá trình chuyển pha tại nhiệt độ không đổi như : hóa hơi, kết tinh, thăng hoa... của chất nguyên chất.

Xét sự nóng chảy của nước đá ở 0°C và 1 atm. Khi đó, nước đá nằm cân bằng với nước lỏng ở điểm chảy. Chỉ thêm một chút nhiệt (lấy từ môi trường) là nước đá tan ra. Khi 1 mol nước đá nóng chảy hết, nó hấp thụ một nhiệt lượng là nhiệt nóng chảy ($Q_{n.c} = 1436,3 \text{ cal/mol}$). Vậy, biến thiên entropi kèm theo là :

$$\Delta S = \frac{Q_{n.c}}{T} = \frac{1436,3}{273} = 5,26 \text{ (cal/mol.K)}$$

Đơn vị của entropi là cal/mol.K.

Kết quả này cho biết, ở 0°C entropi của nước lỏng lớn hơn entropi của nước đá.

Ví dụ 2 : Tính biến thiên entropi trong quá trình đun nóng 1 mol NaCl từ 25°C đến 820°C . Biết nhiệt nóng chảy của NaCl ở 800°C là $7,25 \text{ kcal/mol}$; nhiệt dung mol của NaCl ở nhiệt độ dưới 800°C là $12,17 \text{ cal/mol}$, ở trên 800°C là $15,96 \text{ cal/mol}$.

Quá trình đó gồm 3 giai đoạn :

- Giai đoạn tăng nhiệt độ NaCl rắn từ 25°C đến 800°C .

Từ (2-16) ta có : $\delta Q_p = nC_p dT$

Vậy : $dS = nC_p \frac{dT}{T}$

Tích phân hai vế : $\Delta S = n\bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,303 n\bar{C}_p \lg \frac{T_2}{T_1}$

Suy ra : $\Delta S_1 = S_{1073} - S_{298} = 2,303 \cdot 1 \cdot 12,17 \lg \frac{1073}{298} = 37,83 \text{ cal/mol.K}$

- Giai đoạn làm nóng chảy NaCl ở điểm chảy 1073K :

$$\Delta S_2 = \frac{7250}{1073} = 6,75 \text{ cal/mol.K}$$

- Giai đoạn tăng nhiệt độ của NaCl từ 800°C đến 820°C :

$$\Delta S_3 = 2,303 \cdot 1 \cdot 15,96 \lg \frac{1093}{1073} = 5,51 \text{ cal/mol.K}$$

Tổng cộng : $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 50,09 \text{ cal/mol.K}$.

Ví dụ 3 : Tính giá trị tuyệt đối của entropi ở điều kiện chuẩn (S_{298}^0).

Từ ví dụ 2, ở áp suất không đổi $p = 1 \text{ atm}$, biến thiên entropi của NaCl từ 0K đến 298K được tính như sau :

$$\Delta S = S_{298}^0 - S_0^0 = 2,303 \cdot n \cdot \bar{C}_p \lg 298$$

trong đó đã sử dụng giả thiết của Planck : ở 0K, mọi tinh thể hoàn hảo của các chất đều có entropi bằng 0.

$$S_{0K}^0 = 0 \quad (2-21)$$

Sử dụng giá trị $\bar{C}_p = 12,17$ thì tính được : $S_{298, \text{NaCl}}^0 = 17,30 \text{ cal/mol.K}$.

Cho đến nay ta đã biết 3 tính chất của entropi là :

- Vì là thừa số khuếch độ nên S có cộng tính : $S_{\text{hệ}} = \sum_i S_i$
- Là hàm trạng thái nên biến thiên entropi của phản ứng bằng tổng entropi các sản phẩm trừ tổng entropi các chất tham gia.
- Trong hệ cô lập, entropi luôn luôn tăng theo quá trình tự diễn, và đạt giá trị cực đại khi đạt trạng thái cân bằng.

Do ý nghĩa thống kê mà entropi còn được coi là thước đo mức độ hỗn loạn của hệ.

Theo Boltzmann, entropi có quan hệ với xác suất nhiệt động qua biểu thức :

$$S = k \ln W \quad (2-22)$$

trong đó, k là hằng số Boltzmann : $k = R/N_0$ với R là hằng số khí và N_0 là số Avogadro ; W là xác suất nhiệt động của hệ, biểu thị số trạng thái vi mô ứng với một trạng thái vĩ mô của hệ.

Trạng thái vĩ mô được đặc trưng bằng các thông số vĩ mô như p, V, T, n.

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

Do chuyển động nhiệt hỗn loạn mà các thông số vi mô thay đổi liên tục trong khi trạng thái vĩ mô của hệ không đổi. Vì vậy số trạng thái vi mô luôn lớn hơn 1 rất nhiều.

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

Khi nhiệt độ tăng thì W tăng và S tăng theo. Điều đó có nghĩa là entropi tăng theo mức độ sắp xếp hỗn loạn của các tiểu phân trong hệ.

Từ đó có thể suy ra được quan hệ sau :

$$S_{\text{chất rắn}} < S_{\text{chất lỏng}} < S_{\text{chất khí}}$$

Ví dụ 1 ở trên đã minh họa một phần của quan hệ đó.

Ngoài cách phát biểu nguyên lí II dựa vào entropi của hệ cô lập, còn có các cách phát biểu khác. Ví dụ như :

Trong hệ cô lập, quá trình tự diễn xảy ra theo chiều sao bằng thừa số cường độ.

Hoặc : không thể có động cơ vĩnh cửu loại II, là động cơ hoạt động liên tục (theo chu trình) có thể chuyển hoàn toàn nhiệt thành công mà không có sự đền bù.

Cách phát biểu tổng quát hơn về nguyên lí II và được áp dụng rộng rãi hơn là phát biểu dựa vào hàm năng lượng tự do.

2.4.3. Năng lượng tự do

Nguyên lí I cao bằng công và nhiệt nên đã không cho biết được phần nào trong nội năng hoặc entanpi của hệ có thể chuyển hết thành công và phần nào chỉ trao đổi dưới dạng nhiệt.

Chính năng lượng tự do là hàm trạng thái do nguyên lí II đưa ra đã làm nhiệm vụ đó.

Xét một hệ nhận nhiệt và sinh cả công biến thiên thể tích lẫn công phi thể tích (thường gọi là công có ích), kí hiệu là A' .

Khi đó, theo nguyên lí I ta có :

$$dU = \delta Q - pdV - \delta A'$$

Theo nguyên lí II ta có :

$$\delta Q \leq TdS$$

Kết hợp hai biểu thức trên thu được :

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

Tách riêng công có ích để xét thì có dạng sau :

$$\delta A' \leq TdS - dU - pdV.$$

Nếu hệ thực hiện quá trình đẳng nhiệt - đẳng áp ($T = \text{const}$, $p = \text{const}$) thì tích phân hai vế của biểu thức trên ta được :

$$\begin{aligned} A' &\leq T\Delta S - \Delta U - p\Delta V \\ &\leq (U_1 + pV_1 - TS_1) - (U_2 + pV_2 - TS_2) \\ &\leq (H_1 - TS_1) - (H_2 - TS_2) \end{aligned}$$

Đặt $G = H - TS$ (*)

thì $A' \leq -\Delta G$ (2-23)

Điều đó chứng tỏ rằng : công có ích do hệ sinh ra là do hàm G của hệ giảm xuống.
Theo (*) thì entanpi hệ được tách thành hai phần :

$$H = G + TS \quad (2-24)$$

Trong quá trình đẳng nhiệt - đẳng áp, biến thiên entanpi có dạng sau :

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2-24')$$

Biến thiên entanpi của hệ gồm hai phần : phần ΔG liên quan đến sự chuyển năng lượng thành công có ích (theo (2.23)), phần $T\Delta S$ liên quan đến sự chuyển năng lượng thành nhiệt (theo (2-19)).

Vì vậy còn gọi G là năng lượng tự do, biểu thị phần entanpi có thể tự do chuyển thành công có ích. Tích số TS là phần entanpi chỉ có thể chuyển thành nhiệt, được gọi là năng lượng ràng buộc.

Vì $A' \geq 0$ nên (2-23) có thể viết lại là :

$$0 \leq -\Delta G$$

hay $\Delta G \leq 0$ (2-25)

Biểu thức kép này cũng được gọi là biểu thức toán học của nguyên lí II. Nó cho biết khả năng, chiều hướng và giới hạn của quá trình tự diễn xảy ra trong một hệ bất kì dựa vào hàm G .

Từ biểu thức đó, ta có cách phát biểu khác của nguyên lí II :

Trong một hệ bất kì, quá trình tự diễn xảy ra theo chiều giảm năng lượng tự do của hệ (dấu bất đẳng thức). Quá trình tự diễn dừng lại khi năng lượng tự do của hệ đạt giá trị cực tiểu (dấu đẳng thức).

Người ta còn gọi đó là nguyên lí năng lượng tự do tối thiểu.

Kết hợp (2-24') với (2-25) ta có :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0 \quad (2-25')$$

Biểu thức này cho thấy khả năng, chiều hướng và giới hạn của quá trình tự diễn biểu thị qua ΔG , nhưng cũng là do sự cân đối của hai yếu tố entanpi và entropi mà quyết định.

Ở nhiệt độ thấp (T nhỏ) và khi trong hệ không có biến thiên số mol khí, không làm thay đổi số trạng thái vi mô của hệ thì ảnh hưởng của số hạng thứ hai ($T\Delta S$) đến năng lượng tự do là không đáng kể. Sự giảm năng lượng tự do trong quá trình tự diễn là do sự giảm năng lượng (entanpi). Quá trình tự diễn khi đó sẽ tỏa nhiệt.

Ở hệ cô lập năng lượng được bảo toàn. Khi đó yếu tố thứ nhất không ảnh hưởng đến năng lượng tự do, nguyên lí II quay về sử dụng biểu thức (2-20).

Yếu tố entropi thể hiện ở sự tăng mức độ chuyển động hỗn loạn của các phân tử, có tác dụng phân tán, đẩy các hạt ra xa. Những quá trình do yếu tố đó quyết định là : dẫn khí, bay hơi, hòa tan chất rắn hoặc lỏng, nóng chảy, khuếch tán, điện li, quá trình ở nhiệt độ cao...

Yếu tố năng lượng thể hiện ở sự hút hoặc tập trung các phân tử lại gần nhau, làm giảm thế năng tương tác. Đó là những quá trình : ngưng tụ, kết tinh, liên kết hóa học, liên hợp phân tử, hấp phụ, keo tụ, tạo cấu thể, quá trình ở nhiệt độ thấp...

Năng lượng tự do cũng là một hàm trạng thái. Tương tự như với entanpi, biến thiên năng lượng tự do của phản ứng hóa học cũng được xác định thông qua năng lượng tự do tạo thành của các chất trong phản ứng. So sánh với biểu thức (2-24) ta có thể viết :

$$\Delta G_{\text{pr}}^{\circ} = \sum_j n_j \Delta G_{\text{t.t.},j}^{\circ} - \sum_i n_i \Delta G_{\text{t.t.},i}^{\circ} \quad (2-26)$$

Biến thiên năng lượng tự do không những đặc trưng cho chiều phản ứng mà còn đặc trưng cho chính trạng thái cân bằng, khi quá trình tự diễn đã dừng lại.

§2.5. CÂN BẰNG HÓA HỌC

2.5.1. Hằng số cân bằng của phản ứng hóa học

Xét hệ là một khí lí tưởng, nhận nhiệt và sinh công dẫn khí theo con đường thuận nghịch. Biểu thức nguyên lí I cho hệ có dạng :

$$dU = TdS - pdV$$

Từ định nghĩa về hàm G, ta có :

$$dG = dU + d(pV) - d(TS)$$

Kết hợp hai biểu thức ta được :

$$dG = (TdS - pdV) + (pdV + Vdp) - (TdS + SdT)$$

$$\text{Suy ra : } dG = Vdp - SdT \quad (2-27)$$

Trong quá trình đẳng nhiệt, số hạng thứ hai bằng không.

Xét cho 1 mol khí, thay vì G ta dùng g (đại lượng mol). Khi đó, kết hợp với phương trình trạng thái khí, ta có :

$$dg = Vdp = RT \frac{dp}{p}$$

Tích phân từ $p_0 = 1 \text{ atm}$ đến p ở $T = \text{const}$ ta có biểu thức cho khí i :

$$\Delta g_{i,T} = g_{i,T,p} - g_{i,T}^0 = RT \ln p_i$$

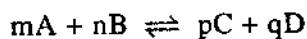
trong đó $g_{i,T}^0$ là năng lượng tự do chuẩn của 1 mol khí i ở nhiệt độ T , với $P_0 = 1 \text{ atm}$

Ý nghĩa vật lí của đại lượng g được nêu rõ ở mục (2.5.3).

Nếu hệ gồm n_i mol khí i thì biểu thức trên có dạng :

$$G_i = n_i g_i = n_i g_i^0 + n_i RT \ln p_i = G_i^0 + RT \ln p_i^{n_i}$$

Với hệ là phản ứng hóa học giữa các khí ở cân bằng :



Biến thiên năng lượng tự do của phản ứng ở nhiệt độ $T = \text{const}$ tại thời điểm bất kì (b.k.) có dạng sau :

$$\Delta G_T = (p g_C + q g_D) - (m g_A + n g_B)$$

hay :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{p_C^p p_D^q}{p_A^m p_B^n} \right)_{b.k} \quad (2-28)$$

Chỉ số b.k. nhấn mạnh tỉ số trong ngoặc là ở thời điểm bất kì.

Ở thời điểm hệ đạt trạng thái cân bằng (khi $\Delta G_T = 0$) ta có :

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (2-29)$$

Trong đó :

$$K_p = \left(\frac{p_C^p p_D^q}{p_A^m p_B^n} \right)_{c.b} \quad (2-30)$$

Chỉ số c.b biểu thị tỉ số các áp suất ở trạng thái cân bằng, chỉ số p ở K_p cho biết K được biểu thị thông qua các áp suất p_i .

Người ta gọi K_p là hằng số cân bằng của phản ứng. Nó là hằng số vì ΔG_T^0 là hằng số. K_p chỉ phụ thuộc vào bản chất của phản ứng và nhiệt độ.

Độ giảm năng lượng tự do chuẩn ΔG_T^0 càng lớn thì (theo (2-29)) K_p có giá trị càng lớn, sự tạo thành sản phẩm càng nhiều.

Khi $K_p \gg 1$: phản ứng thuận xảy ra hoàn toàn. Không có cân bằng.

Khi $K_p \ll 1$: phản ứng nghịch xảy ra hoàn toàn. Không có cân bằng.

Khi $K_p \approx 1$: hệ thực sự ở cân bằng.

Vậy K_p là thước đo mức độ triệt để của phản ứng.

Vì p_i có quan hệ với c_i nên khi thay bằng c_i thì có hằng số cân bằng K_c .

2.5.2. Ái lực hóa học

Ái lực hóa học biểu thị khả năng tương tác của các chất trong phản ứng. Nó là công hóa học di chuyển hệ phản ứng về trạng thái cân bằng. Quá trình di chuyển đó là một chiều. Kí hiệu ái lực hóa học bằng chữ $\mathcal{A}$.

$$\mathcal{A} = -\Delta G_T = -\Delta G_T^0 - RT \ln \left(\frac{p_C^p p_D^q}{p_A^m p_B^n} \right)_{b,k}$$

Đặt $\left(\frac{p_C^p p_D^q}{p_A^m p_B^n} \right)_{b,k} = Q$ và kết hợp với (2-29), (2-25) ta được :

$$\mathcal{A} = -\Delta G = RT \ln \frac{K_p}{Q} \quad (2-31)$$

Kết luận :

Khi $Q = K_p$ thì $\mathcal{A} = 0$: hệ ở trạng thái cân bằng hóa học.

Khi $Q > K_p$ thì $\mathcal{A} < 0$: phản ứng nghịch chiếm ưu thế.

Khi $Q < K_p$ thì $\mathcal{A} > 0$: phản ứng thuận chiếm ưu thế.

2.5.3. Thế hóa học

2.5.3.1. Khái niệm về thế hóa học

Biến thiên năng lượng tự do biểu thị công có ích hệ có thể thực hiện. Công di chuyển chất (từ pha này đến pha khác, từ chất này thành chất khác) là công hóa học. Vì vậy phải bổ sung thêm công hóa học cho biểu thức (2-27).

Như mọi loại công, công hóa học là tích của một thừa số cường độ với biến thiên của thừa số khuếch độ tương ứng.

Thừa số khuếch độ trong di chuyển chất là số mol chất. Thừa số cường độ tương ứng với số mol là thế hóa học μ .

Vậy, với chất nguyên chất i , năng lượng tự do có dạng :

$$dG_i = Vdp - SdT + \mu_i dn_i \quad (2-32)$$

Trong quá trình đẳng nhiệt - đẳng áp, thế hóa chính là năng lượng tự do di chuyển 1 mol chất.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p} = g_i \quad (2-33)$$

Với một dung dịch (2-32) có dạng :

$$dG_{dd} = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2-32')$$

Khi đó thế hóa của cấu tử i trong dung dịch được xác định theo :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (2-33')$$

Chỉ số $n_{j \neq i}$ cho biết đạo hàm riêng của G theo n_i trong điều kiện mọi n_j , với $j \neq i$, đều được giữ không đổi.

Chính vì vậy mà thế hóa trở thành một thông số cường độ, trong khi nguyên hàm G của nó là thông số khuếch độ.

Có thể hình dung như sau : thế hóa của cấu tử i là biến thiên năng lượng tự do của dung dịch khi thêm vào hoặc lấy đi một mol cấu tử i khỏi một lượng vô cùng lớn của dung dịch (ở T, p không đổi) để đảm bảo thành phần của dung dịch là không đổi.

2.5.3.2. Điều kiện cân bằng biểu diễn qua thế hóa học

Với hệ có sự chuyển pha hoặc hệ có sự chuyển pha và có phản ứng hóa học, thay vì xét năng lượng tự do, ta có thể dựa vào thế hóa để xét chiều quá trình.

Kết hợp (2-25) với (2-32') cho hệ ở T và p không đổi, ta có biểu thức ở dạng tích phân sau :

$$\Delta G = \sum_i \mu_i dn_i \leq 0 \quad (2-34)$$

* Cân bằng pha : Khi di chuyển n_i mol chất i từ pha α sang pha β thì quá trình là tự diễn nếu :

$$\Delta G_{T,p} = \mu_i^\beta n_i - \mu_i^\alpha n_i < 0$$

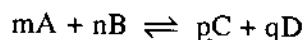
Chú ý : các chỉ số α, β ở đây không phải là số mũ mà là cho biết thế hóa của i được xét ở pha nào.

Hoặc : $\mu_i^\beta < \mu_i^\alpha$

Ở trạng thái cân bằng pha, điều kiện thế hóa sẽ là :

$$\boxed{\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha} \quad (2-35)$$

* Cân bằng hóa học : Xét trường hợp tổng quát :



Dựa vào (2-34) có thể thấy : phản ứng xảy ra theo chiều thuận khi :

$$m\mu_A + n\mu_B > p\mu_C + q\mu_D$$

Phản ứng đạt trạng thái cân bằng nếu :

$$m\mu_A + n\mu_B = p\mu_C + q\mu_D$$

§2.6. QUY TẮC PHA

Một trong những định luật tổng quát của hóa lí là định luật cân bằng pha của Gibbs, còn gọi là quy tắc pha. Nó dựa vào nguyên lí II cho những hệ ở cân bằng.

Quy tắc pha trả lời câu hỏi : nếu hệ cân bằng ở nhiệt độ và áp suất xác định, có c' cấu tử, p pha, r phản ứng hóa học xảy ra độc lập, thì có bao nhiêu thừa số cường độ có thể nhận giá trị tùy ý. Người ta còn nói khi đó hệ có bậc tự do hay biến độ B là bao nhiêu.

2.6.1. Thiết lập quy tắc pha

Số thừa số cường độ vốn có trong hệ nêu trên là 2 (T và p) cộng với số nồng độ của mỗi cấu tử c' trong mỗi pha p là $c'p$.

Số thừa số cường độ độc lập B phải bằng tổng số thừa số cường độ nêu trên ($2 + c'p$) trừ đi số phương trình liên hệ các nồng độ của các cấu tử.

Biểu thức (2-1) là một phương trình liên hệ nồng độ các cấu tử trong một pha. Khi số pha là p sẽ có p phương trình như vậy :

$$\sum_i x_i^\alpha = 1 \quad (\alpha = 1, 2, \dots, p) \quad (2-36)$$

Vì hệ ở trạng thái cân bằng, nên có sự phân bố cân bằng mỗi cấu tử giữa các pha. Theo (2-35), điều kiện cân bằng cấu tử i ở p pha là :

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^p \quad (2-37)$$

Mỗi cấu tử i có $(p - 1)$ phương trình liên hệ. Với c' cấu tử sẽ có $c'(p - 1)$ phương trình liên hệ thể hóa.

Mỗi phản ứng độc lập thứ k trong hệ cân bằng phải có một ái lực hóa học $\mathcal{A}_k$ thỏa mãn điều kiện (2-34).

$$\mathcal{A}_k = - \sum_i \mu_i \Delta n_i = 0 \quad (k = 1, \dots, r) \quad (2-38)$$

Do đó mà có thêm r mối liên hệ các thừa số cường độ μ_i .

Tóm lại ta có :

$$B = (2 + c'p) - \{p + c'(p - 1) + r\}$$

hay $B = 2 + (c' - r) - p$

$(c' - r)$ chính là số cấu tử độc lập c .

Vậy : $B = 2 + c - p$ (2-39)

Trong trường hợp tổng quát, khi hệ nằm trong điện trường, từ trường, trọng trường... thì số thừa số cường độ ban đầu ảnh hưởng đến hệ còn có thêm cường độ điện trường E , từ trường H , trọng lượng P ... Vì vậy số 2 ở trên phải thay bằng n .

Quy tắc pha phát biểu như sau :

Một hệ ở cân bằng có c cấu tử, p pha, chịu tác động của n yếu tố cường độ bên ngoài thì số yếu tố cường độ chung ảnh hưởng đến hệ có thể nhận giá trị tùy ý mà không làm ảnh hưởng đến thành phần và số pha của hệ, và bằng số yếu tố cường độ n cộng số cấu tử c trừ số pha có trong hệ.

Biểu thức trên không dùng cho hệ có màng bán thấm (xem chương 5, mục 5), vì khi đó các cấu tử không được tự do đi lại trong hệ.

Biểu thức đó vẫn đúng khi có sự thiếu hụt 1 cấu tử i trong pha α nào đó, vì bù lại, có thêm biểu thức liên hệ nồng độ (độ tan) sau :

$$x_i^\alpha = 0$$

Cũng như vậy, nếu có cấu tử nào điện li hay phân hủy thành các gốc hay các phân tử nhỏ hơn thì số cấu tử không tăng vì đã có phương trình liên hệ nồng độ các ion (hay gốc, phân tử tạo ra) và phương trình liên hệ các nồng độ với hằng số cân bằng (2-30) bù lại.

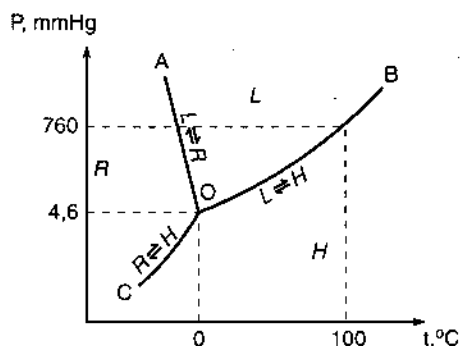
Quy tắc pha có ứng dụng rộng rãi trong khoa học kỹ thuật (kim loại học, thổ nhưỡng, sinh học tế bào...). Sau đây ta sử dụng nó để xác định giới hạn nghiên cứu một đối tượng vật chất xác định mà không làm ảnh hưởng đến độ bền của nó. Xét cụ thể cho trạng thái của nước, là dung môi chủ yếu của các dung dịch.

2.6.2. Giải đồ trạng thái của nước

Hệ nghiên cứu là nước nguyên chất, có $c = 1$ và $r = 0$. Quy tắc pha áp dụng cho nó như sau trong trường hợp chỉ có T và p ảnh hưởng đến hệ.

* Nếu hệ chỉ có 1 pha (rắn, lỏng hoặc hơi) thì $p = 1$, do đó $B = 2$. Vậy hệ là nhị biến, có 2 bậc tự do. Trong giới hạn xác định thì T và p đều có thể nhận các giá trị tùy ý mà không làm thay đổi đặc tính của hệ (1 cấu tử, 1 pha).

Trên đồ thị $p - T$, miền giới hạn hệ ở trạng thái rắn xác định bởi hai nhánh OA và OC ; ở trạng thái lỏng bởi OA và OB ; ở trạng thái hơi bởi OB và OC (hình 2.3).



Hình 2.3. Giải đồ trạng thái của nước

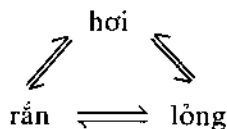
* Nếu hệ có 2 pha nằm cân bằng thì $p = 2$, do đó $B = 1$. Hệ là nhất biến, chỉ có 1 bậc tự do. Nếu nhiệt độ hệ là tùy ý thì áp suất phụ thuộc vào giá trị đó, và phải có giá trị tương ứng. Ví dụ : trên nhánh OB (tập hợp các điểm ở đó có cân bằng pha lỏng $\rightleftharpoons$

hơi), nếu $t^0 = 100^0\text{C}$ thì áp suất phải là 760 mmHg. Nếu $t^0 = 0^0\text{C}$ thì p phải là 4,6 mmHg thì hệ mới vẫn tồn tại ở cân bằng lỏng $\rightleftharpoons$ hơi.

Cũng vậy, nhánh OA ứng với các trạng thái cân bằng rắn $\rightleftharpoons$ lỏng, nhánh OC ứng với các trạng thái cân bằng rắn $\rightleftharpoons$ hơi.

Tại mỗi điểm trên mỗi nhánh, ái lực quá trình chuyển chất từ pha này đến pha khác là như nhau.

* Nếu hệ có đồng thời 3 pha ($p = 3$) thì $B = 0$. Hệ là bất biến, không có bậc tự do nào trong việc tùy chọn giá trị của T cũng như của p . Giá trị đó của chúng phải xác định để thỏa mãn đồng thời 3 cân bằng :



Với nước, đó là $t^0 = 0^0\text{C}$ và $p = 4,6 \text{ mmHg}$.

Các giá trị đó ứng với điểm O trên đồ thị, gọi là điểm ba của nước (điểm tồn tại cả 3 trạng thái rắn, lỏng, hơi).

Chương 3

CẤU TẠO CHẤT

§3.1. CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

Cho đến đầu thế kỉ XX người ta đã biết được cấu tạo phức tạp của nguyên tử. Mô hình cấu tạo nguyên tử được chấp nhận khi đó là mô hình được Rutherford (1911), Bohr (1913), Sommerfeld (1916) xây dựng và phát triển. Theo mô hình đó thì ở giữa nguyên tử là hạt nhân, xung quanh nhân có các electron chuyển động trên những quỹ đạo tròn hoặc elip hoàn toàn xác định. Mẫu này đưa ra một hình ảnh cụ thể về nguyên tử, giải thích được quang phổ vạch của nguyên tử, tính được các giá trị năng lượng của mỗi electron trên quỹ đạo và bán kính của các quỹ đạo đó...

Tuy nhiên thuyết nguyên tử trên, mang tên Bohr, là một thuyết không nhất quán, nửa cổ điển, nửa cơ học lượng tử, nên không tránh khỏi bế tắc. Ví như thuyết Bohr giải thích được tần số vạch phổ mà không tính được cường độ của chúng. Thiếu sót cơ bản nhất là thuyết Bohr không nêu được đặc trưng cơ bản của chuyển động electron trong trường hạt nhân là tính xác suất.

Lí thuyết hoàn chỉnh, áp dụng cho mọi hệ vi mô là cơ học lượng tử.

3.1.1. Cơ sở của cơ học lượng tử

3.1.1.1. Thuyết lượng tử của Planck (1900)

Từ việc nghiên cứu bức xạ của vật đen tuyệt đối, Planck cho rằng, năng lượng của ánh sáng được bức xạ hay hấp thụ từng lượng riêng biệt, nhỏ nhất, gọi là lượng tử năng lượng hay photon, kí hiệu là ϵ . Năng lượng đó tỉ lệ với tần số ν của bức xạ :

$$\epsilon = h\nu \quad (3-1)$$

trong đó, hệ số tỉ lệ h gọi là hằng số Planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s).

Năng lượng của chùm sáng là bội số của lượng tử năng lượng.

$$E = n\epsilon$$

Như vậy, năng lượng được lượng tử hóa.

Bản thân hằng số Planck cũng là một lượng tử, gọi là lượng tử tác dụng. Tác dụng là đại lượng tính bằng tích của năng lượng và thời gian. Đơn vị của h chứng tỏ điều đó. Như vậy tác dụng cũng được lượng tử hóa : $H = nh$.

Hằng số Planck do đó là hằng số vật lý cơ bản. Sự phát triển sau này của thuyết lượng tử đều sử dụng đến nó. Hằng số Planck xuất hiện ở mọi nơi có sự lượng tử hóa.

Hằng số Planck rút gọn ($\hbar$) còn được sử dụng thay cho h trong nghiên cứu về cấu tạo nguyên tử. Xuất phát từ việc nghiên cứu chuyển động tròn và quan hệ $\omega = 2\pi\nu$ ta có :

$$\varepsilon = \frac{h}{2\pi}\omega = \hbar\omega$$

3.1.1.2. Giả thuyết về tính nhị nguyên sóng - hạt của các vi hạt

Khi liên hệ giữa cơ học và quang học, Louis de Broglie (1924) đã đưa ra giả thuyết cho rằng mỗi hạt vật chất phải liên hệ với một sóng phẳng. Chuyển động của sóng đó phải phản ánh đặc tính chuyển động của các hạt. Các đặc trưng của sóng liên hệ với hạt phải được xác định qua năng lượng ε và xung lượng p của hạt :

$$\begin{aligned} v &= \frac{\varepsilon}{h} \\ \lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \end{aligned} \quad (3-2)$$

Đó cũng chính là những hệ thức mà Einstein đã viết cho photon khi thống nhất hai tính chất sóng - hạt của ánh sáng :

$$\left. \begin{aligned} \text{Tính sóng : } \varepsilon &= h\nu = h\frac{c}{\lambda} \\ \text{Tính hạt : } \varepsilon &= mc^2 \end{aligned} \right\} \lambda = \frac{h}{mc} \quad (3-2')$$

Sự khác nhau ở hai biểu thức trên là ở vận tốc của vi hạt (v) và vận tốc của ánh sáng (c) :

$$v < c = 3.10^8 \text{ m/s}$$

Biểu thức (3-2) gọi là hệ thức de Broglie. Sóng liên kết với tiểu phân gọi là sóng de Broglie.

Thực nghiệm về nhiễu xạ và giao thoa của tia X xác nhận tính sóng của hạt electron.

Khi hạt có kích thước vĩ mô, biểu thức de Broglie cho bước sóng quá nhỏ đến mức có thể coi là hạt vĩ mô không có tính sóng. Ví dụ hạt có khối lượng $1g$, chuyển động với vận tốc 1 m/s , ta có :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = 6,62.10^{-27} \text{ cm(!)}$$

Như vậy thuộc tính sóng - hạt chỉ có ở các hạt vi mô.

3.1.1.3. Nguyên lý bất định Heisenberg (1927)

Khi thực nghiệm về nhiễu xạ electron trên các khe hẹp (mạng tinh thể), Heisenberg thấy rằng độ chính xác của phép đo xung lượng và độ chính xác của phép đo tọa độ electron luôn luôn ngược nhau. Từ đó ông rút ra kết luận sau (mà ta gọi là nguyên lý bất định) :

Không thể xác định chính xác đồng thời xung lượng và tốc độ của các vi hạt.

Nếu gọi độ không chính xác về phép đo xung lượng (hay độ bất định về xung lượng) theo phương x là Δp_x , độ không chính xác trong phép đo tọa độ (hay độ bất định về tọa độ) theo phương x là Δx thì nguyên lý bất định biểu thị qua hệ thức sau :

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi} = \hbar \quad (3-3)$$

Vì $p = mv$ nên có thể viết :

$$\Delta v_x \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi m} = \frac{\hbar}{m} \quad (3-3')$$

trong đó Δv_x là độ bất định về vận tốc theo phương x .

Các biểu thức trên cho thấy tích các cặp độ bất định đó là hằng số. Điều đó có nghĩa là muốn độ bất định của một đại lượng càng nhỏ, tức là muốn xác định càng chính xác đại lượng đó thì độ bất định của đại lượng còn lại càng lớn nên việc xác định chính xác nó là không thể được.

Cũng như hệ thức de Broglie chỉ áp dụng tốt cho các vi hạt, hệ thức bất định cũng không dùng được cho các hạt vĩ mô. Ví dụ : viên đạn 10g chuyển động với vận tốc 800 m/s. Giả thiết tọa độ của nó được xác định chính xác đến $1\mu = 10^{-3}$ mm và vận tốc của nó được xác định chính xác cỡ $10^{-3}\%$, tức là : $\Delta x = 10^{-4}$ cm, $\Delta v_x = 8 \cdot 10^{-1}$ cm/s, $\Delta p_x = 8$ g.cm/s. Do đó :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = 8 \cdot 10^{-4} \gg \hbar$$

Do tọa độ và tốc độ của electron không đồng thời xác định được chính xác nên không thể nói đến khái niệm quỹ đạo của nó như quan niệm của Bohr. Không thể nói đến đường đi của electron xung quanh hạt nhân nguyên tử mà phải nói đến sự phân bố xác suất thấy mặt electron trong không gian nguyên tử.

Sự mô tả chuyển động electron có tính chất thống kê như vậy là một đặc trưng của cơ học lượng tử.

Thay vì mô tả chuyển động của electron theo các quỹ đạo, cơ học lượng tử đặc trưng cho trạng thái của từng electron bằng một hàm sóng.

3.1.1.4. Hàm sóng và phương trình sóng

Cơ học lượng tử thừa nhận :

Hệ các vi hạt chuyển động là hệ lượng tử.

Trạng thái chuyển động của hạt hay hệ hạt vi mô được mô tả bằng một hàm của tọa độ q và thời gian t (trong hệ tọa độ Descarte, q có 3 biến là x, y, z). Hàm này được gọi là hàm sóng, kí hiệu là $\Psi(q, t)$. Với hệ ở trạng thái dừng, không phụ thuộc vào thời gian, như electron trong nguyên tử, thì hàm sóng chỉ là $\Psi(q)$.

Bản thân hàm sóng chỉ là một hàm mô tả trạng thái của electron. Nó không có ý nghĩa vật lí. Song bình phương modul hàm sóng $|\Psi(q)|^2$ biểu thị mật độ xác suất tìm thấy hạt vi mô nào đó tại tọa độ q .

Xác suất tìm thấy hạt trong đơn vị thể tích dV xung quanh một điểm nào đó trong không gian là : $dW = |\Psi(q)|^2 dV$.

Tích phân trong toàn bộ không gian là xác suất tìm thấy electron trong toàn bộ không gian. Theo lí thuyết xác suất, nó phải bằng 1 :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(q)|^2 dV = 1 \quad (3-4)$$

Đó là điều kiện chuẩn hóa của hàm sóng.

Như vậy, các điều kiện áp đặt cho hàm sóng phải là hữu hạn, đơn trị, liên tục và chuẩn hóa.

Nếu hệ lượng tử có thể ở trong các trạng thái được mô tả bằng các hàm sóng Ψ_1, Ψ_2 thì nó cũng có thể ở trong các trạng thái được mô tả bởi các hàm $\Psi = a\Psi_1 + b\Psi_2$ (tổ hợp tuyến tính) với a, b là những hằng số tùy ý. Đó là nguyên lí chồng chất trạng thái. Hóa học sử dụng nguyên lí đó để xét liên kết hóa học.

Phương trình sóng mang tên Schrödinger nêu quan hệ giữa hàm sóng của hệ và các thuộc tính lượng tử của hệ mà trước hết là năng lượng. Với hệ có 1 hạt, ở trạng thái dừng, phương trình có dạng sau :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0 \quad (3-5)$$

Đó là phương trình đạo hàm riêng tuyến tính cấp 2, với E và V là năng lượng toàn phần và thế năng của hạt, m là khối lượng hạt, h là hằng số Planck, Ψ là hàm sóng của hệ. Mỗi giá trị của Ψ ứng với một giá trị của E . Phương trình có vô số nghiệm. Chỉ hàm nào thỏa mãn các điều kiện nêu trên mới đặc trưng cho trạng thái của hệ.

3.1.2. Nguyên tử một electron (hidro)

Mọi vấn đề của hệ lượng tử đều liên quan đến việc giải phương trình Schrödinger. Trường hợp nguyên tử hidro là đơn giản nhất và giải chính xác nhất. Sau đây là những kết quả chính.

3.1.2.1. Năng lượng và số lượng tử chính n

Năng lượng của electron trong nguyên tử hidro được xác định bằng biểu thức sau :

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{me^4}{n^2 \hbar^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ (eV)} \quad (3-6)$$

(eV = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J).

Hệ số n được gọi là số lượng tử chính, nhận các trị số nguyên kể từ 1. Ứng với những trị số khác nhau của n mà E_n nhận những giá trị khác nhau. Như vậy năng lượng của electron trong nguyên tử được lượng tử hóa.

Khi n nhận giá trị nhỏ nhất ($n = 1$), $E_1 = -13,6$ eV. Electron khi đó ở gần hạt nhân nhất, gọi là trạng thái cơ bản.

Khi cung cấp năng lượng cho electron, tùy độ lớn mà electron bị kích thích nhảy ra xa nhân hơn, ứng với n tăng dần và do đó mức năng lượng E_n lớn dần. Vậy n đặc trưng cho mức năng lượng của electron. Kí hiệu các mức năng lượng đó như sau :

n	1	2	3	4	...
Mức năng lượng	K	L	M	N	...

3.1.2.2. Momen động lượng và số lượng tử phụ l

Hàm sóng mô tả trạng thái của electron trong nguyên tử có dạng sau :

$$\Psi(q) = \Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) \quad (3-7)$$

Ở đây, tọa độ q được biểu diễn trên hệ tọa độ cầu với r là khoảng cách từ hạt đến gốc tọa độ, θ và φ là những góc tạo bởi r với các trục z và x . Các chỉ số n , l , m_l là các số lượng tử mà hàm phụ thuộc vào. Hàm ψ được tách thành hai hàm R (hàm bán kính) và hàm Y (hàm góc).

Do đó trạng thái chuyển động của vi hạt trong không gian nguyên tử được đặc trưng bằng 3 số lượng tử n , l , m_l và hàm Ψ_{n,l,m_l} được gọi là orbital nguyên tử (kí hiệu là AO).

Đại lượng $|R_{n,l}(r)|^2 dV$ là xác suất tìm thấy electron ở một khoảng cách r nào đó kể từ nhân nguyên tử. Hàm R đặc trưng bởi hai số lượng tử : số lượng tử chính n và số lượng tử phụ l .

Giá trị của l được giới hạn bởi giá trị cho trước của n theo quy tắc : l nhận các trị nguyên kể từ 0 đến $(n - 1)$, tức là nhận n giá trị.

Số lượng tử phụ xác định momen động lượng của orbital theo :

$$|\vec{M}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (3-8)$$

l càng nhỏ, momen động lượng càng nhỏ, xác suất gặp electron ở gần nhân càng lớn. Ngược lại, khi l tăng thì electron ở xa nhân hơn. Do đó, l xác định hình dáng không gian của orbital.

Rõ ràng là dạng không gian của orbital lớn nhỏ khác nhau thì năng lượng của các orbital cũng phải khác nhau. Ứng với 1 mức năng lượng mà số lượng tử chính n quy định có n phân mức năng lượng khác nhau do số lượng tử phụ l nhận n giá trị khác nhau. Mỗi phân mức năng lượng khác nhau đó ứng với một orbital xác định. Vì vậy, số lượng tử l được coi là đặc trưng cho một phân lớp orbital, số lượng tử n được coi là đặc trưng cho một lớp orbital.

Số lượng tử phụ đã lượng tử hóa momen động lượng orbital và các phân mức năng lượng orbital.

3.1.2.3. Hình chiếu của momen động lượng orbital trên phương trường ngoài và số lượng tử từ m_l .

Trong biểu thức (3-7), hàm góc $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ đặc trưng bởi hai số lượng tử l và m_l . Số lượng tử m_l gọi là số lượng tử từ, xác định những giá trị có thể của hình chiếu momen động lượng của electron lên hướng của điện trường hay từ trường (hướng z).

Giá trị của m_l bị giới hạn bởi giá trị của số lượng tử l cho trước theo quy tắc sau : m_l chỉ có thể nhận những giá trị nguyên nằm trong khoảng $\pm l$, kể cả giá trị 0, tổng cộng là $(2l + 1)$ giá trị. Ví dụ khi $l = 2$, m_l nhận 5 giá trị sau : $-2, -1, 0, +1, +2$.

Như vậy, lẽ ra ứng với một phân mức năng lượng có số lượng tử phụ l xác định thì chỉ có 1 orbital, nhưng thực tế có những $2l + 1$ orbital có năng lượng bằng nhau. Người ta gọi đó là sự suy biến năng lượng. Tuy nhiên, các orbital đó vẫn có đặc điểm riêng là từ tính khác nhau. Dưới tác động của trường ngoài, sự khác nhau về từ tính thể hiện ở sự lệch hướng vectơ momen động lượng orbital, tạo ra những góc khác nhau với phương của trường ngoài.

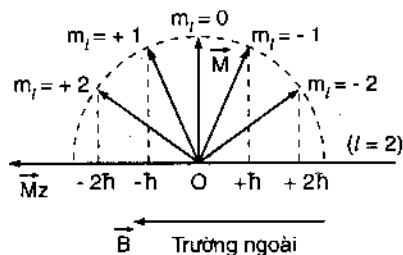
Giá trị của hình chiếu vectơ momen động lượng trên phương trường ngoài được lượng tử hóa bởi số lượng tử từ m_l .

$$M_z = m_l \cdot \hbar \quad (3-9)$$

Vậy với trường hợp $l = 2$, M_z có 5 giá trị sau :

$$M_z = -2\hbar, -\hbar, 0, +\hbar, +2\hbar$$

Với bộ 3 số lượng tử n, l, m_l ta tính được xác suất thấy mặt electron trên các orbital thông qua hàm $|\Psi_{n,l,m_l}|^2$. Trong không gian nguyên tử, xác suất thấy mặt electron khác nhau ở những chỗ khác nhau. Nếu vẽ những mặt giới hạn bao lấy khu vực không gian mà electron thường xuyên có mặt (khoảng trên 90% thời gian electron có mặt ở đó) thì sẽ được một “đám mây” electron có hình dáng xác định (xem hình 3.2, trong đó các dấu + và - là dấu của hàm ψ).



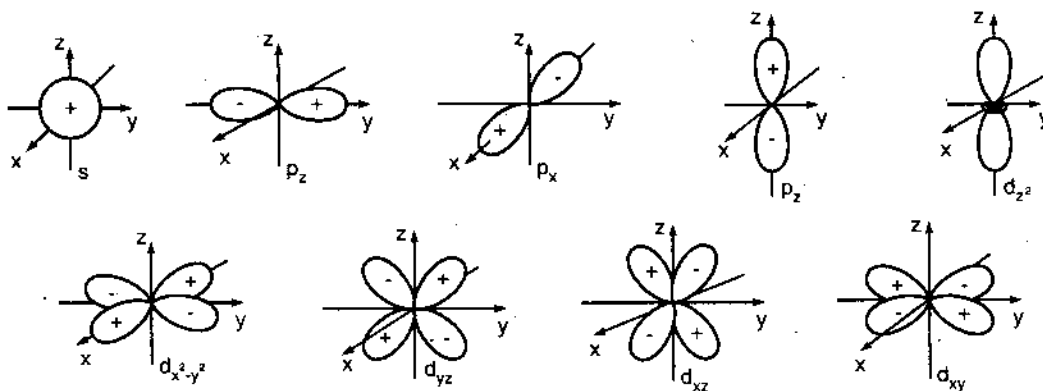
Hình 3.1. Vector $\vec{M}$ và $\vec{M}_z$ khi có trường ngoài $\vec{B}$

Với $n = 1, l = 0, m_l = 0$ ta có ψ_{100} , gọi là orbital 1s. Mây electron 1s có dạng đối xứng cầu.

Với $n = 2$ thì l có hai giá trị. Khi $l = 0, m_l = 0$ ta có ψ_{200} , gọi là orbital 2s. Mây 2s cũng có đối xứng cầu. Khi $l = 1$ thì m_l có 3 giá trị là $-1, 0, +1$ nên có 3 hàm sóng ψ_{211}, ψ_{21-1} và ψ_{210} , gọi là các orbital $2p_x, 2p_y, 2p_z$. Mây của ba orbital này có dạng hình số 8 hướng dọc theo các trục x, y, z .

Với $n = 3$ và $l = 2$, có 5 orbital $3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}$ (xem hình 3.2).

Để đơn giản, mỗi orbital được kí hiệu bằng một hình vuông □ gọi là ô lượng tử.



Hình 3.2. Hình dáng một số orbital s, p, d.

3.1.2.4. Spin và hàm sóng toàn phần

Việc giải phương trình Schrödinger cho nguyên tử hydro làm xuất hiện ba số lượng tử n, l, m_l . Tuy nhiên, kết quả tính chưa hoàn toàn phù hợp với số vạch phổ nguyên tử.

Năm 1928, khi dựa vào thuyết tương đối của Einstein, Dirac đã giải thích được sự tồn tại của spin. Việc giải phương trình Schrödinger khi đó phức tạp hơn nhiều. Một cách đơn giản, có thể hình dung khái niệm spin và kết quả giải như sau :

Spin là momen riêng của electron, gọi là momen spin. Giá trị của nó được xác định theo biểu thức :

$$M_s = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad , \quad \text{với } s = \frac{1}{2} \quad (3-10)$$

Giá trị hình chiếu momen spin trên trục z là :

$$M_{s(z)} = m_s \hbar \quad , \quad \text{với } m_s = \pm s = \pm \frac{1}{2} \quad (3-11)$$

m_s được gọi là số lượng tử spin. Do m_s chỉ nhận hai giá trị nên spin của electron chỉ có hai giá trị, hai khả năng định hướng trong không gian. Người ta coi như electron có hai khả năng tự quay quanh trục của nó. Tuy nhiên, đó là hình ảnh không đúng với thực tế và chỉ được dùng quy ước cho dễ hiểu.

Như vậy electron được đặc trưng đầy đủ thông qua bộ 4 số lượng tử n, l, m_l, m_s . Hàm sóng với đủ 4 số lượng tử đó gọi là hàm sóng toàn phần. Mỗi số lượng tử đặc trưng cho một đại lượng vật lý biểu thị tính chất của electron. Đó là : năng lượng, momen động lượng, hình chiếu của momen động lượng và hình chiếu của momen spin.

Các số lượng tử đã lượng tử hóa các đại lượng vật lý.

Giá trị các đại lượng trên được nêu trong bảng sau.

Bảng 3.1. Các đại lượng tính được trong bài toán nguyên tử H

Đại lượng	Biểu thức toán	Giá trị các số lượng tử
Năng lượng	$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}$	$n = 1, 2, 3, \dots, n$
Momen động lượng orbital	$ \vec{M} = \sqrt{l(l+1)} \hbar$	$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
Hình chiếu momen động lượng	$M_z = m_l \hbar$	$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$
Hình chiếu momen spin	$M_{s,z} = m_s \hbar$	$m_s = \pm \frac{1}{2}$

3.1.3. Sự phân bố electron trong phân tử nhiều electron

Với nguyên tử nhiều electron (hệ nhiều hạt), thế năng tương tác sẽ phức tạp. Không những có thế năng tương tác của mỗi hạt với nhân nguyên tử mà còn có thể tương tác giữa các electron. Vì vậy phải giải phương trình Schrödinger một cách gần đúng với giả thiết rằng các electron chuyển động độc lập với các electron khác trong một trường trung bình

có đối xứng cầu, tạo bởi hạt nhân và các electron còn lại. Ngoài ra phải tuân theo các quy tắc riêng nêu dưới đây.

3.1.3.1. Nguyên lí Pauli

Phát biểu nguyên lí : Trong một nguyên tử không thể có hai (hay nhiều) electron mà trạng thái của nó cùng được đặc trưng bằng bốn số lượng tử như nhau.

Theo nguyên lí này, trong một nguyên tử, nếu hai electron đã có ba số lượng tử n , l , m_l giống nhau thì số lượng tử thứ tư, m_s , phải có giá trị khác nhau.

Hệ quả nguyên lí là xác định được :

– Số electron tối đa trong một ô lượng tử : Như vừa nêu trên, nếu n , l , m_l của hai electron đã giống nhau thì m_s phải khác nhau, tức là trong một ô lượng tử thì tối đa chỉ có 2 electron vì m_s chỉ nhận 2 giá trị $+\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$. Người ta kí hiệu mỗi electron bằng một mũi tên trong một ô lượng tử : $\uparrow\downarrow$ (Hai mũi tên phải ngược chiều nhau).

– Số electron tối đa trong một phân lớp : Biết rằng ứng với mỗi trị của l thì m_l có $(2l + 1)$ trị. Tức là, trong 1 phân lớp có $(2l + 1)$ orbital. Dựa vào hệ quả trên thì số electron tối đa trong một phân lớp sẽ gấp đôi số orbital, tức là có $2(2l + 1)$ electron trong một phân lớp.

– Số electron tối đa trong một lớp :

Ở lớp thứ n có n phân lớp với l nhận các giá trị từ 0 đến $(n - 1)$. Kết hợp với hệ quả trên, số electron có trong một lớp là :

$$\sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l + 1) = 2[1 + 3 + 5 + \dots + (2n - 1)] = 2n^2 \quad (3-12)$$

Tổng kết lại ta có bảng sau :

Bảng 3.2. Số electron tối đa trên một số lớp và phân lớp

Lớp	K	L		M			N			
n	1	2		3			4			
l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
Phân lớp	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f
Số electron cực đại ở phân lớp $<2(2l + 1)>$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
Số electron cực đại ở lớp $<2n^2>$	2	8		18			32			

3.1.3.2. Nguyên lí vững bền

Nội dung nguyên lí : trong nguyên tử, các electron ở trạng thái cơ bản sẽ được xếp tuần tự vào các orbital ứng với các phân mức năng lượng từ thấp đến cao.

Thực nghiệm cho biết thứ tự đó như sau :

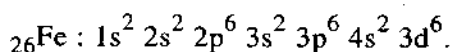
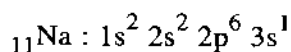
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 4f \approx 5d < 6p < 7s \approx 5f \approx 6d < 7p$$

Trong dãy trên có một số xáo trộn thứ tự phân mức năng lượng, nghĩa là phân mức ở lớp xa nhân (n lớn) xen vào giữa các phân mức của lớp gần nhân (n nhỏ). Có hai hiệu ứng gây nên hiện tượng đó.

- Hiệu ứng thâm nhập : do bản chất xác suất của chuyển động electron mà xác suất thấy electron có thể lớn hơn không ở bất kì chỗ nào. Cũng vì vậy mà mặt giới hạn thể tích orbital chỉ với xác suất trên 90% chứ không phải hoàn toàn 100%.

- Hiệu ứng chắn : vì các electron phía trong che chắn mà lực hút của hạt nhân đến electron phía ngoài bị giảm do có lực đẩy của các electron đó lên electron lớp ngoài. Hiệu ứng chắn làm giảm điện tích của hạt nhân. Gọi S là hằng số chắn gây bởi hiệu ứng chắn thì điện tích hiệu dụng của hạt nhân là $Z' = Z - S$.

Theo nguyên lí vững bền ta có thể viết cấu hình electron của các nguyên tử theo các mức năng lượng như sau :

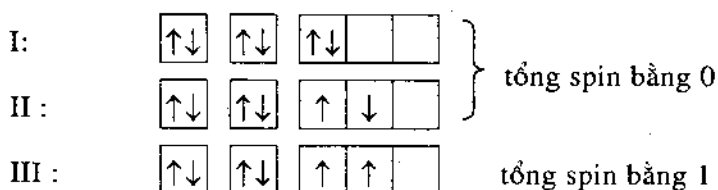


3.1.3.3. Quy tắc Hund

Nội dung quy tắc : Trong một phân lớp, các electron có khuynh hướng phân bố đều vào các ô lượng tử sao cho tổng spin của chúng là cực đại, tức là tổng số electron độc thân là cực đại.

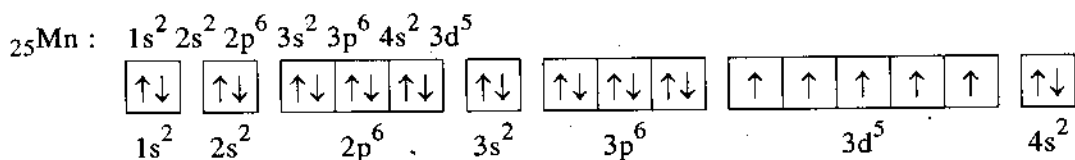
Áp dụng quy tắc này sẽ biết số electron hóa trị của nguyên tố. Do vậy phải biểu diễn cấu hình electron theo các ô lượng tử và cần xếp electron theo các lớp, nghĩa là không để ý đến sự chênh mức năng lượng.

Ví dụ trường hợp của C ($Z = 6$). Có ba cách sắp xếp :



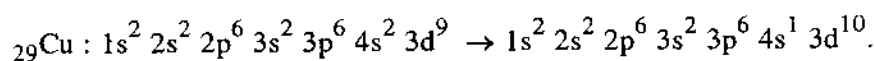
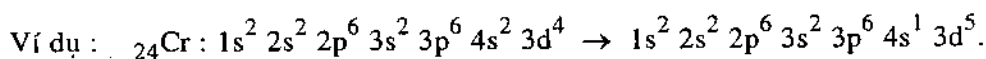
Cách III phù hợp thực tế và nó tuân theo quy tắc Hund.

Ví dụ trường hợp Mn ($Z = 25$). Viết cấu hình electron theo các phân mức năng lượng và theo ô lượng tử các lớp electron



3.1.3.4. Quy tắc bão hòa và nửa bão hòa phân lớp d

Đây là quy tắc phụ, nhằm giải quyết hai trường hợp của electron d. Bão hòa phân lớp d cần 10 electron trên 5 ô lượng tử. Nửa bão hòa phân lớp d cần 5 electron nhưng cũng dải đều trên 5 ô lượng tử. Đó là những cấu hình bền. Vậy khi vỏ ngoài nguyên tử, ở phân lớp d có 9 hoặc 4 electron thì sao? Quy tắc này cho biết khi đó nguyên tử tự điều chỉnh (để cho hệ bền hơn) bằng cách chuyển 1 electron ở ngay sát phía trong (chẳng hạn phân lớp s), lên phân lớp d để bão hòa (khi đang có 9 electron) hoặc nửa bão hòa phân lớp đó (khi đang có 4 electron).



3.1.4. Hạt nhân nguyên tử

3.1.4.1. Đặc điểm chung

Hạt nhân có hai thành phần cấu trúc là proton (p) và notron (n).

Khối lượng : $m_p = 1,672 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,0072 \text{ đvC}$

$m_n = 1,675 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,0086 \text{ đvC}$

Điện tích : $q_p = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

$q_n = 0$

Suy ra : $Z = \text{số điện tích hạt nhân} = \text{số proton} = \text{số electron}$.

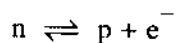
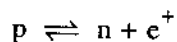
Và

$\text{Số khối nguyên tử} = \text{số proton} + \text{số notron}$

hay $A = P + N \quad (3.13)$

Do thể tích hạt nhân quá nhỏ mà khối lượng lại quá lớn nên tỉ khối của hạt nhân rất lớn : 1 cm^3 hạt nhân có khối lượng khoảng 130 triệu tấn !

Giữa proton và notron có thể chuyển hóa trực tiếp lẫn nhau :



trong đó e^+ là positron, hạt cơ bản cùng khối lượng với electron e^- nhưng có điện tích ngược dấu.

Trong hạt nhân còn có những chuyển hóa khác giữa p và n, liên quan đến những hạt cơ bản khác. Tất cả những chuyển hóa đó gọi là tương tác trao đổi và là phương thức tồn tại của hạt nhân.

Khi số proton lớn hơn số notron thì lực đẩy tĩnh điện giữa các proton mới có tác dụng và làm hạt nhân trở thành không bền. Nguyên tố đó có tính phóng xạ.

3.1.4.2. Đồng vị

Đồng vị là những nguyên tử có cùng điện tích hạt nhân nhưng có khối lượng khác nhau, do số notron khác nhau.

Các đồng vị có tính chất hóa học giống nhau, vì có cùng số proton.

Ví dụ : oxi có 3 đồng vị là ${}^8_{18}\text{O}$, ${}^8_{17}\text{O}$ và ${}^8_{16}\text{O}$.

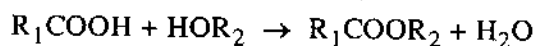
Điều đó dẫn đến một định nghĩa khác về nguyên tố hóa học :

Nguyên tố hóa học là những dạng nguyên tử có điện tích hạt nhân giống nhau.

Ngày nay, người ta đã tạo ra được nhiều đồng vị phóng xạ của nhiều nguyên tố.

Các đồng vị phóng xạ tự nhiên và nhân tạo được dùng nhiều trong khoa học và kĩ thuật. Ví dụ như dùng làm “nguyên tử đánh dấu”.

Nguyên tử đánh dấu giúp ta tìm hiểu cơ chế của nhiều quá trình. Ví dụ điển hình là để xác định xem nhóm hidroxyl của axit hay rượu tách ra khi este hóa.



Khi đó chỉ cần làm hai thí nghiệm, mỗi thí nghiệm dùng đồng vị ${}^8_{18}\text{O}$ (phóng xạ) đưa vào axit và rượu ở nhóm OH. Dùng máy xác định phóng xạ ở H_2O tạo ra sẽ biết liên kết O – H nào bị tách ra.

Trong sinh học, nguyên tử đánh dấu được dùng để theo dõi sự di chuyển và chuyển hóa của các nguyên tố trong cơ thể sống. Muốn khảo sát nguyên tố nào thì phải bổ sung lượng nhỏ đồng vị phóng xạ của nó vào mẫu. Nhờ máy phát hiện phóng xạ, ta theo dõi được đường đi của nó trong cơ thể.

§3.2. HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC

3.2.1. Định luật tuần hoàn

Năm 1869, khi chưa biết về cấu tạo nguyên tử, Mendeleev đã phát biểu định luật mang tên ông như sau :

“Tính chất các đơn chất, thành phần và tính chất các hợp chất của các nguyên tố biến thiên một cách tuần hoàn theo chiều tăng khối lượng nguyên tử của các nguyên tố”.

Kèm theo định luật, Mendeleev đưa ra bảng sắp xếp các nguyên tố theo thứ tự tăng dần của khối lượng nguyên tử theo hàng và cột để thấy tính tuần hoàn trong biến thiên tính chất. Ông đã mạnh dạn điều chỉnh vị trí một số nguyên tố, chừa một số chỗ và tiên đoán tính chất của ô trống đó khá chính xác với thực nghiệm sau này.

Dạng hiện đại của định luật chỉ sửa chữa duy nhất một khái niệm trong định luật trên : thay khối lượng nguyên tử bằng điện tích hạt nhân.

3.2.2. Cấu tạo bảng tuần hoàn

3.2.2.1. Chu kì

Chu kì là dãy nguyên tố xếp theo chiều điện tích hạt nhân tăng dần, có cấu trúc vỏ electron ngoài cùng (các *electron hóa trị*) như sau : mở đầu là nguyên tố ns^1 , kết thúc là nguyên tố np^6 , tức là mở đầu bằng một kim loại kiềm và kết thúc bằng một khí hiếm.

Chu kì 1 là đặc biệt : chỉ có 2 nguyên tố $1s^1$ và $1s^2$.

Các chu kì 2, 3 đều gồm 8 nguyên tố, vì nguyên tử của chúng điền dần e vào vỏ ngoài $ns^2 np^6$ (với $n = 2$ và 3).

Các chu kì 4 và 5 đều có 18 nguyên tố với vỏ electron được điền dần vào theo thứ tự $ns^2(n-1)d^{10}np^6$.

Các chu kì 6 và 7 về nguyên tắc đều có 32 nguyên tố, vì có sự lấp dần vỏ ngoài $ns^2(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}np^6$. Riêng chu kì 7 chưa đủ 32 nguyên tố vì những nguyên tố cuối chu kì rất không bền, không tồn tại trong tự nhiên.

Riêng ba chu kì đầu gọi là nhỏ (ngắn), các chu kì còn lại là lớn (dài).

Trong bảng dạng dài, mỗi chu kì được xếp thành một hàng. Bảng dạng ngắn có hai hàng cho mỗi chu kì lớn.

Công thức tổng quát vỏ electron ngoài cùng của nguyên tử các nguyên tố mỗi chu kì là :

$$ns^2(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}np^6 \quad (3-14)$$

Tùy chu kì dài hay ngắn mà vỏ ngoài nguyên tử được điền e vào theo dãy trên thế nào, nhưng luôn luôn mở đầu là ns và kết thúc ở np.

Sự lặp lại tuần hoàn vỏ ngoài cùng của nguyên tử là nguyên nhân lặp lại tuần hoàn tính chất các nguyên tố.

3.2.2.2. Nhóm nguyên tố

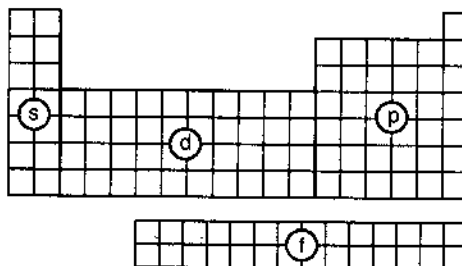
Nhóm là cột nguyên tố có cùng cấu tạo lớp vỏ electron ngoài và do đó có cùng tính chất hóa học.

Bảng dạng dài có 18 cột ứng với 16 nhóm gồm 8 nhóm A (còn gọi là phân nhóm chính) và 8 nhóm B (phân nhóm phụ). Riêng nhóm VIIIB có 3 cột vì các nguyên tố của 3 cột đó trên cùng một hàng (chu kì) có tính chất giống nhau.

Các nguyên tố mà nguyên tử có vỏ ngoài đang điền electron vào phân lớp s hoặc p (gọi là nguyên tố s, nguyên tố p) thì thuộc về nhóm A. Các nguyên tố nhóm B có electron cuối cùng ở phân lớp d hoặc f. Do vậy ở bảng dạng dài, hai cột đầu là khối nguyên tố s, 10 cột tiếp theo là khối nguyên tố d, sáu cột cuối cùng là khối nguyên tố p. Khối f gồm 2 hàng 14 cột, được tách riêng ra ngoài bảng vì thực ra chúng là hai nhóm nguyên tố được xếp cùng ô với nguyên tố lantan (ô 57, nhóm III, chu kì 6) và actini (ô 89, nhóm III, chu kì 7).

3.2.2.3. Xác định vị trí nguyên tố trong bảng tuần hoàn

Khi biết cấu tạo nguyên tử và cấu tạo bảng tuần hoàn ta suy ra được mối quan hệ giữa cấu hình electron và vị trí nguyên tố trong bảng như sau :



Hình 3.3. Sơ đồ các khối nguyên tố s, p, d

Tổng số electron của nguyên tử = Số thứ tự nguyên tố trong bảng.

Số lớp electron của nguyên tử = Số thứ tự chu kì của nguyên tố.

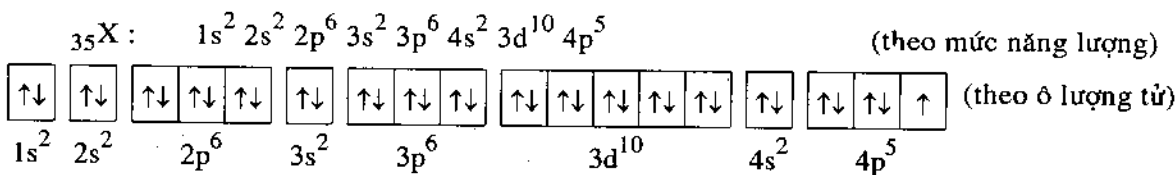
Số electron hóa trị của nguyên tử = Số thứ tự nhóm của nguyên tố.

Electron cuối được điền là s hoặc p = Nguyên tố thuộc phân nhóm chính.

Electron cuối được điền là d hoặc f = Nguyên tố thuộc phân nhóm phụ.

Ví dụ 1 : Cho biết vị trí trong bảng tuần hoàn của nguyên tố có điện tích hạt nhân là 35.

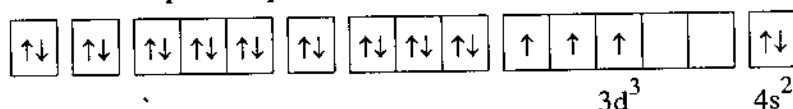
Giải : Viết cấu hình electron



Từ cấu hình suy ra : nguyên tố X ở chu kì 4 vì có 4 lớp electron, thuộc nhóm VII vì vỏ ngoài có 7 electron, ở phân nhóm chính vì electron cuối ở phân lớp p.

Ví dụ 2 : Xét trường hợp nguyên tố ${}_{23}\text{Y}$.

Cấu hình electron : ${}_{23}\text{Y} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$

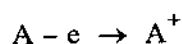


Suy ra : nguyên tố Y thuộc chu kì 4, nhóm 5, phân nhóm phụ vì phân lớp d chưa hoàn thành, số electron của nó cũng là electron hóa trị và electron cuối cùng điền vào phân lớp chưa hoàn thành đó.

3.2.3. Tính chất của các nguyên tố và quy luật biến thiên tính chất

3.2.3.1 Năng lượng ion hóa (I)

Năng lượng ion hóa của một nguyên tố là năng lượng cần thiết tối thiểu để tách 1 electron ra khỏi nguyên tử tự do ở thể khí, ứng với quá trình sau :



Năng lượng ion hóa càng nhỏ tính khử của nguyên tử càng mạnh và do đó tính kim loại càng điển hình.

Trên đây là quá trình tách electron đầu tiên ra khỏi nguyên tử nên đó là năng lượng ion hóa thứ nhất. Nếu tách các electron tiếp theo thì sẽ có các năng lượng ion hóa thứ hai, thứ ba... Tất nhiên các năng lượng đó tăng dần.

Đơn vị của năng lượng ion hóa là kJ/mol. Ví dụ với Li : $I_{\text{Li}} = 519,60 \text{ kJ/mol}$.

Năng lượng ion hóa của các nguyên tố cũng biến thiên một cách tuần hoàn theo chiều tăng dần của điện tích hạt nhân.

Trong một chu kì, các nguyên tố có số lớp electron giống nhau. Theo chiều từ trái sang phải điện tích hạt nhân tăng, lực hút giữa hạt nhân và electron tăng, bán kính nguyên tử giảm dần làm cho tính khử giảm dần, tính oxi hóa tăng dần. Như vậy, từ đầu đến cuối chu kì, năng lượng ion hóa tăng, tính kim loại của các nguyên tố giảm dần, tính phi kim tăng dần.

Trong các chu kì nhỏ, số electron lớp ngoài tăng dần đều, điện tích hạt nhân tăng đều, nên bán kính nguyên tử giảm đều, tính kim loại giảm đều đặn.

Trong các chu kì lớn, điện tích hạt nhân cũng tăng đều nhưng giữa hai nguyên tố đầu (nguyên tố s) và sáu nguyên tố cuối (nguyên tố p) còn có các nguyên tố d và f, là những nguyên tố có số electron lớp ngoài hoàn toàn giống nhau, chỉ khác nhau ở lớp trong. Do

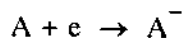
electron lớp trong tăng lên làm hiệu ứng chắn tăng, bán kính nguyên tử giảm chậm chạp. Vậy, trong các chu kỳ lớn, tính kim loại giảm chậm hơn trong các chu kỳ nhỏ.

Trong một phân nhóm chính, theo chiều từ trên xuống dưới, điện tích hạt nhân tăng, nhưng số lớp electron cũng tăng. Việc tăng điện tích hạt nhân làm lực hút giữa hạt nhân và electron tăng. Việc tăng số lớp electron làm bán kính nguyên tử tăng lên nhiều và hiệu ứng chắn cũng tăng. Do hai biến thiên sau ưu thế hơn nên tính kim loại tăng dần, tính phi kim giảm dần.

Trong các phân nhóm phụ bán kính nguyên tử tăng rất ít, thậm chí giảm đi theo chiều từ trên xuống dưới do xuất hiện các nguyên tố f. Nói chung tính khử yếu dần.

3.2.3.2. Ái lực với electron (E)

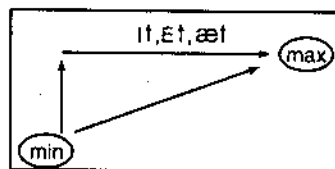
Ái lực với electron là năng lượng được giải phóng khi nguyên tử nhận thêm 1 electron để trở thành ion âm, ứng với quá trình sau :



Đơn vị của E cũng như của I , ví dụ $E_{Li} = 56,88 \text{ kJ/mol}$.

Ái lực electron biểu thị tính oxi hóa của nguyên tố. Rõ ràng là ái lực electron và năng lượng ion hóa của một nguyên tố biến thiên cùng chiều. Năng lượng ion hóa tăng thì tính khử giảm, tính oxi hóa tăng do đó ái lực electron tăng.

Trong bảng hệ thống tuần hoàn dạng dài, theo chiều từ trái sang phải (theo chu kỳ), năng lượng ion hóa và ái lực electron tăng. Theo chiều từ trên xuống dưới (theo nhóm) thì I và E giảm, ngược lại theo chiều từ dưới lên trên, I và E tăng. Do đó, theo đường chéo từ góc tây nam đến đông bắc của bảng, I và E đều tăng. Vậy nguyên tố ở phía đông bắc (F) có giá trị của I và E đều lớn nhất, nguyên tố ở phía tây nam (Fr) có giá trị nhỏ nhất. Cần nhớ rằng trong bảng trên không có nhóm khí hiếm.



Hình 3.4. Sự biến thiên của các đại lượng I , E và χ trong bảng tuần hoàn

3.2.3.3. Độ âm điện (χ)

Khi các nguyên tử liên kết với nhau, electron lớp ngoài của chúng sẽ sắp xếp lại để tạo thành phân tử bền.

Với một nguyên tử, để lấy đi một electron cần cung cấp cho nó một năng lượng là $-I$ (dấu âm biểu thị năng lượng phải cung cấp). Để nhận một electron, nguyên tử phải tỏa bớt năng lượng là $+E$ (dấu dương là năng lượng tỏa ra).

Giả sử có hai nguyên tử A và B liên kết với nhau để tạo thành phân tử AB. Nếu trong quá trình đó electron chuyển từ A sang B thì năng lượng quá trình là tổng đại số năng lượng ion hóa của A và ái lực electron của B, nghĩa là :

$$W_{A \rightarrow B} = -I_A + E_B$$

Nếu quá trình xảy ra ngược lại, electron từ B sang A thì sẽ có :

$$W_{B \rightarrow A} = -I_B + E_A$$

Quá trình hình thành liên kết AB cũng tuân theo nguyên lí II Nhiệt động học, tức là để electron chuyển từ A sang B thì phải có :

$$W_{A \rightarrow B} > W_{B \rightarrow A}$$

$$\text{Hay} \quad -I_A + E_B > -I_B + E_A$$

$$I_B + E_B > I_A + E_A$$

Vậy chiều chuyển electron từ nguyên tử của nguyên tố này sang nguyên tử của nguyên tố khác do tổng năng lượng ion hóa và ái lực electron của nguyên tố quyết định. Người ta gọi tổng đó là độ âm điện của nguyên tố, kí hiệu bằng chữ χ , kappa.

$$\chi = I + E \quad (3-15)$$

Từ kết quả ở trên ta thấy $\chi_B > \chi_A$ khi electron chuyển từ A sang B.

Vậy độ âm điện của một nguyên tố là khả năng hút electron của nguyên tố đó. Nguyên tố có độ âm điện lớn sẽ nhận electron của nguyên tố có độ âm điện nhỏ hơn. Nguyên tố có độ âm điện lớn có tính oxi hóa mạnh (tính chất của phi kim), nguyên tố có độ âm điện nhỏ có tính khử mạnh (tính chất của kim loại).

Vì là tổng của I và E nên χ biến thiên cùng chiều với chúng. Trên hình 3.4 có biểu thị chiều biến thiên của cả ba đại lượng đó.

Về nguyên tắc, độ âm điện có đơn vị của năng lượng ion hóa và ái lực electron. Ví dụ :

$$\chi_{Li} = I_{Li} + E_{Li} = 519,60 + 56,88 = 576,48 \text{ (kJ/mol)}$$

Tuy nhiên, người ta sử dụng độ âm điện tương đối khi so sánh độ âm điện của một nguyên tố với độ âm điện của Li. Độ âm điện tương đối không có đơn vị.

$$\chi_{\text{tương đối, A}} = \frac{\chi_{\text{tuyệt đối, A}}}{\chi_{\text{tuyệt đối, Li}}} \quad (3-16)$$

Bảng sau nêu giá trị độ âm điện tương đối của các nguyên tố.

Bảng 3.3. Giá trị độ âm điện của các nguyên tố trong bảng tuần hoàn

H 2,2																	He -
Li 1,0	Be 1,6											B 2,0	C 2,55	N 3,0	O 3,5	F 4	Ne -
Na 0,9	Mg 1,9											Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,15	Ar -
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,35	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,55	Zn 1,8	Ga 2,0	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,2	Br 2,95	Kr -
Rb 0,8	Sr 0,95	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,3	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,9	Sb 2,0	Te 2,1	I 2,6	Xe -
Cs 0,7	Ba 0,8	La 1,1	Hf 1,0	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,3	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,3	Au 2,5	Hg 2,0	Tl 2,0	Pb 2,3	Bi 2,0	Po 2,0	At 2,2	Rn -
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1	Rf -	Db -													

Ce 1,1	Pr 1,1	Nd 1,2	Pm -	Sm 1,2	Eu -	Gd 1,2	Tb 1,2	Dy 1,2	Ho 1,2	Er 1,2	Tm 1,2	Yb 1,1	Lu 1,3
Th -	Pa -	U -	Np -	Pu -	Am -	Cm -	Bk -	Cf -	Es -	Fm -	Md -	No -	Lr -

§3.3. LIÊN KẾT HÓA HỌC

3.3.1. Liên kết ion

Từ khi mẫu nguyên tử Bohr ra đời, việc liên hệ đặc trưng liên kết hóa học với cấu hình electron của nguyên tử, đặc biệt là cấu hình vỏ 8 electron của khí trơ được nhiều người quan tâm. Quy tắc bát tử hình thành, và được phát biểu như sau :

Trong một phân tử khi hình thành liên kết, nguyên tử của nguyên tố này liên kết với nguyên tử của nguyên tố kia sao cho vỏ electron của chúng đạt tới cấu hình bền vững của khí trơ với 8 electron ở lớp ngoài.

Để đạt cấu hình này, có hai cách thực hiện :

- Các electron từ nguyên tử này chuyển sang nguyên tử khác.
- Các electron được góp chung giữa hai nguyên tử.

Cách thứ nhất tạo ra liên kết ion, do Kossel đề xướng vào năm 1916.

Cách thứ hai tạo ra liên kết cộng hóa trị, do Lewis đưa ra cùng năm.

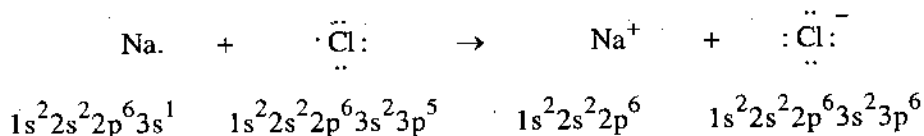
Theo Kossel, khi tạo ra liên kết ion, nguyên tử có tính kim loại mạnh sẽ nhường electron để tạo ra ion dương, nguyên tử có tính phi kim mạnh sẽ nhận electron đó để tạo ra ion âm. Các ion mang điện ngược dấu hút nhau và khi lại gần đến mức nào đó thì lực đẩy giữa các vỏ electron của chúng xuất hiện. Khi lực hút và lực đẩy bằng nhau thì phân tử

được hình thành, khoảng cách giữa chúng là không đổi. Liên kết tạo thành gọi là liên kết ion.

Như vậy, bản chất của liên kết ion là lực hút tĩnh điện giữa các ion ngược dấu. Điều kiện để tạo ra các ion ngược dấu là độ âm điện của hai nguyên tố phải chênh lệch nhau đủ lớn. Điều kiện đó biểu thị như sau giữa các nguyên tố A, B :

$$\chi_A - \chi_B = \Delta\chi \geq 1,7 \quad (3-17)$$

Ví dụ về quá trình hình thành liên kết ion :



Những hợp chất tạo nên theo kiểu đó gọi là hợp chất ion. Hợp chất ion nói chung dễ tan trong nước. Khi hòa tan hay nóng chảy, chúng điện li thành các ion và do đó dẫn điện được.

Vì điện trường của ion tác dụng về mọi phía trong không gian nên 1 ion Na^+ không chỉ liên kết với 1 ion Cl^- mà với mọi ion Cl^- xung quanh. Do đó hợp chất ion không tồn tại dưới dạng phân tử mà tạo thành các mạng lưới không gian, gọi là mạng lưới ion. Số ion ngược dấu xung quanh một ion gọi là số phối trí. Tỷ lệ các bán kính ion r_+ / r_- càng lớn thì số phối trí càng cao. Ví dụ NaCl có số phối trí là 6, còn ở CsCl là 8.

Như vậy, liên kết ion *không có tính bão hòa*. Số nguyên tử liên kết với một nguyên tử khác (số phối trí) không phụ thuộc vào số electron hóa trị mà phụ thuộc vào tỷ lệ bán kính ion.

Liên kết ion cũng *không có tính định hướng* về một phía xác định. Nó định hướng về mọi phía trong không gian.

Năng lượng liên kết ion rất lớn. Đó là năng lượng giải phóng ra trong quá trình hình thành một mol chất ở trạng thái tinh thể từ những ion trái dấu ở cách biệt nhau.

Năng lượng liên kết bằng và ngược dấu với năng lượng cần thiết để phá vỡ mạng lưới tinh thể của một mol chất để tạo thành những ion ở tách biệt nhau, gọi là năng lượng mạng lưới, tính bằng kJ/mol.

Trong thực hành, người ta tính năng lượng mạng lưới bằng phương pháp nhiệt hóa học : đo hiệu ứng nhiệt của các quá trình liên quan rồi tính theo định luật Hess.

Một số giá trị năng lượng mạng lưới của tinh thể ion nêu ở sau, tính theo kJ/mol.

Chất :	NaF	NaCl	NaBr	NaI
Năng lượng :	- 903,7	- 781	- 735,9	- 668,3

Liên kết hoàn toàn ion chỉ có ở hợp chất đơn giản gồm hai nguyên tử hóa trị I, vì ion nguyên tử có điện tích lớn hơn 1 khó tồn tại, do các năng lượng ion hóa thứ hai, thứ ba quá lớn. Tuy nhiên, ngay trường hợp khả dĩ nhất là CsF với $\Delta\chi = 3,3 = \max$ thì liên kết ion cũng không phải là 100%. Do thuộc tính sóng của electron hóa trị mà sau khi tạo thành liên kết, xác suất thấy mặt electron đó ở gần hạt nhân nguyên tử ban đầu vẫn có thể lớn hơn không. Thực tế điện tích của các ion Cs^+ và F^- chỉ là 0,96. Với natri clorua, điện tích còn nhỏ hơn: $\text{Na}^{+0,8} \text{Cl}^{-0,8}$.

Paulling đã đề nghị quy ước độ ion của liên kết (hay điện tích thực của ion) là 50% khi hiệu độ âm điện giữa hai nguyên tố tham gia liên kết là đủ lớn, theo (3-17).

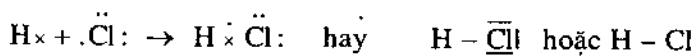
3.3.2. Liên kết cộng hóa trị

3.3.2.1. Thuyết electron về liên kết cộng hóa trị

Theo Lewis, khi hai nguyên tố có độ âm điện bằng nhau hoặc chênh nhau không nhiều thì sẽ không có sự cho và nhận electron. Đó là khi :

$$0 \leq \Delta\chi < 1,7 \quad (3-18)$$

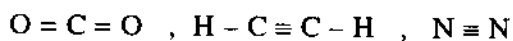
Khi đó, để thỏa mãn quy tắc bát tử, nguyên tử của các nguyên tố sẽ góp chung electron độc thân để tạo ra những cặp electron dùng chung giữa hai nguyên tử. Liên kết tạo thành gọi là *liên kết cộng hóa trị* hay *liên kết nguyên tử*. Ví dụ :



Cách biểu diễn bằng các electron góp chung trong phân tử gọi là công thức electron hay sơ đồ Lewis. Hai electron dùng chung gọi là cặp electron liên kết. Các cặp electron hóa trị còn lại gọi là cặp electron không liên kết hay không phân chia hoặc cặp electron tự do.

Mỗi cặp electron được thay bằng một vạch. Công thức chỉ chứa các vạch liên kết gọi là công thức cấu tạo. Do đó, cộng hóa trị của nguyên tố trong hợp chất bằng số vạch liên kết gắn với một nguyên tử của nó trong phân tử.

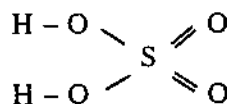
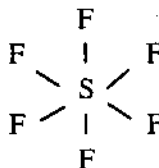
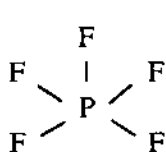
Để thỏa mãn quy tắc bát tử, có thể xuất hiện liên kết bội với 2 hoặc 3 vạch liên kết. Ví dụ :



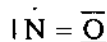
Có những ngoại lệ mà thuyết Lewis không giải thích được. Thực ra, chỉ có các nguyên tố thuộc chu kì II mới tuân nghiêm ngặt theo quy tắc bát tử, vì chỉ nguyên tử của chúng mới có vỏ electron ngoài gồm hai phân lớp s và p, ứng với 4 ô lượng tử.

Các ví dụ phạm luật bát tử :

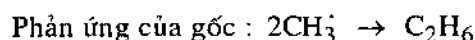
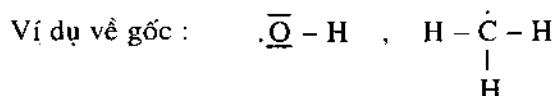
Photpho và lưu huỳnh có vỏ 10 và 12 electron :



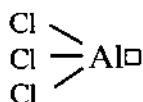
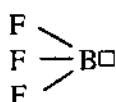
Nitơ trong NO có vỏ 7 electron :



Trong phân tử NO còn có 1 electron độc thân. Những phân tử có electron độc thân còn gọi là gốc. Thường các gốc không bền, dễ tham gia phản ứng với nhau để tạo phân tử bền hơn.



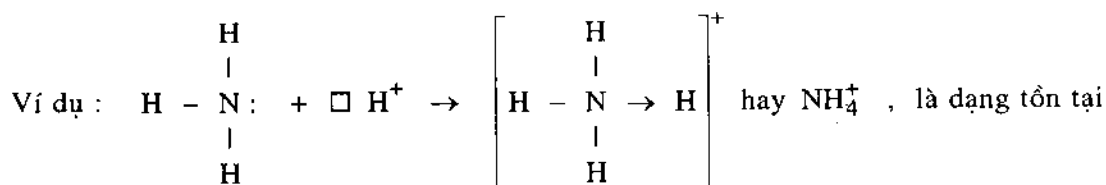
B và Al trong các hợp chất có vỏ 6 electron. Ở chúng còn dư 1 ô lượng tử trống :



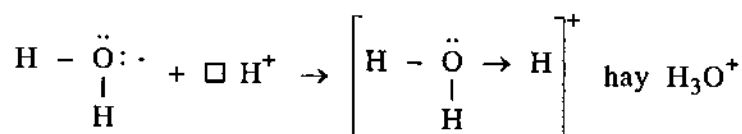
Be trong hợp chất BeCl_2 có vỏ 4 electron và dư 2 ô lượng tử trống : $\text{Cl} - \overset{\square}{\underset{\square}{\text{Be}}} - \text{Cl}$

Các phân tử có nguyên tử còn dư ô lượng tử trống để tham gia phản ứng với phân tử có dư những cặp electron không liên kết và liên kết hóa học tạo ra bằng cách dùng chung những cặp electron đó. Liên kết tạo thành gọi là liên kết cộng hóa trị đặc biệt. (Là cộng hóa trị vì dùng chung những đôi electron, là đặc biệt vì đôi electron dùng chung xuất xứ từ một nguyên tử, nguyên tử đối tác chỉ đưa ô lượng tử trống ra “dùng chung”).

Người ta còn gọi đó là liên kết phối trí hay liên kết cho - nhận. Phân tử cho là phân tử có dư những đôi electron chưa liên kết. Đó là những phi kim mạnh. Phân tử nhận là phân tử có ô lượng tử trống. Đó là kim loại (đặc biệt là kim loại bở d vì tiềm tàng nhiều ô lượng tử trống) và ion H^+ . Dấu mũi tên từ phân tử cho đến phân tử nhận là kí hiệu liên kết phối trí.



của NH_3 trong dung dịch nước.



Sự tạo thành dime của AlCl_3 :

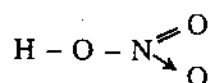


Sự tạo phức chất cũng có cơ chế tương tự. Đặc biệt, khi kim loại trong phức chất là kim loại bộ d thì ngoài liên kết cho - nhận còn có liên kết cho - nhận ngược. (Xem chương 5, mục 2.10).

Tuy là đặc biệt về cách tạo thành nhưng bản chất liên kết phối trí vẫn là cộng hóa trị (đôi electron dùng chung giữa hai nguyên tử). Vì vậy, độ bền của liên kết cộng hóa trị đặc biệt cũng bằng độ bền của liên kết cộng hóa trị bình thường cùng kiểu. Ví dụ : trong ion NH_4^+ , cả bốn liên kết N - H đều có giá trị năng lượng giống nhau.

Để phân biệt với các trường hợp của S, P trong H_2SO_4 , PF_5 ta có một ví dụ khác, đó là N trong HNO_3 .

Vì ở chu kì 2, với vỏ ngoài $2s2p$, N chỉ có hóa trị IV. Do đó trong phân tử HNO_3 phải có liên kết phối trí để N tuân theo quy tắc bát tử :



3.3.2.2. Các đặc trưng của liên kết cộng hóa trị

* Năng lượng liên kết cộng hóa trị : Năng lượng này cùng cỡ với năng lượng liên kết ion. Nó tăng theo độ bội của liên kết. Một số ví dụ ΔH_{lk}^0 (kJ/mol) : N_2 : 942 ; O_2 : 494 ; Cl_2 : 242 ; HF : 560 ; HCl : 426 ; HBr : 364 ; $\text{C} - \text{C}$: 348 ; $\text{C} = \text{C}$: 635 ; $\text{C} \equiv \text{C}$: 830.

* Độ dài liên kết l là khoảng cách giữa hai hạt nhân nguyên tử tham gia liên kết. Nó được tính theo anstrôm (Å). Ví dụ : $\text{Cl} - \text{Cl}$: 1,99 ; $\text{H} - \text{Cl}$: 1,28 ; $\text{H} - \text{F}$: 0,92 ; $\text{O} - \text{H}$: 0,96 ; $\text{C} - \text{C}$: 1,54 ; $\text{C} = \text{C}$: 1,34 ; $\text{C} \equiv \text{C}$: 1,20 ; $\text{C} - \text{H}$: 1,05 (trong CH_4), 1,095 (trong C_2H_6), 1,087 (trong C_2H_4).

* Độ phân cực của liên kết đặc trưng cho độ lệch của đôi electron dùng chung về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn. Mỗi liên kết phân cực được coi như một lưỡng cực điện.

Độ phân cực của liên kết được biểu thị bằng momen lưỡng cực μ . Đó là tích của điện tích mỗi cực (q) và độ dài lưỡng cực (l). l là đại lượng vector, có chiều từ cực dương đến cực âm. Vì vậy μ cũng là đại lượng vector. Thực nghiệm chỉ xác định độ lớn của μ và l . Vì vậy có quy ước về momen lưỡng cực thực nghiệm và lí thuyết như sau :

$$\mu_{t,n} = ql = \delta el \quad (3-19)$$

trong đó e là điện tích electron ($e = 4,8.10^{-10}$ đ.v. tĩnh điện = $1,6.10^{-19}$ C).

δ là phần trăm đơn vị điện tích, vì $0 < q < e$.

t,n là thực nghiệm.

$$\mu_{l,t} = e.l \quad (3-19')$$

trong đó l,t là lí thuyết.

Đơn vị momen lưỡng cực là Debye, kí hiệu là D. Quy ước :

$$1D = 10^{-18} \text{ (đvtd.cm)} = 3,33.10^{-33} \text{ (C.m)} \quad (3-20)$$

Vì $e = 4,8.10^{-10}$ đvtd và $A^{\circ} = 10^{-8}$ cm nên đã đặt 10^{-18} là D.

Vì $\frac{1C}{1\text{đvtd}} = 3,33.10^{-10}$ và $1\text{cm} = 10^{-2}$ m nên 10^{-18} (đvtd.cm) = $3,33.10^{-30}$ (C.m).

Ví dụ : thực nghiệm xác định $\mu_{\text{HCl}} = 1,07D$. Điều đó có nghĩa là : $\mu_{\text{HCl}} = 1,07.10^{-8}$ (đvtd.cm) = $3,56.10^{-30}$ (C.m).

Áp dụng hai công thức (3.19) và (3.19') để tính điện tích mỗi cực. Đặt :

$$\delta = \frac{\mu_{tn}}{\mu_{lt}} \quad (3-21)$$

với HCl ($\mu = 1,07D$, $l = 1,28 A^{\circ}$), ta có :

$$\delta = \frac{1,07.10^{-18}}{4,8.10^{-10} . 1,28.10^{-8}} = \frac{1,07.3,33.10^{-30}}{1,6.10^{-19} . 1,28.10^{-10}} = 0,17$$

$$\begin{aligned} \text{Vậy : } q &= \delta.e = 0,17.1,6.10^{-19} = 2,72.10^{-20} \text{ C} \\ &= 0,17.4,8.10^{-10} = 8,16.10^{-11} \text{ đvtd.} \end{aligned}$$

Đại lượng δ còn được gọi là độ ion của liên kết cộng hóa trị so với liên kết ion thuần túy.

Bảng 3.4. Độ ion của một số liên kết

Hợp chất	HF	HCl	HBr	HI
$\delta\%$	41	17	11,6	5

Có thể so sánh độ ion của liên kết A – B với hiệu độ âm điện của A và B.

Bảng 3.5. Mức độ ion của liên kết AB và hiệu độ âm điện

$\Delta\chi$	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,7	1,8	2,0	2,4	2,6	2,8	3,0	3,3	?
$\delta\%$	0	1	4	9	15	22	30	39	47	50	55	63	70	82	86	89	92	100

Như vậy, liên kết giữa các nguyên tử thực tế nằm giữa hai loại liên kết ion thuần túy ($\delta\% = 100\%$) và liên kết cộng hóa trị thuần túy ($\delta\% = 0\%$). Paulling là người đã đưa ra quy ước cho rằng liên kết có độ ion từ 50% trở lên có thể gọi là liên kết ion (xem 3.17).

* Góc liên kết (góc hóa trị).

Khi một nguyên tử liên kết với hai nguyên tử khác sẽ tạo ra một góc liên kết. Đó là góc giữa hai nửa đường thẳng xuất phát từ hạt nhân của một nguyên tử đi qua hạt nhân của hai nguyên tử khác liên kết trực tiếp với nó. Ví dụ : góc liên kết giữa hai liên kết O – H ở H_2O là 105° .

Biết độ dài liên kết và góc liên kết sẽ xác định được dạng hình học của phân tử.

3.3.3. Quan niệm của cơ học lượng tử về liên kết cộng hóa trị

3.3.3.1. Quan niệm cơ bản

Các lí thuyết của Kossel và Lewis đã biểu diễn thành công nhiều công thức hóa học và hiện còn được dùng rộng rãi. Tuy nhiên, bản chất của liên kết hóa học vẫn chưa được sáng tỏ để giải thích nhiều vấn đề khi hình thành liên kết.

Ví dụ như : không tồn tại hợp chất ion lí tưởng mà chỉ nói đến phần trăm ion của một liên kết. Với liên kết cộng hóa trị, tuy nói đến đôi electron dùng chung nhưng vẫn chưa giải thích được bản chất lực liên kết cộng hóa trị và các đặc thù của loại liên kết này như tính định hướng, không giải thích được các trường hợp không tuân theo quy tắc bát tử.

Nhờ có cơ học lượng tử mà bản chất của liên kết lần lượt được làm sáng tỏ.

Theo quan niệm của cơ học lượng tử, mỗi nguyên tử ở trạng thái dừng là một hệ thống sóng đứng của các electron. Khi hai hệ tiến lại gần nhau sẽ xảy ra hiện tượng nhiễu loạn làm xuất hiện một hệ thống sóng mới là tổ hợp của hai hệ sóng ban đầu. Sóng tổ hợp có tần số và năng lượng mới. Nếu năng lượng hệ mới nhỏ hơn hệ ban đầu thì liên kết hóa học hình thành. Khi năng lượng hệ tăng lên sẽ không có liên kết hóa học.

Có hai phương pháp gần đúng để nghiên cứu liên kết hóa học trong cơ học lượng tử, dựa vào hai thuyết khác nhau : thuyết liên kết hóa trị, viết tắt là VB (Valance Bond) và thuyết orbital phân tử, viết tắt là MO (Molecular Orbital).

Thuyết VB có luận điểm cơ bản là : khi tạo thành phân tử, các nguyên tử còn giữ nguyên kiến trúc electron của mình, và liên kết được hình thành nhờ sự trao đổi electron.

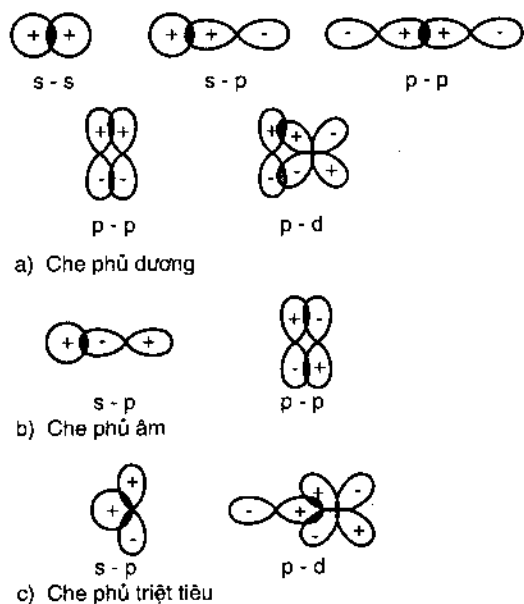
Thuyết MO, trái lại, coi phân tử là một hạt thống nhất, trong đó có các electron chuyển động giống như trong nguyên tử.

Cả hai thuyết đều lấy mức độ xen phủ lẫn nhau của các AO làm tiêu chuẩn quan trọng để mô tả liên kết. Hình 3.5 cho biết các trường hợp có thể :

- Sự che phủ dương làm tăng xác suất tìm thấy electron ở vùng nằm giữa hai hạt nhân nguyên tử, dẫn đến sự hút nhau của hai nguyên tử và tạo ra liên kết mạnh.

- Sự che phủ âm làm giảm xác suất tìm thấy electron ở vùng nằm giữa hai hạt nhân, dẫn đến sự đẩy nhau của hai nguyên tử và liên kết không hình thành.

- Che phủ triệt tiêu không tăng cường cả lực hút và lực đẩy của hai nguyên tử. Các nguyên tử ở trạng thái không liên kết.



Hình 3.5. Các kiểu che phủ orbital

Tóm lại :

- Liên kết được tạo thành khi hai electron có spin trái dấu nhau của hai nguyên tử che phủ nhau, tạo ra orbital liên kết. Vì vậy liên kết cộng hóa trị có tính bão hòa. Chỉ có phân tử H_2 chứ không có phân tử H_3 .

- Đám mây che phủ càng lớn thì liên kết càng bền (nguyên lí che phủ cực đại).

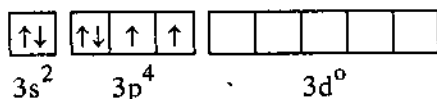
- Các AO tham gia liên kết phải có cùng kiểu đối xứng đối với trục liên kết (trục nối nhân hai nguyên tử) và các AO liên kết phải có hướng xác định. Đó cũng là tính định hướng của liên kết cộng hóa trị.

3.3.3.2. Thuyết hóa trị spin của Heitler - London (1927) trên cơ sở thuyết VB

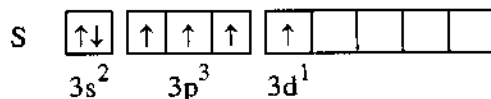
Theo thuyết hóa trị spin thì hóa trị của một nguyên tố cũng như số liên kết mà nguyên tử của nó tạo ra được quyết định bởi số electron độc thân khi nguyên tử tham gia phản ứng.

Neon có vỏ electron bão hòa bền : $\text{Ne } 1s^2 2s^2 2p^6$. Nó không có electron độc thân, không tạo liên kết với nguyên tử khác. Vậy Ne có hóa trị không. Để kích thích nó cần một năng lượng rất lớn.

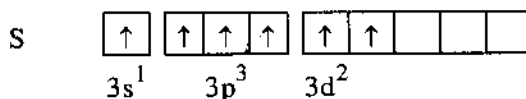
Lưu huỳnh có $Z = 16$, ở trạng thái cơ bản có 2 electron độc thân nên có hóa trị II (ví dụ trong hợp chất H_2S). Xét lớp electron hóa trị của S :



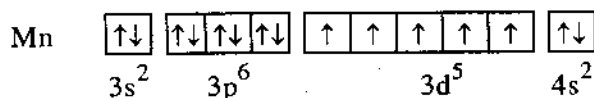
Ở trạng thái kích thích thứ nhất, S có 4 electron độc thân nên có hóa trị IV (ví dụ ở hợp chất SO_2).



Ở trạng thái kích thích thứ hai, S có 6 electron độc thân, có hóa trị VI (ví dụ ở hợp chất SO_3).



Mangan có $Z = 25$, ở trạng thái cơ bản có cấu hình electron vỏ ngoài như sau :



Do có 2 electron lớp ngoài ($4s^2$) nên hóa trị phổ biến là II. Đó là hóa trị bền, vì tuy còn 5 electron độc thân nhưng đã bán bão hòa phân lớp d nên khá bền. Tuy vậy, tùy môi trường mà Mn còn thể hiện các hóa trị cao hơn từ III đến VII. Hóa trị VII bền hơn cả do có vỏ electron bền giống vỏ của khí hiếm.

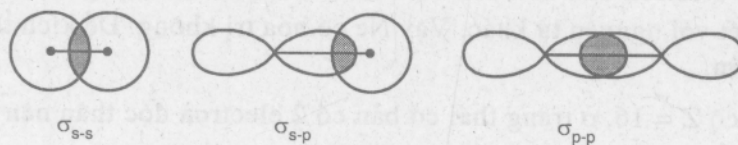
Áp dụng quy tắc hóa trị spin nêu trên ta giải thích được hóa trị của nhiều nguyên tử. Tuy nhiên trong một số trường hợp, quy tắc này không được nghiệm đúng. Ví dụ như : hóa trị đặc trưng của Fe và Cr là III nhưng quy tắc này không giải thích được. Nguyên nhân là do quy tắc hóa trị spin không dựa trên cơ sở tính toán định lượng giá trị năng lượng E của liên kết.

3.3.3.3 Liên kết σ và Π

Liên kết σ là liên kết được hình thành khi các AO tham gia liên kết che phủ lẫn nhau dọc theo trục liên kết. Vậy liên kết σ có đối xứng quay quanh trục liên kết.

Các orbital xen phủ càng nhiều thì liên kết càng bền, theo thứ tự sau :

$$\sigma_{s-s} < \sigma_{s-p} < \sigma_{p-p}$$



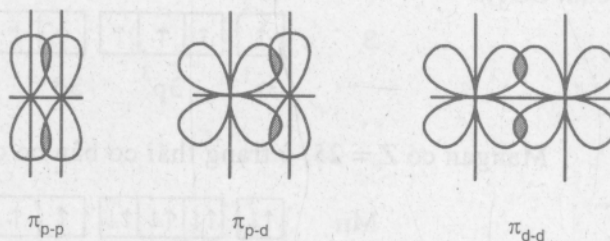
Hình 3.6. Các dạng liên kết σ

Do liên kết σ có đối xứng quay nên hai nguyên tử hay hai nhóm nguyên tử trong liên kết đó có thể quay quanh trục liên kết mà không ảnh hưởng đến độ bền của liên kết. Nó giúp phân tử điều chỉnh linh động khi tham gia phản ứng.

Liên kết π là liên kết được tạo ra do sự xen phủ lẫn nhau của các orbital dọc theo hai sườn của trục liên kết.

Các orbital s có đối xứng cầu không tạo ra liên kết π .

Liên kết π có độ xen phủ kém hơn nhiều so với liên kết σ , do đó có độ bền kém hơn. Năng lượng liên kết π cũng nhỏ hơn năng lượng liên kết σ . Vì vậy mà giữa hai nguyên tử khi có cả hai liên kết này (liên kết đôi) thì liên kết π dễ bị phá vỡ trong phản ứng hơn liên kết σ . Hidrocarbon không no dễ tham gia phản ứng cộng, còn hidrocarbon no thì không.



Hình 3.7. Các dạng liên kết π

Trong liên kết π , các nguyên tử hay nhóm nguyên tử không quay được tự do quanh trục nối tâm các nguyên tử. Vì vậy hợp chất có nối đôi có thể có đồng phân cis - trans.

Trong các hợp chất, liên kết đơn bao giờ cũng là liên kết σ (H - Cl) ; liên kết đôi gồm một liên kết σ và một liên kết π (C = C) ; liên kết ba gồm một σ và hai π ; hai liên kết π nằm trên hai mặt phẳng vuông góc với nhau (N $\equiv$ N).

3.3.3.4. Thuyết lai hóa các orbital liên kết của Paulling (1931)

Liên kết cộng hóa trị có tính định hướng trong không gian, tạo ra các góc hóa trị đặc trưng.

Dựa vào các đám mây xen phủ ta thấy góc liên kết chỉ có thể là 180° hoặc 90° . Tuy nhiên, không có góc 90° trong thực tế mà thường là các góc lớn hơn 90° . Ví dụ các góc liên kết trong phân tử PH_3 là 93° , trong H_2S là 92° . Trong khuôn khổ thuyết hóa trị spin, Heitler và London đã giải thích rằng, do các đám mây xen phủ cùng điện tích nên đã đẩy

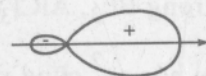
nhau, làm cho các góc liên kết lớn hơn 90° một chút. Tuy nhiên, trong các phân tử NH_3 và H_2O , mặc dù N và O là những nguyên tố tương tự với P và S nhưng các góc hóa trị lại lớn hơn 90° nhiều : góc HNH là 107° , góc HOH là 105° . Vấn đề còn khó khăn hơn khi giải thích các phân tử chứa C, Si, Be, Hg...

Để giải thích những hiện tượng đó, Paulling tiếp tục phát triển thuyết hóa trị spin khi đưa ra quan niệm lai hóa của các orbital trong một nguyên tử. Theo ông, khi tạo thành liên kết, những electron hóa trị của một nguyên tử không tham gia một cách riêng rẽ với nhau mà các hàm sóng của chúng, các AO, trộn lẫn với nhau, và về mặt toán học gọi là chúng tổ hợp với nhau thành những tổ hợp tốt nhất để có thể tạo thành liên kết bền hơn. Các tổ hợp đó là các hàm sóng tương đương nhau. Hiện tượng tổ hợp giữa các orbital trong một nguyên tử khi tham gia liên kết gọi là hiện tượng lai hóa. Các hàm sóng tương đương nhau (có kích thước và hình dạng hoàn toàn giống nhau) gọi là các orbital lai hóa.

Các orbital lai hóa có dạng bất đối xứng. Phần âm của nó bé lại. Phần dương của nó lớn ra và do đó sẽ tạo đám mây xen phủ lớn khi tham gia liên kết. Liên kết hình thành sẽ bền hơn so với liên kết giữa các orbital không lai hóa.

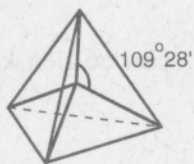
3.3.3.4.1. Lai hóa sp^3 (lai hóa tứ diện)

Đây là sự tổ hợp của một AO – s với ba AO – p tạo ra bốn AO lai hóa kiểu sp^3 ($AO - sp^3$) hướng các phần dương đến bốn đỉnh của một tứ diện đều với tâm là hạt nhân nguyên tử.

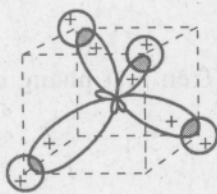


Hình 3.8. Hình dáng orbital lai hóa

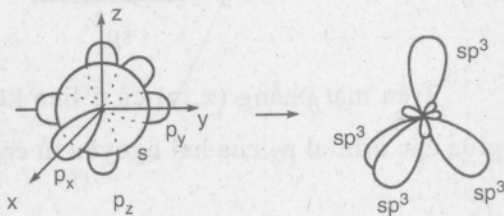
Trục của các $AO - sp^3$ tạo với nhau những góc $109^\circ 28'$. Có thể hình dung như một tứ diện, khi đặt nó vào một hình lập phương thì bốn đỉnh của nó chiếm nửa số đỉnh của hình này.



Hình 3.9. Tứ diện và các góc đặc trưng



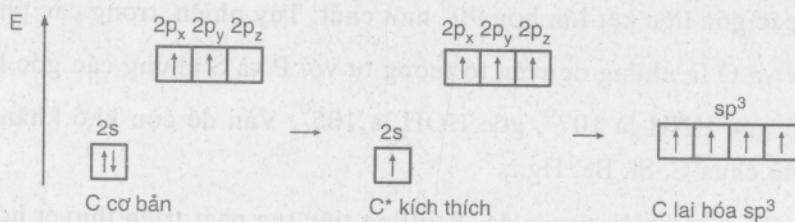
Hình 3.10. Sự tạo thành liên kết trong phân tử CH_4



Hình 3.11. Lai hóa sp^3

Một ví dụ về lai hóa sp^3 là nguyên tử C trong CH_4 .

Vỏ electron hóa trị của C ở trạng thái cơ bản, ở trạng thái kích thích C^* và ở trạng thái lai hóa C (sp^3) như sau :

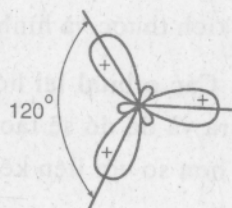


Kiểu lai hóa sp^3 hoàn thiện có ở C, Si, Ge...

Kiểu lai hóa sp^3 khiếm khuyết xảy ra ở một số trường hợp, ví dụ ở N và O trong NH_3 và H_2O . Khi đó có 1 hoặc 2 orbital lai hóa không chứa electron độc thân mà chứa một cặp electron không phân chia.

3.3.3.4.2. Lai hóa sp^2 (lai hóa tam giác)

Đó là sự tổ hợp một AO - s với hai AO - p tạo ra ba AO - sp^2 . Các AO - sp^2 nằm trong mặt phẳng, tạo với nhau những góc 120° .

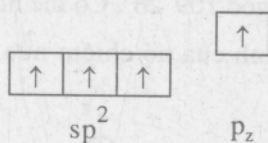


Kiểu lai hóa sp^2 xảy ra ở B, Al, tạo ra các liên kết đơn σ trong BF_3 , $AlCl_3$...

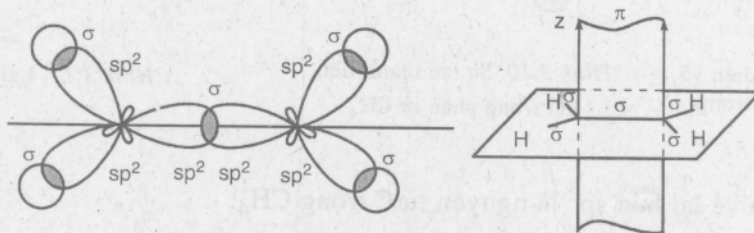
Hình 3.12. Hình dạng của ba AO - sp^2

Lai hóa sp^2 cũng xảy ra ở các nguyên tố khác, ví dụ ở C, N. Khi đó có tạo liên kết đôi σ và π như trong C_2H_4 , NO_3^- .

Trường hợp C_2H_4 : cacbon lai hóa sp^2 có cấu hình sau :



Trên mặt phẳng (x, y) có 5 liên kết σ . Trên mặt phẳng chứa trục z còn có liên kết π giữa các orbital p_z của hai nguyên tử cacbon.



Hình 3.13. Các liên kết trong phân tử C_2H_4

3.3.3.4.3. Lai hóa sp (lai hóa thẳng)

Đó là sự tổ hợp một AO – s với một AO – p tạo ra hai AO – sp nằm thẳng hàng với nhau nhưng hướng ngược nhau, tạo ra góc 180° .

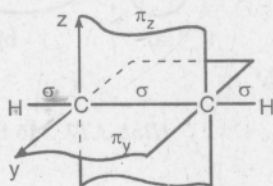
Kiểu lai hóa này xảy ra ở Be, Zn, Cd, Hg...

Kiểu lai hóa sp cũng xảy ra ở C, N... Khi đó có tạo ra liên kết ba (một σ và hai π nằm vuông góc nhau). Ví dụ trường hợp C trong phân tử C_2H_2 .

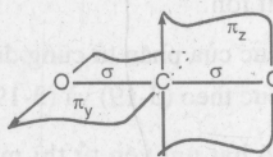


Hình 3.14. Phân tử đường thẳng $BeCl_2$

Ở trạng thái lai hóa, mỗi nguyên tử cacbon có hai AO – sp và còn hai AO – p (p_y, p_z). Các AO – sp tạo ra các liên kết σ . Các AO – p tạo ra các liên kết π nằm vuông góc với nhau.



Hình 3.15. Mô hình phân tử C_2H_2



Hình 3.16. Mô hình phân tử CO_2

Trong phân tử CO_2 ($O = C = O$) cũng có lai hóa sp ở nguyên tử cacbon.

Nhận xét : các AO lai hóa chỉ tạo ra liên kết σ .

Ngoài các AO lai hóa trên còn có các lai hóa liên quan đến các AO – d, hay gặp ở các kim loại bộ d trong phức chất, nêu ở bảng sau.

Bảng 3.6. Các kiểu lai hóa và hình dạng phân tử

Kiểu phân tử	Kiểu lai hóa ở A	Hình dáng phân tử	Góc hóa trị	Ví dụ
AB_2	sp	đường thẳng	180°	$ZnCl_2$, CO_2 , $BeCl_2$
AB_3	sp^2	tam giác	120°	SO_3 , BF_3 , $AlCl_3$
AB_4	sp^3	tứ diện	$109^\circ 28'$	NH_4^+ , CH_4 , CCl_4
AB_4	dsp^2	vuông	90°	$[PtCl_4]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
AB_5	sp^3d	lưỡng chóp	90° và 120°	PCl_5
AB_6	sp^3d^2	bát diện	90°	SF_6 , SiF_6^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$

§3.4. ĐỘ PHÂN CỰC VÀ TƯƠNG TÁC PHÂN TỬ

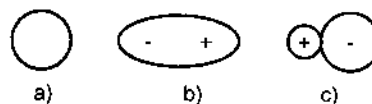
3.4.1. Độ phân cực của phân tử

Mỗi phân tử là một hệ thống gồm các hạt nhân và các electron luôn luôn chuyển động. Các hạt nhân tạo ra một trọng tâm điện tích dương, các electron có một trọng tâm điện tích âm.

Nếu các trọng tâm điện tích dương và âm trùng nhau thì phân tử được gọi là không phân cực. Chúng thường có cấu tạo đối xứng như CO_2 , N_2 , CH_4 , C_6H_6 ... Chính vì đối xứng mà phân tử không phân cực, cho dù các liên kết trong phân tử là phân cực.

Nếu hai trọng tâm điện tích trong phân tử không trùng nhau thì phân tử là phân cực. Các phân tử phân cực thường có cấu tạo không đối xứng như HCl , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$... Thường các phân tử được biểu thị bằng mô hình (hình 3.17).

a : phân tử không phân cực, b : phân tử phân cực, c : phân tử ion.



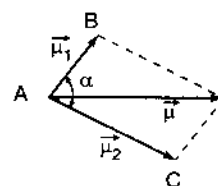
Độ phân cực của phân tử cũng được biểu thị bằng momen lưỡng cực theo (3-19) và (3-19').

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

Phân tử có từ hai liên kết trở lên, một cách gần đúng, momen lưỡng cực của phân tử là tổng vectơ các momen lưỡng cực của các liên kết, kể cả các cặp electron không phân chia.

Với phân tử ba nguyên tử ABC, giá trị μ được tính theo sơ đồ hình bình hành như sau :

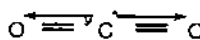
Hình 3.17. Mô hình các phân tử



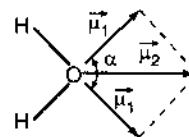
Hình 3.18. Sơ đồ cộng vectơ trong phân tử ABC

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \alpha \quad (3-22)$$

Phân tử CO_2 có cấu trúc thẳng, đối xứng, $\bar{\mu} = 0$.



Phân tử H_2O có dạng góc ($\alpha = 105^\circ$), $\mu_2^2 = \mu_1^2 (1 + \cos \alpha)$



Bảng 3.7. Momen lưỡng cực của một số phân tử

Phân tử	μ	Phân tử	μ	Phân tử	μ	Phân tử	μ (D)
HF	1,91	KF	7,3	H_2O	1,84	$\text{O}_2, \text{Cl}_2, \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{C}_6\text{H}_6$	0
HCl	1,07	KCl	8,0	H_2S	1,02	CH_3Cl	1,86
HBr	0,79	KBr	9,2	NO_2	0,29	CH_3COOH	1,73
HI	0,38	KI	9,2	SO_2	1,59	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1,70

3.4.2. Lực tương tác giữa các phân tử

Lí thuyết về liên kết ion, liên kết cộng hóa trị đã giải thích được cấu tạo phân tử của nhiều chất ở thể rắn, lỏng và khí, nhưng không giải thích được sự tồn tại của một số chất. Ví dụ khí hiếm đã bão hòa hóa trị, không tạo ra các liên kết hóa học nhưng vẫn có thể hóa lỏng, hóa rắn và tỏa năng lượng. Đó là năng lượng liên kết giữa các nguyên tử của chúng. Các phân tử đã bão hòa hóa trị khác như O_2 , N_2 , H_2 , CH_4 cũng có hiện tượng như vậy.

Van der Waals cho rằng có một loại lực giữa các phân tử đó gọi là lực phân tử để phân biệt với lực hóa học khi tạo ra liên kết. Lực phân tử là tương tác yếu. Năng lượng tương ứng với nó thường nhỏ hơn 40 kJ/mol, cỡ phần mười của năng lượng liên kết hóa học, tuy rằng bản chất của nó cũng là tương tác tĩnh điện.

Lực Van der Waals gồm có lực hút và lực đẩy.

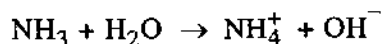
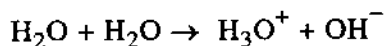
Lực hút gồm ba loại : lực xoay hướng, lực cảm ứng, lực khuếch tán.

* *Lực xoay hướng* (còn gọi là định hướng) là lực giữa các phân tử phân cực có một momen lưỡng cực xác định. Do tương tác mà các phân tử định hướng lại với nhau theo một trật tự xác định.

Độ lớn của lực được biểu thị qua thế tương tác ($f = dU/dr$).

$$U_{dh} = -\frac{2\mu^4}{3r^6kT} \quad (3-23)$$

trong đó μ là momen lưỡng cực, r là khoảng cách giữa hai phân tử, k là hằng số Boltzmann, T là nhiệt độ tuyệt đối. Lực này thường lớn, có thể làm biến dạng các phân tử tương tác, thậm chí làm phân li hoặc gây phản ứng hóa học. Ví dụ :

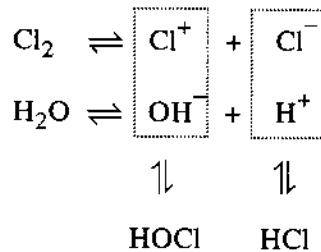


* *Lực cảm ứng* là lực giữa một phân tử phân cực và một phân tử không phân cực. Khi lại gần phân tử phân cực, phân tử không phân cực bị phân cực hóa và xuất hiện một lưỡng cực cảm ứng. Khi đó các phân tử phân cực và phân tử cảm ứng hút nhau theo thế sau :

$$U_{c.u} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6} \quad (3-24)$$

trong đó α là hệ số phân cực hóa của phân tử không phân cực.

Lực cảm ứng không lớn, tuy nhiên trong một số trường hợp nó đủ làm biến dạng phân tử. Ví dụ lực giữa phân tử phân cực H_2O và phân tử không phân cực Cl_2 , lực cảm ứng có thể làm biến dạng cả hai phân tử :



* *Lực khuếch tán* là lực giữa các phân tử không phân cực. Trong phân tử, các electron luôn luôn chuyển động. Hạt nhân cũng dao động quanh vị trí cân bằng. Vì vậy, sự phân bố các điện tích âm và dương trong phân tử thường xuyên bị lệch khỏi cân bằng, làm xuất hiện những lưỡng cực tạm thời trong phân tử. Do đó các phân tử không phân cực cũng có thể hút nhau. Lực hút này gọi là lực khuếch tán. Thế khuếch tán được xác định theo biểu thức :

$$U_{k,t} = -\frac{3h\nu_0\alpha^2}{4r^6} \quad (3-25)$$

trong đó, $h\nu_0$ là năng lượng ở nhiệt độ không tuyệt đối của phân tử, α là hệ số phân cực hóa của phân tử.

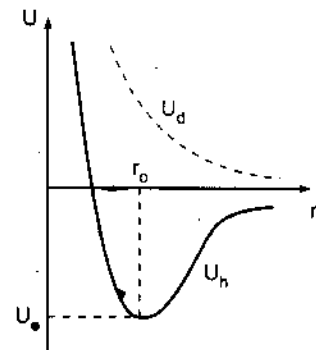
* *Lực đẩy* xuất hiện khi các phân tử khác loại đến gần nhau. Đó là lực giữa các orbital nguyên tử hay phân tử. Lực đẩy tăng nhanh khi giảm khoảng cách giữa tâm hai phân tử. Thế đẩy có dạng sau :

$$U_d = \frac{B}{r^n} \quad (3-26)$$

trong đó B là hằng số (được xác định từ điều kiện cân bằng giữa lực hút và lực đẩy ở khoảng cách cân bằng r_0), n thường có giá trị là 12.

Năng lượng tương tác toàn phần là :

$$\begin{aligned}
 U_{t,p} &= U_d + U_h = \frac{B}{r^n} + \left(-\frac{2\mu^4}{3r^6kT} - \frac{2\alpha\mu^2}{r^6} - \frac{3h\nu_0\alpha^2}{4r^6} \right) \\
 \text{hay } U_{t,p} &= \frac{B}{r^n} - \frac{A}{r^6} \quad (3-27)
 \end{aligned}$$



Hình 3.19. Sự biến đổi của thế tương tác phân tử theo khoảng cách

Hình 3.19 biểu thị quan hệ giữa U và r.

Nói chung lực cảm ứng rất nhỏ. Khi momen lưỡng cực của các phân tử nhỏ hơn 1D thì lực định hướng cũng nhỏ hơn nhiều so với lực khuếch tán. Chỉ với các phân tử có momen lưỡng cực rất lớn thì lực định hướng mới bằng hoặc lớn hơn lực khuếch tán. Ngược lại, không bao giờ lực khuếch tán quá bé, song nó giảm nhanh theo sự tăng nhiệt độ.

Lực phân tử giúp ta giải thích các hiện tượng hòa tan, điện li, hấp phụ...

Bảng 3.8. Năng lượng của các loại tương tác trong lực Van der Waals (kJ/mol)

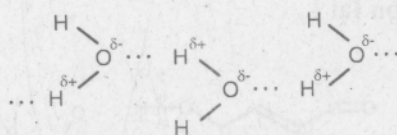
Chất rắn	μ (D)	$\alpha \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$	$U_{đ.h}$	$U_{c.ư}$	$U_{k.t}$
He	0	0,20	0	0	0,21
Ar	0	1,63	0	0	8,49
Xe	0	4,00	0	0	18,41
CO	0,12	1,99	0	0	8,74
HCl	1,07	2,63	3,31	1,00	16,82
HBr	0,79	3,58	1,09	0,71	28,45
HI	0,38	5,40	0,59	0,31	60,92
NH ₃	1,48	2,21	13,31	1,55	14,73
H ₂ O	1,84	1,40	36,36	1,92	9,00

3.4.3. Liên kết hidro

Trong một số hợp chất của hidro, ngoài liên kết của hóa trị chính, hidro còn có một liên kết phụ với nguyên tử âm điện lớn của phân tử khác bằng lực hút tĩnh điện gọi là liên kết hidro. Lực phụ đó càng mạnh khi trong liên kết chính, electron của hidro đem dùng chung bị lệch mạnh về phía nguyên tử phi kim, làm xuất hiện điện tích dương lớn ở hidro.

Vậy, bản chất của liên kết hidro là lực hút tĩnh điện giữa nguyên tử hidro mang một phần điện tích dương $H^{\delta+}$ ở phân tử này với nguyên tử phi kim $X^{\delta-}$ ở phân tử khác.

Ví dụ : giữa các phân tử H_2O có liên kết hidro, kí hiệu bằng dấu..., biểu thị như sau :

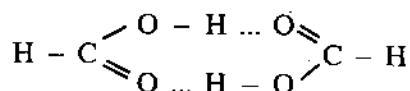


Giữa các phân tử HF hay giữa các phân tử rượu, ete cũng có liên kết tương tự.

Liên kết hidro là liên kết yếu, năng lượng liên kết vào khoảng từ 8 kJ/mol (ở hợp chất có nitơ) đến 40 kJ/mol (ở hợp chất có flo).

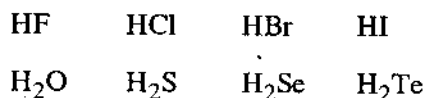
Thường liên kết hidro bền hơn liên kết phân tử. Chuyển động nhiệt có thể bẻ gãy liên kết hidro. Khi nước đá nóng chảy thì có khoảng 15% số liên kết hidro bị phá vỡ. Tăng nhiệt độ lên đến 40°C thì có khoảng 50% số liên kết bị phá hủy. Vì vậy ở nhiệt độ thường nước ở dạng đa phân tử $(H_2O)_n$ với n bằng 2 hoặc 3.

Sự liên hợp phân tử xảy ra mạnh hơn ở axit hữu cơ



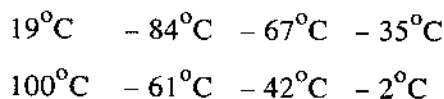
Liên kết hidro làm thay đổi tính chất của các chất như làm tăng nhiệt độ sôi, làm giảm tính axit chẳng hạn.

Ví dụ : xét các dãy chất sau :



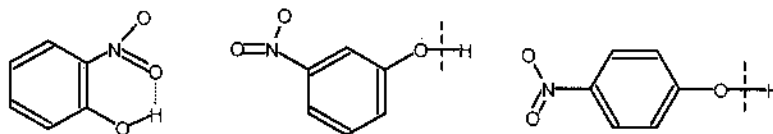
Theo quy luật chung khi đi từ trái sang phải mỗi dãy thì khối lượng phân tử các chất trong dãy tăng nên nhiệt độ sôi tăng dần. Nhưng do có liên kết hidro giữa các phân tử ở đầu mỗi dãy nên nhiệt độ sôi của chúng lại là cao nhất. Sự liên hợp phân tử đã ngăn cản quá trình bay hơi, làm giảm áp suất hơi bão hòa của chúng. Để tăng áp suất hơi cho đến sôi cần phải cung cấp năng lượng cho chúng, tức là phải tăng nhiệt độ.

Giá trị nhiệt độ sôi (t_b^oC) của các chất tương ứng với hai dãy trên như sau :



Liên kết hidro làm giảm khả năng hoạt động của các ion H⁺, làm giảm tính axit của các chất. Trong khi các axit HCl, HBr, HI là những axit mạnh thì HF chỉ vào loại trung bình, do có liên kết hidro.

Trong một số hợp chất liên kết hidro còn xuất hiện ngay trong nội bộ một phân tử, gọi là liên kết hidro nội phân tử. Ví dụ trường hợp nitrophenol : đồng phân ortho không có tính axit như ở hai đồng phân còn lại !



Liên kết hidro nội phân tử làm giảm khả năng liên hợp phân tử, làm yếu các hoạt động của các nhóm chức.

Liên kết hidro có tính định hướng, ảnh hưởng đến quá trình kết tinh và cấu trúc của tinh thể. Ví dụ trường hợp của nước đá : liên kết hidro trong tinh thể làm cấu trúc nước đá xốp hơn trong nước lỏng, do đó nước đá có khối lượng riêng nhỏ hơn.

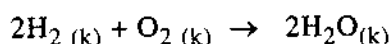
Liên kết hidro ảnh hưởng khá lớn đến sự hòa tan lẫn nhau của các chất lỏng. Ví dụ như rượu etylic tan trong nước theo mọi tỉ lệ do có liên kết hidro.

Liên kết hidro đóng vai trò quan trọng trong hoạt động sống của cơ thể sinh vật.

Chương 4

TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG VÀ CÂN BẰNG HÓA HỌC

Nhiệt động học dựa vào biến thiên năng lượng tự do để dự đoán một phản ứng hóa học có thể xảy ra hay không về nguyên tắc, nhưng không xác định các điều kiện cụ thể để thực hiện phản ứng. Thí dụ phản ứng sau :



Ở 298K có $\Delta G < 0$, nhưng phản ứng hầu như không xảy ra ở nhiệt độ đó mà chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao, và xảy ra rất nhanh, thậm chí có thể gây nổ ở 973K.

Động hóa học là môn khoa học nghiên cứu về tốc độ phản ứng, những yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng và cơ chế của phản ứng, để điều khiển các phản ứng hóa học theo hướng mong muốn.

§4.1. TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

4.1.1. Khái niệm về tốc độ phản ứng

Tốc độ của một phản ứng hóa học được biểu thị bằng biến thiên nồng độ của chất tham gia hoặc của sản phẩm phản ứng trong một đơn vị thời gian ở một điều kiện nhất định.

Giả sử có phản ứng : $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$

được thực hiện ở thể tích và nhiệt độ không đổi. Tại thời điểm t_1 nồng độ chất A là C_1 , đến thời điểm t_2 nồng độ chất A còn lại là C_2 , $C_2 < C_1$, thì tốc độ trung bình của phản ứng trong khoảng thời gian nói trên là :

$$\bar{v} = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Dấu (-) để tốc độ luôn có giá trị dương. Nếu xét biến thiên nồng độ theo chất D, thì $C_2 > C_1$ và tốc độ trung bình của phản ứng phải là :

$$\bar{v} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Biểu thức tổng quát về tốc độ trung bình của phản ứng như sau :

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Khoảng thời gian Δt càng nhỏ thì biến thiên nồng độ ΔC càng nhỏ. Khi $\Delta t \rightarrow 0$, ta có tốc độ tức thời của phản ứng :

$$v = \mp \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

hoặc :

$$v = \mp \frac{dC}{dt} \quad (4-1)$$

(Ở đây, dấu (-) sử dụng khi tính tốc độ phản ứng theo biến thiên nồng độ chất tham gia).

Tốc độ của một phản ứng hóa học phụ thuộc vào nhiều yếu tố như bản chất các chất phản ứng, nồng độ hay áp suất của chúng (nếu chất khí tham gia phản ứng), nhiệt độ, chất xúc tác, ...

4.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ tới tốc độ phản ứng

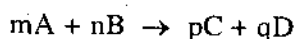
Để các chất tương tác hóa học với nhau tạo thành các sản phẩm thì các phân tử tham gia (phân tử, nguyên tử, ion, ...) phải va chạm nhau. Va chạm gây ra phản ứng hóa học gọi là va chạm có hiệu quả. Khi nồng độ các chất tham gia tăng, thì số va chạm giữa các phân tử phản ứng tăng làm cho số va chạm có hiệu quả tăng, do đó tốc độ phản ứng tăng lên.

Quan hệ giữa tốc độ phản ứng với nồng độ chất tham gia biểu diễn bằng định luật tác dụng khối lượng.

4.1.2.1. Định luật tác dụng khối lượng

Tại một nhiệt độ xác định, tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với tích số nồng độ các chất tham gia với lũy thừa thích hợp.

Đối với phản ứng tổng quát :



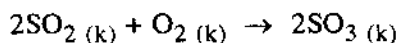
Ở nhiệt độ không đổi, theo định luật trên biểu thức tính tốc độ phản ứng có dạng :

$$v = k \cdot C_A^m C_B^n \quad (4-2)$$

Trong đó : C_A và C_B là nồng độ của các chất A và B (thường tính theo mol/l), m và n là các hệ số tỉ lệ (hệ số cân bằng) trong phương trình phản ứng, k là hằng số tốc độ phản ứng. Hằng số tốc độ phản ứng chỉ phụ thuộc nhiệt độ và bản chất (hoặc cấu tạo) chất tham gia. Khi $C_A = C_B = 1$ thì $v = k$, vì vậy còn gọi hằng số tốc độ là tốc độ riêng của phản ứng.

Biểu thức (4-2) thường sử dụng để tính tốc độ phản ứng.

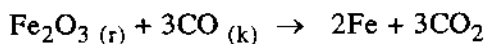
Theo phương trình trạng thái khí, thì nồng độ chất khí tỉ lệ thuận với áp suất riêng phần của khí đó trong hỗn hợp. Do đó nếu phản ứng xảy ra giữa các chất khí thì có thể biểu thị tốc độ phản ứng theo áp suất. Ví dụ có phản ứng :



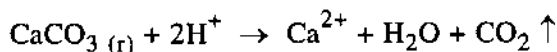
Ở nhiệt độ không đổi, tốc độ phản ứng tính theo nồng độ là : $v = k_c C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$, tốc độ phản ứng tính theo áp suất sẽ là $v = k_p \cdot P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}$. Ở đây, P_{SO_2} và P_{O_2} là áp suất riêng phần của các khí SO_2 và O_2 trong hỗn hợp khí, k_c và k_p là các hằng số tốc độ phản ứng theo nồng độ và theo áp suất. Để đơn giản khi viết, chúng ta dùng kí hiệu k thay cho kí hiệu k_c và k_p .

Nếu hệ phản ứng là dị thể rắn - khí hoặc rắn - lỏng thì người ta coi nồng độ chất rắn (hoặc áp suất hơi của nó) là một hằng số ở trong hằng số tốc độ phản ứng.

Ví dụ biểu thức tính tốc độ của một số phản ứng (ở nhiệt độ không đổi) :



$$v = k \cdot P_{\text{CO}}^3$$



$$v = k C_{\text{H}^+}^2$$

Tương tự nếu hệ phản ứng là dị thể khí - lỏng thì nồng độ chất lỏng (hoặc áp suất hơi của nó) cũng được coi là hằng số ở trong hằng số tốc độ phản ứng.

Ví dụ phản ứng : $\text{NH}_3 (\text{k}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} (\text{l})$ ở nhiệt độ không đổi, có tốc độ $v = k P_{\text{NH}_3}$

Hằng số tốc độ phản ứng được xác định bằng thực nghiệm.

4.1.2.2. Phân loại phản ứng

Trong Động hóa học người ta phân loại các phản ứng, chủ yếu là phản ứng đơn giản, theo phân tử số và theo bậc của phản ứng.

Phân tử số của phản ứng là số phân tử đồng thời tương tác với nhau để tạo thành sản phẩm phản ứng.

Ví dụ trong 2 phản ứng sau :



Phản ứng (4-3) có phân tử số là 1 vì phản ứng xảy ra ở 1 phân tử (hoặc đơn phân tử), nhưng phản ứng (4-4) có phân tử số là 2 vì phản ứng xảy ra chỉ khi có tương tác đồng thời của 2 phân tử.

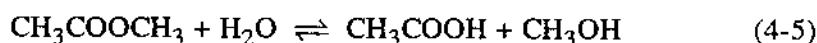
Trong phản ứng đơn giản, phân tử số của phản ứng bằng tổng số phân tử tham gia tương tác.

Bậc phản ứng là số yếu tố nồng độ thực sự quyết định tốc độ phản ứng hóa học.

Theo quan niệm này, phản ứng (4-3) là phản ứng bậc 1, vì $v = kC_{I_2}$. Nhưng phản ứng (4-4) là phản ứng bậc 2, vì $v = k.C_{NO}.C_{O_3}$.

Nhiều phản ứng đơn giản có bậc phản ứng trùng với phân tử số của phản ứng, song, nói chung bậc phản ứng và phân tử số của phản ứng không trùng nhau.

Ví dụ phản ứng thủy phân este :



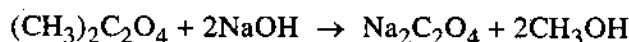
có phân tử số là 2. Bậc của phản ứng cũng là 2, vì $v = k.C_{H_2O}.C_{CH_3COOCH_3}$. Nhưng nếu tiến hành phản ứng (4-5) trong dung dịch rất loãng, nồng độ của nước thay đổi không đáng kể, coi như hằng số ($C_{H_2O} = \text{const}$), thì tốc độ thực tế của phản ứng sẽ là :

$$v = k.C_{H_2O}.C_{CH_3COOCH_3} = k'.C_{CH_3COOCH_3}$$

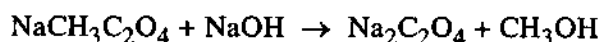
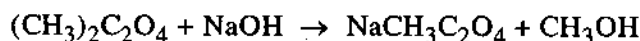
và bậc của phản ứng là 1.

Trong thực tế ít gặp các phản ứng bậc 3 và không có phản ứng bậc cao hơn 3, bởi vì khó có thể thỏa mãn điều kiện cùng một thời điểm và tại một vị trí trong hệ, có va chạm đồng thời của 3 hay 4 phân tử. Ở những trường hợp đó quá trình bao gồm nhiều phản ứng trung gian có bậc thấp hơn, phổ biến là phản ứng bậc 1 hoặc bậc 2.

Ví dụ phản ứng xà phòng hóa :

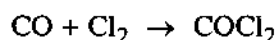


xảy ra theo 2 giai đoạn, mỗi giai đoạn đều là phản ứng bậc 2 :



Những phản ứng gồm nhiều giai đoạn, thì tốc độ giai đoạn chậm nhất quyết định tốc độ phản ứng.

Bậc phản ứng lớn hơn 3 không có, nhưng có phản ứng bậc 0, bậc là số thập phân, bậc là số lẻ... Ví dụ phản ứng :



có tốc độ $v = k_{\text{CO}} \cdot C_{\text{Cl}_2}^{1,5}$, là phản ứng bậc 1 đối với CO, bậc 1,5 đối với Cl₂. Bậc chung của phản ứng là 2,5.

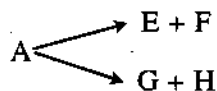
Phản ứng chỉ có 1 giai đoạn hoặc chỉ có 1 quá trình cơ bản gọi là *phản ứng đơn giản*. Phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn gọi là *phản ứng phức tạp*. Các phản ứng thuận nghịch, song song, nối tiếp, liên hợp thuộc loại phản ứng phức tạp.

Phản ứng thuận nghịch là phản ứng đồng thời xảy ra theo 2 chiều ngược nhau trong cùng điều kiện. Chiều từ trái sang phải phản ứng được coi là chiều phản ứng thuận, chiều ngược lại là chiều của phản ứng nghịch.

Ví dụ trong phản ứng : $\text{N}_2 (\text{k}) + 3\text{H}_2 (\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 (\text{k})$. Phản ứng thuận có tốc độ $v_t = k_t \cdot P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3$. Phản ứng nghịch có tốc độ $v_n = k_n P_{\text{NH}_3}^2$.

Đặc điểm của phản ứng thuận nghịch là không thể thực hiện được hoàn toàn, nghĩa là các chất tham gia không thể biến hết thành các sản phẩm.

Phản ứng song song là phản ứng cùng xảy ra theo nhiều hướng. Dạng phản ứng song song như sau :

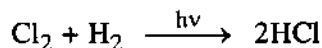


Phản ứng nối tiếp là phản ứng mà sản phẩm của phản ứng này trở thành chất tham gia của phản ứng sau. Dạng phản ứng nối tiếp như sau :

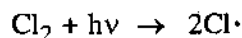


Phản ứng dây chuyền là một trường hợp của phản ứng nối tiếp.

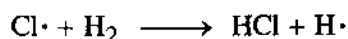
Ví dụ phản ứng tổng hợp hidroclorua :



là phản ứng dây chuyền. Đầu tiên là phản ứng sơ cấp để tạo ra các phần tử hoạt động :



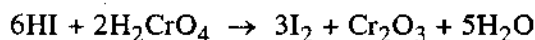
Sau đó là các phản ứng thứ cấp :



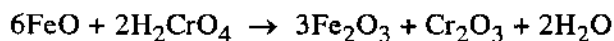
Phản ứng dây chuyền gồm một chuỗi các phản ứng kế tiếp nhau, nên còn gọi phản ứng dây chuyền là phản ứng chuỗi. Số lượng phản ứng thứ cấp hoặc số mắt xích dây chuyền có thể rất lớn. Dây chuyền dứt khi các phân tử hoạt động tương tác với nhau thành phân tử bền hơn, ... Ví dụ như những phản ứng $H\cdot + \cdot H \rightarrow H_2$ và $Cl\cdot + \cdot Cl \rightarrow Cl_2$ xảy ra ở trên thành bình của phản ứng.

Tốc độ của một số phản ứng dây chuyền tăng theo thời gian và trong điều kiện thuận lợi có thể làm cháy hỗn hợp phản ứng và gây nổ.

Phản ứng liên hợp là phản ứng chỉ xảy ra khi có một phản ứng khác cùng xảy ra với nó. Ví dụ phản ứng :



chỉ xảy ra khi đồng thời có phản ứng :



4.1.2.3. Cách tính hằng số tốc độ phản ứng

Để tính hằng số tốc độ phản ứng người ta kết hợp biểu thức (4-1) với biểu thức (4-2) và giải phương trình vừa nhận được. Sau đây là cách tính đối với các phản ứng bậc 1 và bậc 2.

Đối với phản ứng bậc 1

Xét phản ứng dạng : $A \rightarrow B + D$

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad \text{hoặc} \quad -\frac{dC}{dt} = kC \quad (4-6)$$

Biến đổi biểu thức (4-6) thành phương trình :

$$\frac{dC}{C} = -kdt \quad (4-6a)$$

Sau khi lấy tích phân 2 vế phương trình (4-6a) với điều kiện khi $t_1 = 0$ thì nồng độ là C_0 và khi $t_2 = t$ thì nồng độ là C ta có :

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (4-6b)$$

Nếu nồng độ ban đầu của chất tham gia là $C_0 = a$ mol/l, sau khoảng thời gian t nồng độ chất đó mất đi x mol/l, thì nồng độ chất đó còn gọi là $C = a - x$. Thay các giá trị C_0 và C vào phương trình (4-6b) và rút k , ta được :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (4-7)$$

hoặc :

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad (4-8)$$

Các phương trình (4-7) và (4-8) là các phương trình động học của phản ứng bậc 1. Các phương trình đó cho phép xác định hằng số tốc độ phản ứng bằng thực nghiệm.

Nếu gọi τ là chu kỳ bán hủy của chất hoặc thời gian để chất phản ứng mất đi một nửa $\left(x = \frac{a}{2}\right)$ thì phương trình (4-8) có dạng :

$$k = \frac{2,303}{\tau} \lg 2 \quad \text{hoặc} \quad \tau = \frac{2,303}{k} \lg 2$$

Chu kỳ bán hủy của chất tham gia phản ứng bậc 1 không phụ thuộc lượng ban đầu của chất đó. Đó là đặc điểm của phản ứng bậc 1.

Trong thực tế phương trình (4-8) được sử dụng để tính tuổi của khoáng vật và tuổi của Trái Đất.

Đối với phản ứng bậc 2.

Xét phản ứng dạng : $A + B \rightarrow C + D$

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC_A C_B \quad \text{hoặc} \quad \frac{dC}{C_A C_B} = -k dt \quad (4-9)$$

Trường hợp $C_A = C_B = C$ thì :

$$\frac{dC}{C^2} = -k dt$$

Giải phương trình vừa nhận được và tương tự như đối với phản ứng bậc 1, ta có :

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)} \quad (4-10)$$

Phương trình (4-10) cũng phù hợp với phản ứng bậc 2 dạng : $2A \rightarrow C + D$. Chu kỳ bán hủy của chất tham gia phản ứng ấy là :

$$\tau = \frac{1}{ka}$$

Chu kỳ bán hủy của chất tham gia phản ứng bậc 2 phụ thuộc lượng ban đầu của chất đó. Đó là đặc điểm của phản ứng bậc 2.

Trường hợp $C_A \neq C_B$, chẳng hạn nồng độ ban đầu của A là a mol/l và của B là b mol/l, thì giải phương trình (4-9) sẽ được :

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (4-11)$$

hoặc :

$$k = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (4-12)$$

Các phương trình (4-10), (4-11) và (4-12) là các phương trình động học của phản ứng bậc 2. Các phương trình đó cho phép xác định hằng số tốc độ phản ứng bằng thực nghiệm.

Tương tự, chúng ta có thể thiết lập được phương trình động học của phản ứng bậc 3.

4.1.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới tốc độ phản ứng

Kinh nghiệm thấy rằng khi tăng thêm 10°C thì tốc độ phản ứng tăng γ lần, γ từ 2 đến 4.

Nếu tăng thêm $n10^{\circ}\text{C}$ thì tốc độ phản ứng tăng γ^n lần :

$$\frac{k_{t+n10}}{k_t} = \gamma^n$$

ở đây k_t là hằng số tốc độ phản ứng ở nhiệt độ $t^{\circ}\text{C}$, k_{t+n10} là hằng số tốc độ phản ứng ở nhiệt độ $t^{\circ}\text{C} + n10^{\circ}\text{C}$.

Một phản ứng, nếu có $\gamma = 2$, thì khi tăng thêm 100°C tốc độ của nó tăng 2^{10} lần.

Nhưng tính toán lí thuyết cho thấy khi nhiệt độ tăng từ 0°C đến 100°C , số va chạm chỉ tăng :

$$\frac{z_{100}}{z_0} = 1,2 \text{ lần}$$

ở đây z_0 và z_{100} là số va chạm ở 0°C và ở 100°C .

Vậy khi nhiệt độ tăng, tốc độ phản ứng tăng không phải do tăng số va chạm giữa các phân tử phản ứng là yếu tố quyết định.

Đa số phản ứng hóa học có tốc độ tăng khi nhiệt độ tăng. Hiện tượng đó thường được giải thích bằng thuyết va chạm hoạt động. Nội dung thuyết đó như sau :

Không phải mọi va chạm giữa các phân tử đều đưa đến tương tác hóa học. Tương tác hóa học chỉ xảy ra ở những va chạm giữa các phân tử có một năng lượng dư nào đó so với năng lượng trung bình của tất cả các phân tử trong hệ phản ứng. Năng lượng dư đó gọi là năng lượng hoạt động hóa và những phân tử có năng lượng dư đó được gọi là những phân tử hoạt động. Va chạm giữa các phân tử hoạt động là va chạm hoạt động hoặc là va chạm có hiệu quả.

Năm 1889 Arrhenius đã đưa ra thuyết trên, đồng thời dẫn ra một phương trình thực nghiệm về sự phụ thuộc của hằng số tốc độ phản ứng vào nhiệt độ, có dạng như sau :

$$k = k_0 e^{-E_h/RT} \quad (4-13)$$

trong đó : k_0 là hằng số đặc trưng cho mỗi phản ứng (hầu như không phụ thuộc nhiệt độ), R là hằng số khí lí tưởng, T là nhiệt độ (K), E_h là năng lượng hoạt động hóa và k là hằng số tốc độ phản ứng.

Theo tác giả, quan hệ k và k_0 phản ánh mối quan hệ giữa số phân tử hoạt động (N^*) với tổng số phân tử (N) trong hệ :

$$N^* = N \cdot e^{-E/RT}$$

hoặc giữa số va chạm hoạt động (z^*) với số va chạm (z) giữa các phân tử trong phương trình động học của khí :

$$z^* = z e^{-E/RT}$$

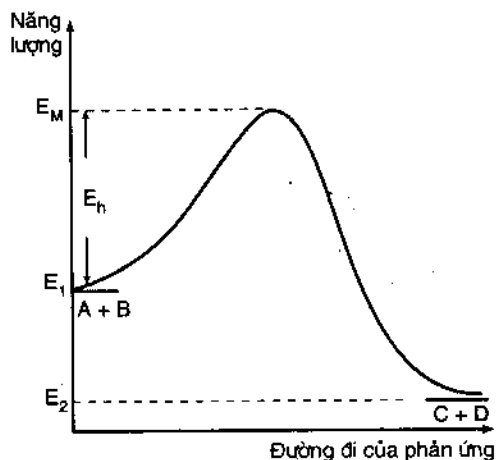
ở đây : $e^{-E/RT}$ là thừa số Boltzmann, T là nhiệt độ (K), R là hằng số khí lí tưởng, E là năng lượng của những phân tử hoạt động mà Arrhenius sử dụng là năng lượng hoạt động hóa trong biểu thức (4-13).

Khái niệm về năng lượng hoạt động hóa mô tả trên hình 4-1.

Giả sử phản ứng : $A + B \rightarrow C + D$

Các chất tham gia có mức năng lượng trung bình E_1 . Các phân tử có mức năng lượng bằng hoặc lớn hơn mức E_M sẽ phản ứng với nhau tạo ra các chất sản phẩm có mức năng lượng trung bình E_2 . Hiệu số $E_1 - E_2$ là hiệu ứng nhiệt của phản ứng. Hiệu số $E_M - E_1 = E_h$ là năng lượng hoạt động hóa của phản ứng. Mức năng lượng E_M gọi là “hàng rào” năng lượng của phản ứng.

Ở nhiệt độ thường, các phân tử phản ứng có mức năng lượng trung bình rất nhỏ, chỉ có rất ít phân tử ở trạng thái hoạt động, nên tốc độ phản ứng rất nhỏ. Khi tăng nhiệt độ thì năng lượng của mọi phân tử trong hệ tăng, nhưng chủ yếu là số phân tử có năng lượng ở mức “hàng rào” năng lượng của phản ứng hoặc số phân tử hoạt động tăng, số va chạm có hiệu quả tăng nhanh, nên tốc độ phản ứng tăng nhanh.



Hình 4.1. Diễn biến năng lượng của phản ứng

Phương trình (4-13) được gọi là phương trình Arrhenius. Theo phương trình đó thì khi tăng nhiệt độ dẫn tới tăng hằng số tốc độ phản ứng. Khi hằng số tốc độ (k) tăng thì tốc độ phản ứng tăng (xem biểu thức (4-2)).

Từ phương trình (4-13), xác định được năng lượng hoạt động hóa (E_h) của phản ứng bằng thực nghiệm. Nếu k_2 và k_1 là các hằng số tốc độ phản ứng ở nhiệt độ tương ứng T_2 và T_1 thì :

$$E_h = 2,303.R \left(\frac{T_1.T_2}{T_2 - T_1} \right) \lg \frac{k_2}{k_1}$$

Năng lượng hoạt động hóa của phản ứng là năng lượng cần cung cấp cho tất cả các phân tử có trong 1 mol chất phản ứng trở thành hoạt động. Thường tính năng lượng hoạt động hóa theo kJ/mol hay kcal/mol.

Ảnh hưởng của năng lượng hoạt động hóa đến tốc độ phản ứng như sau : Năng lượng hoạt động hóa của phản ứng càng lớn, số phân tử ở trạng thái hoạt động càng nhỏ, số va chạm có hiệu quả càng nhỏ nên tốc độ phản ứng càng nhỏ. Ngược lại, nếu năng lượng hoạt động hóa của phản ứng càng nhỏ thì tốc độ phản ứng càng lớn.

Dựa vào năng lượng hoạt động hóa, chúng ta xác định được hướng phản ứng là một chiều hay là thuận nghịch (xem hình 4.1).

Giả sử phản ứng $A + B \rightarrow C + D$ cần năng lượng hoạt động hóa E_h , còn phản ứng nghịch $C + D \rightarrow A + B$ cần năng lượng hoạt động hóa $E'_h = E_M - E_2$, vì các sản phẩm (ở mức năng lượng E_2) muốn trở thành chất ban đầu (ở mức năng lượng E_1) cũng phải vượt qua mức năng lượng E_M . Nếu $E_h \ll E'_h$ thì phản ứng thuận rất dễ xảy ra và coi như phản ứng một chiều. Nếu $E_h \sim E'_h$ thì phản ứng là thuận nghịch.

Đề cập đến sự thay đổi cấu trúc phân tử của chất phản ứng, người ta thêm vào phương trình (4-13) thừa số $e^{\Delta S^*/R}$:

$$k = k_0 (e^{\Delta S^*/R}) e^{-E_h/RT} \quad (4-14)$$

ở đây ΔS^* là entropi hoạt hóa, $\Delta S^* < 0$. Trong các phản ứng đơn giản $\Delta S^* = 0$ và phương trình (4-14) trở về phương trình (4-13).

4.1.4. Ảnh hưởng của xúc tác tới tốc độ phản ứng

4.1.4.1. Khái niệm về xúc tác

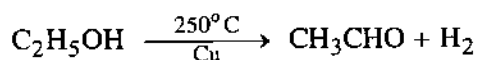
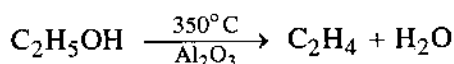
Xúc tác là những chất làm thay đổi tốc độ phản ứng, sau phản ứng chất xúc tác còn lại nguyên vẹn về khối lượng và tính chất hóa học, nhưng tính chất vật lí có thể thay đổi.

Chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng là xúc tác dương nhưng thông thường chỉ gọi là xúc tác. Chất xúc tác làm giảm tốc độ phản ứng thường gọi là chất ức chế hoặc chất kìm hãm.

Một số đặc điểm của xúc tác như sau :

Chất xúc tác chỉ có tác dụng với những phản ứng tự diễn ($\Delta G < 0$). Nếu phản ứng không tự xảy ra ($\Delta G > 0$) thì xúc tác không có tác dụng, vì xúc tác không làm thay đổi bản chất phản ứng. Xúc tác chỉ dùng lượng nhỏ, nhưng cần phải tinh khiết vì xúc tác có tính chọn lọc. Một chất xúc tác cho phản ứng này nhưng có thể không xúc tác cho phản ứng khác.

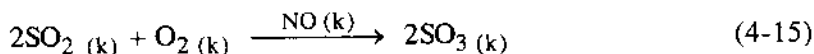
Ví dụ Al_2O_3 và Cu xúc tác cho 2 phản ứng khác nhau của $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:



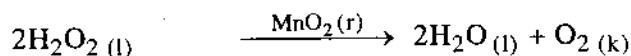
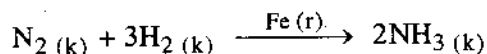
Khi lẫn tạp chất, chất xúc tác có thể mất khả năng xúc tác. Trong trường hợp đó có thể nói rằng chất xúc tác bị ngộ độc, tạp chất đó là chất độc cho xúc tác.

Dựa vào trạng thái tập hợp của chất xúc tác với các chất phản ứng, người ta thường chia xúc tác thành 2 loại : xúc tác đồng thể và xúc tác dị thể.

Nếu chất xúc tác và các chất tham gia phản ứng tạo thành hệ đồng thể thì gọi là xúc tác đồng thể. Nếu chất xúc tác và các chất tham gia phản ứng tạo thành hệ dị thể thì gọi là xúc tác dị thể. Ví dụ trong phản ứng :

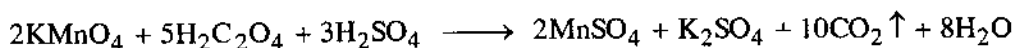


NO thuộc loại xúc tác đồng thể. Nhưng trong các phản ứng :



Fe và MnO_2 thuộc loại xúc tác dị thể.

Phản ứng tự xúc tác là những phản ứng tự tạo ra chất xúc tác cho phản ứng. Loại phản ứng này, lúc đầu xảy ra chậm, sau đó rất nhanh. Ví dụ phản ứng :



là phản ứng tự xúc tác, vì ion Mn^{2+} được tạo thành sẽ xúc tác cho phản ứng. Phản ứng trên xảy ra trong dung dịch nước nên ion Mn^{2+} thuộc loại xúc tác đồng thể.

4.1.4.2. Cơ chế tác dụng của xúc tác

Đối với xúc tác đồng thể

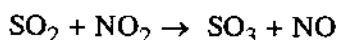
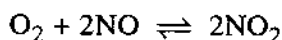
Trong hệ phản ứng xúc tác đồng thể, chất xúc tác tạo với một chất thành hợp chất trung gian. Đó là hợp chất kém bền, nó nhanh chóng tương tác hóa học với chất tham gia còn lại tạo ra sản phẩm phản ứng và hoàn lại chất xúc tác. Những hợp chất trung gian rất không bền, khó có thể tách chúng khỏi hệ phản ứng.



có xúc tác đồng thể X xảy ra như sau :



Phản ứng (4-15) xảy ra theo cơ chế đó :



Trong phản ứng xúc tác đồng thể có thể có các phản ứng tạo phức chất hoạt động AX^* , BAX^* . Nhưng năng lượng hoạt động hóa (E_{h1} , E_{h2}) của những phản ứng đó luôn nhỏ hơn năng lượng hoạt động hóa (E_h) của phản ứng không xúc tác (xem hình 4.2).

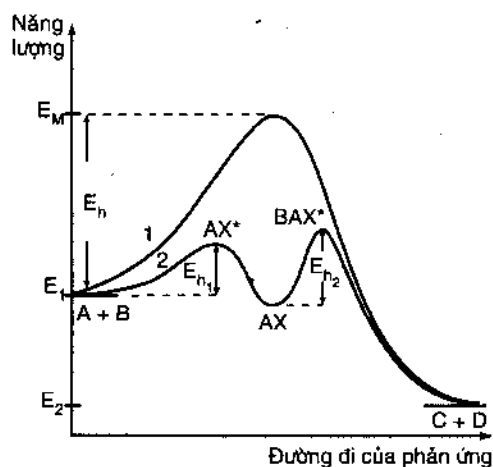
Mặc dù phản ứng xúc tác đồng thể xảy ra nhiều giai đoạn, nhưng mỗi giai đoạn chỉ cần năng lượng hoạt động hóa nhỏ hơn so với năng lượng hoạt động hóa của phản ứng không xúc tác, do đó tốc độ phản ứng tăng.

Đối với xúc tác dị thể

Trong thực tế thường gặp xúc tác dị thể ở dạng chất rắn trong hệ phản ứng khí hoặc lỏng.

Tác dụng của chất xúc tác trong hệ phản ứng xúc tác dị thể là sự hấp phụ của chất xúc tác đối với các chất tham gia phản ứng. Sự hấp phụ đó dẫn tới hiện tượng tăng nồng độ các chất tham gia ở vùng bề mặt chất xúc tác, tạo thuận lợi cho phản ứng về mặt năng lượng, khiến cho tốc độ phản ứng tăng.

Sự hấp phụ có tác dụng quan trọng là dẫn đến sự tạo thành hợp chất bề mặt trung gian giữa chất xúc tác với các chất tham gia phản ứng. Hợp chất bề mặt trung gian rất kém bền,



Hình 4.2. Diễn biến năng lượng của phản ứng không xúc tác (đường 1) và phản ứng xúc tác (đường 2)

có khả năng phản ứng cao hoặc dễ phân hủy thành sản phẩm phản ứng và hoàn lại chất xúc tác. Trong hệ phản ứng xúc tác dị thể, phản ứng tạo hợp chất bề mặt trung gian cần năng lượng hoạt động hóa nhỏ hơn so với năng lượng hoạt động hóa của phản ứng không xúc tác, do đó tốc độ phản ứng tăng.

Bản chất tác dụng của mọi xúc tác là làm giảm năng lượng hoạt động hóa của phản ứng. Khi năng lượng hoạt động hóa của phản ứng giảm thì tốc độ của phản ứng tăng lên, (xem biểu thức 4-13).

Đối với xúc tác men

Trong cơ thể sinh vật nhiều phản ứng hóa học xảy ra thường cần chất xúc tác là men hay còn gọi là enzim.

Men thuộc loại chất protein, khối lượng phân tử trong khoảng từ 10^3 đến 10^6 đv.C. Mỗi phân tử men có một số trung tâm hoạt động, đó là các nhóm $-SH$, $-OH$, $-NH_2$, $>NH$, ... quyết định tính xúc tác của men.

Cấu tạo phân tử men cho phép men có thể xúc tác cho phản ứng theo cơ chế tác dụng của các xúc tác đồng thể và dị thể. Các trung tâm hoạt động ở phân tử men tạo với các chất phản ứng thành những hợp chất trung gian hay hợp chất trung gian bề mặt kém bền, có khả năng phản ứng cao hoặc dễ phân hủy thành các sản phẩm phản ứng. Tác dụng đó của men làm giảm năng lượng hoạt động hóa của phản ứng, do đó làm tăng tốc độ phản ứng.

Xúc tác men có tính đặc hiệu hoặc tính chọn lọc cao, vì khả năng xúc tác của men phụ thuộc vào bản chất các trung tâm hoạt động ở phân tử men. Ví dụ men ureaze xúc tác phản ứng thủy phân urea, nhưng không xúc tác cho sự thủy phân những hợp chất thế của urea.

Xúc tác men có thể làm tăng tốc độ phản ứng hàng triệu lần (hơn hẳn các xúc tác vô cơ) nhưng hoạt động của men phụ thuộc nhiều yếu tố như nhiệt độ, pH môi trường, sự có mặt các chất lạ, ...

Nhiệt độ và pH môi trường ảnh hưởng đến cấu trúc phân tử protein, nên tác động đến khả năng xúc tác của men. Hầu hết men hoạt động chỉ ở nhiệt độ thích hợp trong khoảng 30 đến 50°C và pH xung quanh điểm đẳng điện của men. Ở nhiệt độ cao hơn 50°C, phân tử men dễ bị phân hủy. Ở nhiệt độ quá thấp tốc độ phản ứng của các trung tâm hoạt động giảm, vì thế khả năng xúc tác của men giảm.

Xúc tác men dễ bị ngộ độc bởi một số chất lạ. Ở các trường hợp đó chất độc cho xúc tác men đã tạo hợp chất bền với trung tâm hoạt động của men. Nhưng một số ion kim loại như Ca^{2+} , Zn^{2+} , ... kích thích tính xúc tác của men. Các ion kim loại đó có thể đã xúc tác cho phản ứng giữa phân tử men với các phân tử của chất phản ứng.

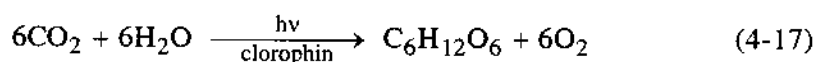
Việc tìm ra các chủng men đặc hiệu cho các quá trình sinh học theo hướng có lợi là mục tiêu quan trọng của nghiên cứu công nghệ sinh học.

4.1.5. Phản ứng quang hóa

4.1.5.1. Khái niệm về phản ứng quang hóa

Trong thực tế nhiều phản ứng hóa học xảy ra đòi hỏi phải có tác dụng của ánh sáng (hoặc bức xạ):

Ví dụ các phản ứng :



là những phản ứng quang hóa. Trong phản ứng (4-16) ánh sáng mặt trời chỉ có tác dụng kích thích phản ứng. Nhưng trong phản ứng (4-17) ánh sáng mặt trời là nguồn năng lượng cho phản ứng tiến hành.

Vậy phản ứng hóa học xảy ra mà năng lượng cần thiết phải cung cấp được đưa vào dưới dạng năng lượng bức xạ gọi là phản ứng quang hóa.

Bức xạ ở đây là ánh sáng nhìn thấy, bức xạ hồng ngoại và bức xạ tử ngoại.

Về thực chất, khi chiếu ánh sáng vào hệ, ta đã cung cấp năng lượng cho hệ. Năng lượng mỗi lượng tử bức xạ hoặc năng lượng một photon tính theo công thức Einstein :

$$\varepsilon = h\nu \quad \text{hoặc} \quad \varepsilon = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Năng lượng bức xạ tỉ lệ nghịch với độ lớn của bước sóng bức xạ.

Trong miền ánh sáng nhìn thấy, các bức xạ đỏ có năng lượng nhỏ nhất, bức xạ tím có năng lượng lớn nhất.

Điều kiện cần thiết cho phản ứng quang hóa : Bức xạ phải có năng lượng đủ lớn và các chất tham gia phản ứng phải hấp thụ được bức xạ. Năng lượng của bức xạ ít nhất phải bằng năng lượng phá vỡ các liên kết (còn gọi là năng lượng phân li) của phân tử tham gia phản ứng, tạo ra được các gốc tự do hoặc nguyên tử hoạt động thì phản ứng quang hóa sẽ xảy ra. Nhưng điều có tính chất quyết định là phân tử chất tham gia phải có cấu tạo sao cho hấp thụ được năng lượng bức xạ.

Quan hệ giữa năng lượng ánh sáng được hấp thụ và lượng chất biến hóa được biểu thị trong định luật đương lượng quang hóa của Einstein (1912) trình bày sau đây.

4.1.5.2. Định luật đương lượng quang hóa

Muốn cho phản ứng xảy ra, mỗi phân tử của chất tham gia phản ứng phải hấp thụ một lượng tử bức xạ.

Dựa vào định luật này, có thể tính được năng lượng cần thiết mà 1 mol chất phản ứng đã hấp thụ là :

$$E = N_0 \varepsilon$$

$$\text{hoặc : } E = N_0 h \frac{c}{\lambda} \quad (4-18)$$

trong đó N_0 là số Avogadro. Thay các giá trị N_0 , h , c vào biểu thức (4-18) ta có :

$$E = \frac{2,859}{\lambda} \text{ (cal/mol)} \quad (4-19)$$

ở đây λ được tính theo cm.

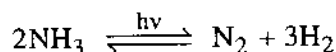
Dựa vào biểu thức (4-19) tính được năng lượng cần phải cung cấp cho 1 mol chất tham gia phản ứng, tính được khối lượng các chất tham gia phản ứng (tỉ lệ thuận với năng lượng bức xạ bị hấp thụ), ...

Để kiểm tra định luật đương lượng quang hóa người ta dùng khái niệm hiệu suất lượng tử (ϕ) với định nghĩa :

$$\phi = \frac{\text{Số phân tử đã tham gia phản ứng}}{\text{Số photon đã bị hấp thụ}}$$

Theo định luật đương lượng quang hóa thì luôn có $\phi = 1$. Nhưng thực tế là nhiều phản ứng quang hóa có $\phi \neq 1$.

Trường hợp $\phi < 1$. Ví dụ phản ứng phân hủy NH_3 :



có $\phi = 0,14$ đến $0,20$. Trường hợp này thường là phản ứng thuận nghịch. Phần lớn sản phẩm của các phản ứng thứ cấp lại tạo nên các chất ban đầu, đó là nguyên nhân làm cho hiệu suất lượng tử thấp.

Trường hợp $\phi > 1$. Ví dụ phản ứng (4-16) có ϕ từ 10^4 đến 10^6 . Trường hợp này thường xảy ra ở phản ứng dây chuyền, trong đó chỉ có phản ứng sơ cấp là phản ứng quang hóa.

4.1.5.3. Các loại phản ứng quang hóa

* *Phản ứng quang hóa xúc tác* : Đó là những phản ứng tự diễn ($\Delta G < 0$). Năng lượng bức xạ đã hấp thụ bởi hệ phản ứng chỉ có tác dụng khơi mào hoặc kích thích hay làm xúc

tác cho phản ứng. Ví dụ trong phản ứng (4-16) năng lượng bức xạ chỉ có tác dụng cho phản ứng $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}^\bullet$, các phản ứng tiếp theo sau không cần năng lượng ánh sáng nữa.

Trong phản ứng quang hóa xúc tác không có tỉ lệ thuận giữa thời gian chiếu sáng cho hệ phản ứng với khối lượng sản phẩm của phản ứng.

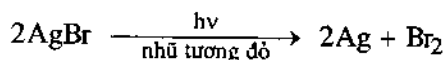
* *Phản ứng quang hóa cưỡng bức* : Đó là những phản ứng hóa học không tự diễn ($\Delta G > 0$). Năng lượng bức xạ đã hấp thụ bởi hệ phản ứng không những để gây phản ứng mà còn được chuyển thành năng lượng dự trữ trong các sản phẩm của phản ứng. Ví dụ phản ứng (4-17) thuộc loại phản ứng quang hóa cưỡng bức. Năng lượng bức xạ được dự trữ trong phân tử $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Khi glucôzơ cháy sẽ giải phóng ra năng lượng đúng bằng năng lượng bức xạ mà phản ứng quang hợp đã nhận vào.

Trong phản ứng quang hóa cưỡng bức có tỉ lệ thuận giữa thời gian chiếu sáng cho hệ phản ứng và khối lượng sản phẩm của phản ứng.

* *Phản ứng cảm quang* : Một số phản ứng quang hóa xảy ra chỉ khi trong hệ phản ứng có chất khác. Chất đó có vai trò giúp cho các chất tham gia phản ứng hấp thụ được năng lượng bức xạ và được gọi là chất tăng nhạy.

Phản ứng quang hóa có chất tăng nhạy gọi là phản ứng cảm quang.

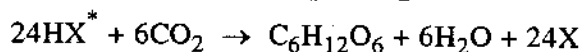
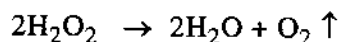
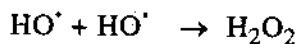
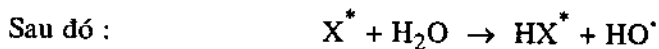
Ví dụ : AgBr bị phân hủy bởi bức xạ đỏ, nhưng phản ứng chỉ xảy ra khi có mặt nhũ tương đỏ :



Bản thân AgBr không hấp thụ được bức xạ đỏ. Nhũ tương đỏ hấp thụ được bức xạ đỏ và sau đó truyền năng lượng cho AgBr . Nhũ tương đỏ là chất tăng nhạy.

Phản ứng cảm quang có giá trị lớn trong thực tế là phản ứng quang hợp (phản ứng 4-17). Trong phản ứng quang hợp, chất tăng nhạy là clorophin (có ở cây xanh).

Kí hiệu clorophin là X, cơ chế phản ứng quang hợp như sau :



Phản ứng quang hợp có tác dụng quyết định đối với sự sống trên Trái Đất. Nó tạo ra gluxit là thức ăn chủ yếu cho người và động vật. Nó có vai trò quan trọng trong việc giảm nồng độ CO_2 và duy trì nồng độ O_2 trong khí quyển.

Khác với các phản ứng hóa học bình thường (không phải phản ứng quang hóa), tốc độ phản ứng quang hóa không phụ thuộc vào nhiệt độ. Tốc độ phản ứng quang hóa chỉ được quyết định bởi xác suất hấp thụ các lượng tử bức xạ mà xác suất đó không phụ thuộc vào nhiệt độ.

§4.2. CÂN BẰNG HÓA HỌC

4.2.1. Khái niệm về cân bằng hóa học

Có thể nói rằng hầu hết các phản ứng hóa học đều là phản ứng thuận nghịch. Ngay cả phản ứng gọi là “một chiều” hoặc hoàn toàn cũng không có nghĩa là phản ứng nghịch không có mà chỉ có nghĩa là tốc độ phản ứng nghịch rất nhỏ so với tốc độ phản ứng thuận mà thôi.

Xét phản ứng thuận nghịch tổng quát :



Tại thời điểm ban đầu, các nồng độ $C_A > 0$ và $C_B > 0$, nhưng các nồng độ $C_C = 0$ và $C_D = 0$, nên tốc độ phản ứng thuận $v_t = k_t C_A^m C_B^n > 0$, còn tốc độ phản ứng nghịch $v_n = k_n C_C^p C_D^q = 0$.

Sau khi phản ứng xảy ra, trong hệ xuất hiện các chất tạo thành, lập tức $v_n > 0$. Theo thời gian, tốc độ phản ứng thuận giảm dần nhưng tốc độ phản ứng nghịch tăng dần và sẽ đến thời điểm mà tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch :

$$v_t = v_n. \quad (4-21)$$

Người ta gọi trạng thái của phản ứng hóa học thuận nghịch, khi tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch là trạng thái cân bằng hóa học.

Khi hệ phản ứng đạt trạng thái cân bằng hóa học, thì nhìn bề ngoài lúc đó tưởng chừng mọi phản ứng trong hệ đã ngừng lại ($\Delta G = 0$), nhưng thực tế vẫn luôn luôn diễn ra các phản ứng thuận và phản ứng nghịch với các tốc độ bằng nhau. Vì vậy người ta nói rằng cân bằng hóa học là một trạng thái cân bằng động. Đó là đặc điểm của cân bằng hóa học.

Nếu trạng thái cân bằng hóa học của hệ phản ứng được duy trì thì nồng độ mỗi chất thành phần của hệ không thay đổi theo thời gian.

4.2.2. Hằng số cân bằng

Xét phản ứng thuận nghịch tổng quát (4-20) khi đạt trạng thái cân bằng thì ta có :

$$k_t C_A^m C_B^n = k_n C_C^p C_D^q$$

hoặc :

$$\frac{k_t}{k_n} = \frac{C_C^p C_D^q}{C_A^m C_B^n}$$

Với một phản ứng hóa học, tại một nhiệt độ xác định, các hằng số tốc độ k_t và k_n là những hằng số, do đó tỉ số $\frac{k_t}{k_n}$ là một hằng số – kí hiệu là K_C . Đồng thời, để biểu thị nồng độ của chất trong hệ phản ứng ở trạng thái cân bằng, chúng ta dùng dấu [] thay cho kí hiệu nồng độ C thì đẳng thức trên có dạng :

$$\frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} = K_C \quad (4-22)$$

Biểu thức (4-22) tương tự biểu thức (2-30) đưa ra bằng phương pháp nhiệt động học. Hằng số K_C được gọi là hằng số cân bằng theo nồng độ.

Vì nồng độ chất khí tỉ lệ với áp suất riêng phần của khí đó trong hỗn hợp khí, nên ta có :

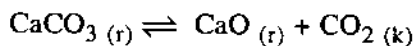
$$\frac{P_C^p P_D^q}{P_A^m P_B^n} = K_P \quad (4-23)$$

Biểu thức (4-23) tương tự biểu thức (2-30), trong đó các kí hiệu P là áp suất riêng phần của khí trong hệ phản ứng giữa các chất khí ở trạng thái cân bằng. Hằng số K_P được gọi là hằng số cân bằng theo áp suất.

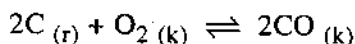
Hằng số cân bằng (K) là đại lượng đặc trưng cho mỗi cân bằng hóa học. Vì các hằng số tốc độ k_t và k_n chỉ phụ thuộc nhiệt độ và bản chất của chất phản ứng nên hằng số cân bằng cũng chỉ phụ thuộc nhiệt độ và bản chất của các chất trong phản ứng.

Tương tự biểu thức (4-2), khi áp dụng các biểu thức (4-22) và (4-23) sẽ vắng mặt về hình thức nồng độ hoặc áp suất hơi của chất rắn đối với hệ dị thể rắn - lỏng hoặc rắn - khí, và sẽ vắng mặt nồng độ hoặc áp suất hơi của chất lỏng đối với hệ dị thể khí - lỏng.

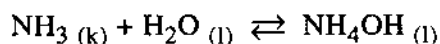
Ví dụ biểu thức tính hằng số cân bằng cho một số phản ứng :



$$K_C = [\text{CO}_2] \quad , \quad K_P = P_{\text{CO}_2}$$



$$K_C = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{O}_2]} \quad , \quad K_P = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{O}_2}}$$



$$K_C = \frac{1}{[\text{NH}_3]} \quad , \quad K_P = \frac{1}{P_{\text{NH}_3}}$$

Quan hệ K_P với K_C như sau :

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n} \quad (4-24)$$

Ở đây : R là hằng số khí lí tưởng, T là nhiệt độ (K) của hệ phản ứng, $\Delta n = (p + q) - (m + n)$ hoặc bằng tổng số phân tử khí (hoặc hơi) của các sản phẩm phản ứng trừ tổng số phân tử khí của các chất tham gia, trong phương trình phản ứng.

Nếu $\Delta n = 0$ thì $K_P = K_C$.

4.2.3. Một số ví dụ tính toán về hằng số cân bằng

Ví dụ 1. Phản ứng : $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$

Ở 410°C các hằng số tốc độ (theo nồng độ) $k_t = 0,0659$ và $k_n = 0,00137$. Hãy tính :

a) Hằng số cân bằng K_C .

b) Nếu ban đầu trộn 1 mol H_2 với 1 mol I_2 trong bình có thể tích 1 lít, thì khi đạt đến cân bằng ở 410°C , nồng độ mỗi chất trong hệ là bao nhiêu ?

Giải :

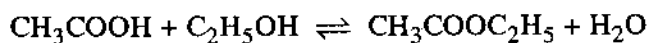
a) Hằng số cân bằng $K_C = \frac{k_t}{k_n} = \frac{0,0659}{0,00137} = 48.$

b) Gọi x là nồng độ HI lúc cân bằng, thì lúc đó nồng độ của I_2 là $1 - \frac{x}{2}$, của H_2 là $1 - \frac{x}{2}$. Theo biểu thức tính K_C ta có :

$$\frac{x^2}{\left(1 - \frac{x}{2}\right)\left(1 - \frac{x}{2}\right)} = 48$$

Giải phương trình trên sẽ được : $[\text{HI}] = 1,552 \text{ mol/l}$, $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,224 \text{ mol/l}$.

Ví dụ 2. Tính hằng số cân bằng của phản ứng (ở 25°C) :



Biết phản ứng có $\Delta H_{298}^\circ = -3,828 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_{298}^\circ = 8,7 \text{ J/mol.K}$.

Giải : Theo chương 2 ta có : $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -RT \ln K_C$ (*)

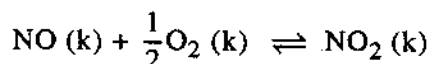
Vậy :

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} = -3828 - (298 \times 8,7) = -6420,6 \text{ J/mol}$$

$$\text{và } \lg K_C = -\frac{\Delta G^{\circ}}{2,303RT} \rightarrow \lg K_C = \frac{6420,6}{2,303 \times 8,314 \times 298} = 1,126$$

Suy ra : $K_C = 13,35$.

Ví dụ 3. Tính hằng số cân bằng K_P ở 325°C của phản ứng tạo NO_2 sau đây :



biết phản ứng có $\Delta H^{\circ} = -56,484 \text{ kJ}$ và $K_P = 1,3 \cdot 10^6$ ở 25°C .

Giải : Sử dụng biểu thức (*) ở ví dụ 2. Nếu coi ΔH° và ΔS° thay đổi theo nhiệt độ không đáng kể thì :

$$\ln K = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$$

Do đó gọi K_1 và K_2 là hằng số cân bằng ở các nhiệt độ T_1 và T_2 ta có :

$$\left. \begin{aligned} \ln K_1 &= -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT_1} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \\ \ln K_2 &= -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT_2} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \end{aligned} \right\} \ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Đưa các giá trị K_P , ΔH° và nhiệt độ vào hệ thức trên thì :

$$\ln \frac{K_{325}}{K_{25}} = -\frac{56,484}{8,314} \left(\frac{1}{598} - \frac{1}{298} \right) \rightarrow \lg K_{325} = 1,147$$

Suy ra : $K_{325} = 1$.

4.2.4. Sự chuyển dịch cân bằng và nguyên lí chuyển dịch cân bằng

Xét một hệ phản ứng đang ở trạng thái cân bằng chịu một trong các yếu tố tác động như nhiệt độ, nồng độ, ...

Nếu tác động bên ngoài làm cho tốc độ phản ứng thuận tăng hơn tốc độ phản ứng nghịch, thì ta nói rằng cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận. Ngược lại nếu tác động bên ngoài làm cho tốc độ phản ứng nghịch tăng nhanh hơn tốc độ phản ứng thuận thì cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch. Cuối cùng nếu tác động bên ngoài làm cho tốc độ phản

ứng thuận và tốc độ phản ứng nghịch cùng tăng hoặc giảm như nhau, thì cân bằng không chuyển dịch.

Sau khi cân bằng chuyển dịch, một trạng thái cân bằng mới được thiết lập. Vậy :

Quá trình chuyển hệ phản ứng từ trạng thái cân bằng hóa học này đến trạng thái cân bằng hóa học khác ứng với nồng độ mới của các chất thành phần gọi là sự chuyển dịch cân bằng.

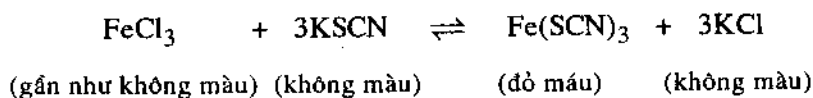
Sự chuyển dịch cân bằng tuân theo nguyên lí Le Chatelier.

Một hệ đang ở trạng thái cân bằng nếu chịu một tác động bên ngoài như sự thay đổi nồng độ, nhiệt độ, ... thì cân bằng chuyển dịch theo chiều làm giảm tác động đó.

Một cân bằng hóa học thường chịu sự tác động của một số yếu tố như nồng độ, nhiệt độ, áp suất (nếu có chất khí phản ứng).

4.2.4.1. Ảnh hưởng của nồng độ tới cân bằng hóa học

Xét phản ứng :



đang ở trạng thái cân bằng. Nếu ta tăng nồng độ hoặc FeCl_3 hoặc KSCN thì tốc độ phản ứng thuận (v_t) tăng, vì $v_t = k_t C_{\text{FeCl}_3} \cdot C_{\text{KSCN}}^3$. Sự tăng v_t dẫn đến hình thành nhiều phân tử Fe(SCN)_3 và KCl hơn so với ban đầu, màu đỏ của dung dịch đậm lên. Sau đó tốc độ phản ứng nghịch cũng tăng và phản ứng đạt trạng thái cân bằng mới. Ở trạng thái cân bằng mới nồng độ các chất tạo thành nhiều hơn ban đầu. Như thế có nghĩa là cân bằng đã chuyển dịch theo chiều thuận để làm giảm tác động tăng nồng độ FeCl_3 hoặc KSCN .

Nhưng nếu tăng nồng độ KCl cho hệ phản ứng thì tốc độ phản ứng nghịch tăng khiến cho màu đỏ của hệ phản ứng nhạt đi. Sau đó tốc độ phản ứng thuận cũng tăng và phản ứng sẽ ở vào trạng thái cân bằng mới với nồng độ chất tạo thành bị giảm so với ban đầu. Như thế có nghĩa là cân bằng đã chuyển dịch theo chiều nghịch, đó là chiều chống lại tác động tăng nồng độ KCl .

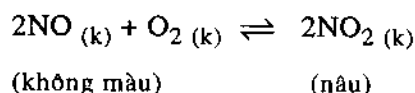
Vậy, khi một hệ phản ứng đang ở trạng thái cân bằng, nếu tăng nồng độ của một chất nào đó thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều làm giảm sự tăng đó, và ngược lại.

4.2.4.2. Ảnh hưởng của áp suất tới cân bằng hóa học

Ảnh hưởng của áp suất tới cân bằng hóa học thể hiện ở các phản ứng thuận nghịch có mặt chất khí. Thực chất sự tăng áp suất là sự tăng nồng độ các chất khí có trong hệ và ngược lại. Khi tăng hoặc giảm áp suất của hệ thì nồng độ các khí tham gia và tạo thành

tăng hoặc giảm theo số lần bằng nhau. Nhưng phản ứng có bậc lớn hơn sẽ tăng hoặc giảm nhanh hơn. Kết quả là tốc độ phản ứng thuận và tốc độ phản ứng nghịch sẽ thay đổi.

Ví dụ xét phản ứng :



đang ở trạng thái cân bằng.

Nếu tăng áp suất của hệ lên 2 lần thì nồng độ các khí đều tăng 2 lần. Giả sử lúc ban đầu hệ đang ở trạng thái cân bằng ứng với nồng độ các chất $[\text{NO}] = a$; $[\text{O}_2] = b$; $[\text{NO}_2] = c$ (mol/l) thì

$$v_t = k_t[\text{NO}]^2[\text{O}_2] = v_n = k_n[\text{NO}_2]^2$$

hay : $k_t \cdot a^2 b = k_n c^2$

Khi tăng áp suất của hệ lên 2 lần thì nồng độ các chất trong hệ tăng 2 lần, nghĩa là nồng độ của NO là 2a, của O₂ là 2b và của NO₂ là 2c. Do đó :

$$v'_t = k_t (2a)^2 (2b) = 8k_t a^2 b = 8v_t$$

$$v'_n = k_n (2c)^2 = 4k_n c^2 = 4v_n$$

Kết quả là tốc độ phản ứng thuận tăng nhanh hơn tốc độ phản ứng nghịch, nên cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận.

Ngược lại nếu giảm áp suất của hệ 2 lần, thì tính toán tương tự như trên ta có :

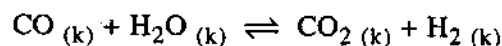
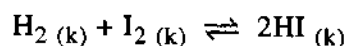
$$v'_t = \frac{1}{8} k_t a^2 b = \frac{1}{8} v_t$$

$$v'_n = \frac{1}{4} k_n c^2 = \frac{1}{4} v_n$$

Kết quả là tốc độ phản ứng nghịch lớn hơn tốc độ phản ứng thuận nên cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch.

Vậy, một hệ phản ứng của các chất khí đang ở trạng thái cân bằng, nếu tăng áp suất chung của hệ thì cân bằng sẽ chuyển dịch về phía làm giảm áp suất của hệ và ngược lại.

Nhưng trong các phản ứng sau :

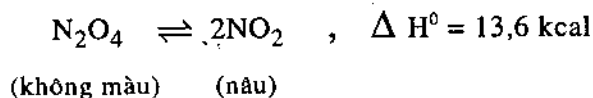


sự thay đổi áp suất của hệ không làm cân bằng chuyển dịch vì khi đó tốc độ phản ứng thuận và tốc độ phản ứng nghịch đều biến đổi giống nhau.

4.2.4.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới cân bằng hóa học

Khi tăng nhiệt độ của hệ, là ta đã cung cấp năng lượng cho hệ phản ứng, tốc độ phản ứng thu nhiệt được tăng cường. Khi đó tốc độ phản ứng thu nhiệt tăng hơn tốc độ phản ứng tỏa nhiệt. Kết quả là cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều thu nhiệt.

Ví dụ xét phản ứng :



ở trạng thái cân bằng. Nếu tăng nhiệt độ của hệ thì cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận, hệ phản ứng có màu nâu đậm hơn. Ngược lại, nếu giảm nhiệt độ của hệ thì cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch, hệ có màu nhạt hơn so với ban đầu.

Vậy khi một hệ phản ứng đang ở trạng thái cân bằng, nếu tăng nhiệt độ của hệ thì cân bằng chuyển dịch theo chiều phản ứng thu nhiệt, và ngược lại.

Chất xúc tác không gây ra sự chuyển dịch cân bằng, vì chất xúc tác có tác dụng tăng như nhau cho tốc độ cả các phản ứng thuận và nghịch trong phản ứng thuận nghịch. Vậy chất xúc tác không làm thay đổi hằng số cân bằng và nồng độ cân bằng của mỗi chất trong hệ phản ứng, mà chỉ làm cho phản ứng nhanh chóng đạt đến trạng thái cân bằng.

Nguyên lí Le Chatelier có ý nghĩa rất lớn đối với hóa học. Nó cho phép tìm các điều kiện tối ưu cho một phản ứng hóa học để trong công nghiệp người ta tận dụng được tối đa nguyên liệu và nâng cao hiệu suất của phản ứng.

Ví dụ như trong phản ứng $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, muốn chuyển hóa tốt khí CO người ta cho dư hơi H_2O , trong quá trình nung vôi $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$, muốn nâng cao hiệu suất tạo thành CaO người ta hút khí CO_2 do phản ứng sinh ra (hoặc tiến hành phản ứng trong hệ mở), ...

Cần chú ý rằng nguyên lí Le Chatelier còn có thể áp dụng cho những quá trình cân bằng khác không liên quan với những biến đổi hóa học như những quá trình nóng chảy, sôi, ...

Chương 5

DUNG DỊCH

§5.1. DUNG DỊCH CHẤT TAN KHÔNG ĐIỆN LI

5.1.1. Các khái niệm cơ bản về dung dịch

5.1.1.1. Quá trình hòa tan một chất – sự tạo thành dung dịch

Một chất (dù là khí, lỏng hay rắn) khi phân bố vào một chất khác, ta được một hệ phân tán. Trường hợp môi trường là lỏng, ta được hệ phân tán lỏng (lyosol).

Các chất phân tán tồn tại dưới dạng các phân tử có kích thước khác nhau. Dựa theo kích thước hạt có thể phân chia các hệ phân tán làm 3 loại.

Hệ phân tán thô là những hệ trong đó các hạt phân tán có kích thước (đường kính) lớn hơn 10^{-4} cm. Thuộc loại này như nước phù sa, cát, bụi, chúng là các hệ dị thể.

Hệ phân tán dị thể là những hệ trong đó chất phân tán tồn tại dưới dạng các hạt có khối lượng tương đối lớn, có bề mặt phân chia giữa hạt phân tán và môi trường. Trong loại này kích thước các hạt phân tán từ 10^{-7} cm ÷ 10^{-4} cm. Khói, sương mù, dịch đất là các hệ vi dị thể này.

Hệ phân tán thường là các hệ phân tán đồng thể trong đó các hạt có kích thước nhỏ hơn 10^{-7} cm. Thường các hạt tồn tại dưới dạng các phân tử (dung dịch phân tử) hoặc dưới dạng ion (dung dịch điện li). Trong chương này chỉ đề cập đến các hệ dung dịch phân tử và dung dịch điện li là các dung dịch lỏng.

5.1.1.2. Hiệu ứng nhiệt của quá trình hòa tan. Nhiệt hòa tan của một chất

Hòa tan một chất rắn vào chất lỏng là một quá trình phức tạp hơn nhiều so với quá trình hòa tan chất lỏng và chất khí. Quá trình này gồm 3 giai đoạn.

Giai đoạn 1 : Các phân tử dung môi tương tác với các phân tử chất tan. Nếu lực hút này mạnh hơn lực liên kết của các phân tử chất tan, phân tử chất tan sẽ tách khỏi bề mặt chất rắn. Người ta gọi quá trình này là quá trình phá vỡ mạng tinh thể của chất rắn. Giai đoạn này thường tiêu tốn một năng lượng $\Delta H_{m,1} > 0$

Giai đoạn 2 : Các phân tử chất tan tương tác với các phân tử dung môi gọi là quá trình solvat hóa. Quá trình này thường giải phóng năng lượng $\Delta H_{sol} < 0$. Sản phẩm của sự

solvat hóa là các solvat, nhiều khi rất bền, có thể tách ra khỏi dung dịch. Khi dung môi là nước, sự solvat hóa có tên là sự hydrat hóa và các solvat được gọi là các hidrat (các phân tử ngậm nước). Ví dụ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$... còn khi dung môi là ancol thì gọi là ancolvat và sản phẩm của ancolvat gọi là các ancolvat.

Giai đoạn 3 : Các phân tử solvat hay hidrat khuếch tán vào dung dịch. Quá trình này thường tiêu tốn một năng lượng $\Delta H_{kt} > 0$.

Năng lượng chung của quá trình hòa tan là :

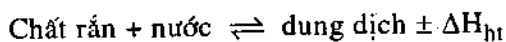
$$\Delta H_{ht} = \Delta H_{ml} + \Delta H_{sol} + \Delta H_{kt}$$

nhưng ΔH_{kt} thường nhỏ nên

$$\Delta H_{ht} = \Delta H_{ml} + \Delta H_{sol}$$

Nếu $\Delta H_{ht} < 0$ thì quá trình hòa tan là phát nhiệt, nếu $\Delta H_{ht} > 0$ thì quá trình hòa tan là thu nhiệt. Điều đó tùy thuộc quan hệ giữa các ΔH_{ml} , ΔH_{sol} Thường quá trình hòa tan phát nhiệt ($\Delta H_{ht} < 0$) khi quá trình solvat hóa chiếm ưu thế. Chẳng hạn sự hòa tan của các bazơ hoặc axit như NaOH, KOH, CaO, H_2SO_4 ... trong nước. Sự hòa tan thu nhiệt ($\Delta H_{ht} > 0$) khi quá trình phá vỡ mạng tinh thể là chủ yếu, chẳng hạn sự hòa tan NH_4Cl , NH_4NO_3 ... trong nước, nên khi hòa tan chúng thường phải đun nóng.

Quá trình hòa tan của chất rắn trong nước cũng là một quá trình thuận nghịch nên nó sẽ đạt đến trạng thái cân bằng và dung dịch sẽ đạt trạng thái bão hòa.



Vậy nhiệt hòa tan của một chất là nhiệt lượng tỏa ra hay thu vào khi hoà tan một mol chất đó trong nước.

5.1.1.3. Độ tan của chất rắn. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan

5.1.1.3.1. Độ tan

Có một số chất hòa tan vô hạn vào nhau nhưng đa số trường hợp, các chất hòa tan hạn chế vào nhau.

Ở nhiệt độ xác định, lượng chất tối đa của chất tan có thể hòa tan vào một đơn vị khối lượng hoặc thể tích dung dịch hoặc dung môi gọi là độ tan của chất đó.

Khi dung dịch không còn khả năng hòa tan thêm chất tan, dung dịch được gọi là dung dịch *bão hòa*. Nồng độ của dung dịch bão hòa bằng chính độ tan của chất tan.

Khi dung dịch có nồng độ nhỏ hơn độ tan ở cùng nhiệt độ thì dung dịch đó *chưa bão hòa*, có thể hòa tan thêm chất tan.

Khi một dung dịch có nồng độ lớn hơn độ tan ở cùng nhiệt độ thì dung dịch đó là dung dịch *quá bão hòa*.

Thông thường người ta biểu thị độ tan của các chất bằng số gam/l ; số mol/l hoặc số ml/ml, số l/l (cho chất khí) và kí hiệu độ tan là S thì từ S_{bh} có thể suy ra C_{bh} .

5.1.1.3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan

Độ tan của các chất phụ thuộc vào các yếu tố sau :

- *Bản chất của chất tan và bản chất của dung môi.* Cùng một chất tan có thể tan nhiều hay ít khác nhau trong những dung môi khác nhau, đồng thời những chất tan khác nhau cũng có thể tan không giống nhau ngay trong cùng một dung môi, thường thì hợp chất phân cực hoặc ion tan nhiều trong dung môi phân cực, chất không phân cực tan nhiều trong dung môi không phân cực.

- *Nhiệt độ.* Độ tan tăng khi nhiệt độ tăng nếu sự hòa tan là thu nhiệt, ví dụ NH_4Cl , NH_4NO_3 ,... và nhiều muối khác tan nhiều khi đun nóng. Ngược lại, độ tan của một chất sẽ giảm đi khi nhiệt độ tăng nếu quá trình hòa tan của chất đó phát nhiệt, chẳng hạn sự hòa tan của các chất $NaOH$, KOH , CaO , $CaCl_2$, ...

Sự hòa tan của các chất trong dung dịch nhiều cấu tử còn phụ thuộc nhiều yếu tố khác như độ pH, độ nhớt của dung môi, lực ion trong dung dịch.

Riêng độ tan của chất khí luôn luôn giảm khi nhiệt độ tăng vì quá trình hòa tan của chất khí là quá trình phát nhiệt.

Độ tan của chất khí còn tỉ lệ với áp suất riêng phần (P_i) của khí đó (định luật Henry).

$$S = K.P_i$$

trong đó K là hằng số, P_i là áp suất riêng phần của chất khí i.

5.1.1.4. Nồng độ dung dịch

Cùng với các yếu tố chất nguyên chất, nhiệt độ, áp suất, thể tích (T, P, V) của dung dịch còn phải kể đến thành phần của dung dịch, đó là một biến số quan trọng đặc trưng cho dung dịch. Thành phần dung dịch được biểu thị bởi nồng độ các cấu tử trong dung dịch. Nồng độ là đại lượng đặc trưng cho thành phần, cho tỉ lệ khối lượng của cấu tử trong dung dịch. Sau đây là một số cách biểu thị nồng độ dung dịch.

5.1.1.4.1. Nồng độ phần trăm

Nồng độ phần trăm theo khối lượng là nồng độ biểu thị bằng số gam chất tan trong 100 gam dung dịch.

Ví dụ : dung dịch đường saccarozơ 5% nghĩa là trong 100g dung dịch này có chứa 5 gam saccarozơ và 95g nước.

Dung dịch H_2SO_4 98% nghĩa là trong 100g dung dịch này chứa 98g H_2SO_4 nguyên chất.

Nồng độ phần trăm theo khối lượng được dùng phổ biến cho trường hợp chất tan là chất rắn, khí hay chất lỏng.

Nồng độ phần trăm theo thể tích biểu thị bằng số mililit (ml) chất tan trong 100 ml dung dịch.

Ví dụ : dung dịch ancol etylic 20% nghĩa là trong 100 ml dung dịch này có 20 ml ancol etylic và 80 ml nước.

Dung dịch n-heptan 15% trong benzen là dung dịch mà trong 100 ml dung dịch này có 15 ml n-heptan và 85 ml benzen.

Nồng độ % theo thể tích ít phổ biến và thường chỉ dùng cho trường hợp chất tan là chất lỏng hay chất khí.

5.1.1.4.2. Nồng độ mol/l

Nồng độ mol/l là nồng độ biểu thị bằng số mol chất tan trong 1 lít dung dịch. Kí hiệu là M.

Ví dụ : dung dịch HCl 1M là dung dịch có 1 mol HCl nguyên chất trong 1 lít dung dịch, tức là 1 lít dung dịch này có chứa 36,5g HCl nguyên chất.

Dung dịch CuSO_4 0,5M tức là trong 1 lít dung dịch này có chứa 0,5 mol CuSO_4 hay $0,5 \times 160\text{g} = 80\text{g}$ CuSO_4 .

Nồng độ mol/l dùng rất phổ biến.

5.1.1.4.3. Nồng độ molan

Nồng độ molan là nồng độ biểu thị bằng số mol chất tan trong 1000g dung môi. Thường kí hiệu là M/1000.

Ví dụ : dung dịch Na_2SO_4 0,2 molan nghĩa là trong 1000g nước hòa tan 0,2 mol Na_2SO_4 hay $0,2 \times 142\text{g}$ Na_2SO_4 nguyên chất.

5.1.1.4.4. Nồng độ đương lượng gam

Nồng độ đương lượng gam là nồng độ biểu thị bằng số đương lượng gam chất tan trong 1 lít dung dịch. Nồng độ đương lượng gam chất tan còn gọi là độ nguyên chuẩn nên kí hiệu là N.

Ví dụ : dung dịch HCl 1N là dung dịch trong đó 1 lít dung dịch có chứa 1 đương lượng gam hay $1 \times 36,5\text{g}$ HCl.

Dung dịch H_2SO_4 0,2N là dung dịch mà trong 1 lít dung dịch này có chứa 0,2 đương lượng gam hay $0,2 \cdot \frac{98}{2} = 9,8 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4$.

5.1.1.4.5. Nồng độ phân mol

Nồng độ phân mol là nồng độ biểu thị bởi phân số mol n_i chất đó trong tổng số mol của các cấu tử ($\sum n_i$) có trong hệ

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (5-1)$$

Nếu dung dịch có số mol là n_A , dung môi B có số mol là n_B thì nồng độ phân mol của A :

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

tương tự, của chất B là :

$$N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

như vậy ta có :

$$N_A + N_B = \frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1$$

Trong hệ có i cấu tử thì tổng phân mol của các cấu tử cũng bằng 1.

$$N_1 + N_2 + \dots + N_i = \frac{n_1}{\sum n_i} + \frac{n_2}{\sum n_i} + \dots + \frac{n_i}{\sum n_i} = 1$$

5.1.1.4.6. Sự chuyển hóa giữa các loại nồng độ

Nồng độ tỉ lệ nghịch với thể tích, nếu thể tích tăng thì nồng độ giảm và ngược lại. Khi dung dịch có nồng độ C mol/l nghĩa là 1 lít dung dịch này chứa C mol chất tan, như vậy 1 mol sẽ chứa trong thể tích V lít và ta có : $VC = 1$.

$$\text{hay } \boxed{C = \frac{1}{V}}$$

Nếu V lít dung dịch có chứa n_i mol chất i thì nồng độ mol/l của cấu tử i trong dung dịch ấy là :

$$C_i = \frac{n_i}{V}$$

Từ nồng độ đương lượng gam có thể rút ra những biểu thức có ý nghĩa hơn. Giả sử, cùng một lượng chất tan, nếu pha thành thể tích V_1 , nồng độ đương lượng gam của dung dịch

là N_1 . Khi pha thành thể tích V_2 (lít hoặc mililít) thì nồng độ đương lượng gam tương ứng là N_2 . Vì số đương lượng gam (hay số mili đương lượng gam) chất tan là không đổi nên ta có :

$$V_1 N_1 = V_2 N_2 \quad (5-2)$$

Biểu thức (5-2) cho phép tính toán pha loãng các dung dịch theo ý muốn đồng thời còn áp dụng để xác định nồng độ hay thể tích của chất phản ứng dưới dạng dung dịch. Nếu hai chất A và B tác dụng với nhau dưới dạng hai dung dịch. Thể tích dung dịch chất A đã phản ứng là V_A với nồng độ đương lượng gam là N_A , thể tích dung dịch chất B đã phản ứng là V_B , nồng độ đương lượng gam là N_B ta có biểu thức

$$V_A N_A = V_B N_B$$

Bây giờ ta xét quan hệ giữa nồng độ mol/l với nồng độ % theo khối lượng. Giả sử dung dịch có nồng độ a% theo khối lượng, có khối lượng riêng là d (g/cm^3), lập công thức tính nồng độ mol/l của dung dịch.

Khối lượng của 1 lít dung dịch là 1000d. Khối lượng của chất tan có trong 1 lít dung dịch bằng :

$$1000d \cdot \frac{a}{100} = 10 \cdot d \cdot a \text{ (gam)}$$

Gọi khối lượng mol phân tử của chất tan là M thì nồng độ mol/l của dung dịch là :

$$C_M = \frac{10 \cdot d \cdot a}{M} \quad (5-3)$$

Nếu gọi đương lượng gam của chất tan là D, một cách tương tự, ta có thể tính được nồng độ đương lượng gam của dung dịch là :

$$C_N = \frac{10 \cdot d \cdot a}{D} \quad (5-4)$$

Còn từ nồng độ mol/l (C_M) và đương lượng gam (C_N) chúng ta có

$$C_N = n C_M$$

hay
$$C_M = \frac{C_N}{n}$$

trong đó n là số đương lượng gam trong một mol chất.

Ví dụ : Tính nồng độ đương lượng gam C_N của dung dịch H_2SO_4 0,1M.

$$C_{N_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = n C_{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

$$C_N = 2 C_M$$

hoặc

$$C_M = \frac{C_N}{n} = 0,1 \Rightarrow C_N = 2.0,1 = 0,2 \text{ (N)}.$$

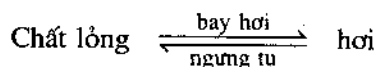
5.1.2. Cân bằng lỏng - hơi

5.1.2.1. Áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất

Trên bề mặt một chất lỏng đựng trong bình kín luôn luôn xảy ra quá trình bay hơi, các phân tử chất lỏng bứt ra khỏi bề mặt chất lỏng chuyển thành trạng thái hơi. Các phân tử hơi gây ra áp suất trên bề mặt chất lỏng gọi là áp suất hơi của chất lỏng.

Các phân tử hơi chuyển động hỗn loạn, chúng có thể va chạm lên bề mặt chất lỏng và trở thành trạng thái lỏng, đó là quá trình ngưng tụ.

Như vậy, trên bề mặt mỗi chất lỏng nguyên chất luôn luôn tồn tại hai quá trình ngược chiều nhau : bay hơi và ngưng tụ. Khi trong một đơn vị thời gian, số phân tử từ trạng thái lỏng chuyển thành hơi bằng số phân tử hơi đi vào chất lỏng, quá trình đạt cân bằng :



Trong trường hợp này lượng hơi không đổi nên áp suất hơi hoàn toàn xác định gọi là áp suất hơi bão hòa của chất lỏng (P_0). Áp suất hơi bão hòa của chất lỏng P_0 tỉ lệ thuận với mật độ hơi n_0 và động năng trung bình của các phân tử hơi ω

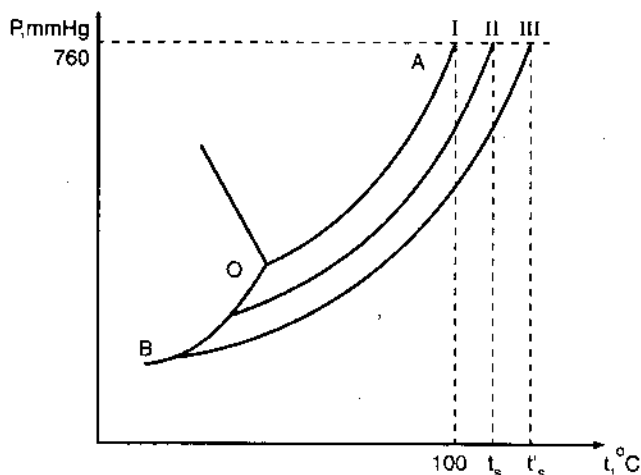
$$P_0 = \frac{2}{3} n_0 \omega \quad (5-5)$$

Mỗi chất lỏng nguyên chất có áp suất hơi bão hòa xác định ở một nhiệt độ xác định nghĩa là P_0 sẽ biến đổi theo sự biến đổi của nhiệt độ. Hình (5-1) biểu thị đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của P_0 vào T của nước nguyên chất ở 273K (tức là 0°C).

Áp suất hơi bão hòa của hơi nước trên mặt nước lỏng bằng 4,6 mmHg. Áp suất hơi bão hòa tăng khi nhiệt độ tăng (hình 5.1).

5.1.2.2. Áp suất hơi bão hòa của dung dịch

Trong dung dịch chất tan không điện li, không bay hơi, chỉ có dung môi bay hơi. Hơi dung môi gây ra áp suất hơi trên bề mặt dung dịch. Khi



Hình 5.1. Sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa của dung dịch theo nhiệt độ

quá trình bay hơi đạt cân bằng, áp suất hơi đó là áp suất hơi bão hòa của dung môi trên dung dịch gọi tắt là áp suất hơi bão hòa của dung dịch.

Vì khi hòa tan vào dung dịch, các phân tử chất tan thường bị solvat hóa, các phân tử solvat này làm giảm khả năng hoạt động tự do của các phân tử dung môi nên dung môi trong dung dịch khó bay hơi hơn các phân tử dung môi trong dung môi nguyên chất. Mặt khác một phần khá lớn bề mặt dung dịch bị chiếm bởi các phân tử solvat không bay hơi làm cho số phân tử dung môi bay hơi từ dung dịch trong cùng đơn vị thời gian và cùng đơn vị diện tích nhỏ hơn nhiều so với từ dung môi nguyên chất. Kết quả là ở cùng nhiệt độ, lượng hơi trên bề mặt dung dịch nhỏ hơn trên bề mặt dung môi nguyên chất, do đó áp suất hơi bão hòa trên dung dịch luôn luôn nhỏ hơn áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất ở cùng nhiệt độ, nghĩa là $P < P_0$.

Đại lượng $\Delta P = P_0 - P$ gọi là độ giảm tuyệt đối áp suất hơi bão hòa của dung dịch so với dung môi nguyên chất.

Đại lượng $\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{P_0 - P}{P_0}$ gọi là độ giảm tương đối áp suất hơi bão hòa của dung dịch so với dung môi nguyên chất.

Khi dung dịch càng đậm đặc thì nồng độ dung môi càng thấp, lượng hơi càng nhỏ nên áp suất hơi bão hòa trên dung dịch càng nhỏ. Ngược lại, khi dung dịch càng loãng, nồng độ dung môi càng cao, bay hơi càng nhiều nên áp suất càng cao. Người ta xác định rằng áp suất hơi bão hòa của dung dịch tỉ lệ với nồng độ phần mol của dung môi :

$$P = K \cdot N_B \quad (5-6)$$

K là hằng số, phụ thuộc vào bản chất của dung môi.

Khi $N_B = 1$ tức là dung môi nguyên chất thì $P = P_0$. Khi đó ta có

$$K = P_0$$

Vậy $P = P_0 N_B$

Như vậy $\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{P_0 - P_0 N_B}{P_0} = 1 - N_B$

Vì dung dịch chỉ có 2 cấu tử A và B nên $1 - N_B = N_A$, ta có :

$$\frac{\Delta P}{P_0} = N_A \quad (5-7)$$

Đó chính là biểu thức của định luật Raoult I (1886). Định luật phát biểu như sau :

Độ giảm tương đối áp suất hơi bão hòa của dung dịch (chất tan không điện li, không bay hơi) so với dung môi nguyên chất tỉ lệ thuận với nồng độ phần mol của chất tan trong dung dịch.

5.1.2.3. Áp suất hơi của dung dịch chất tan bay hơi

Ở trên đã đề cập đến áp suất hơi bão hòa của dung dịch với chất tan không điện li, không bay hơi. Tuy nhiên, có nhiều dung dịch trong đó chất tan cũng không điện li nhưng lại dễ bay hơi thậm chí còn dễ bay hơi hơn dung môi như dung dịch rượu etylic trong nước. Với các dung dịch này, áp suất hơi bão hòa không giống các dung dịch chất tan không điện li, không bay hơi.

Trong dung dịch các chất lỏng dễ bay hơi hòa tan vào nhau như rượu, các tinh dầu trong nước, axeton trong benzen. Vì cùng với dung môi, các chất tan cũng bay hơi nên trong áp suất hơi bão hòa có 2 thành phần : áp suất hơi bão hòa của dung môi và áp suất hơi bão hòa của chất tan. Vì vậy áp suất hơi bão hòa của các dung dịch này lớn hơn áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất nên chúng sôi ở nhiệt độ thấp hơn dung môi nguyên chất.

Giả sử hai chất lỏng A và B hòa tan lẫn vào nhau, giữa chúng không có tương tác hóa học, cũng không có hiện tượng tự hợp phân tử. Ở trạng thái nguyên chất áp suất hơi bão hòa của chất A là P_A^0 , của chất B là P_B^0 .

Khi trộn lẫn vào nhau thành dung dịch, cả hai chất đều bay hơi, áp suất hơi riêng phần cũng là áp suất hơi bão hòa của chất A trong hỗn hợp hơi P_A , của chất B là P_B tỉ lệ với nồng độ phần mol của chúng trong dung dịch, nghĩa là

$$P_A = P_A^0 N_A$$

$$P_B = P_B^0 N_B$$

trong đó N_A , N_B là nồng độ phần mol của chất A và chất B trong dung dịch. Từ biểu thức này ta có :

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{P_A^0 \cdot N_A}{P_B^0 \cdot N_B} \quad (5-8a)$$

Mặt khác, áp suất hơi bão hòa của mỗi chất cũng tỉ lệ với nồng độ phần mol của chúng nên :

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{N_A}{N_B} \quad (5-8b)$$

Từ (5-8a) và (5-8b) ta rút ra :

$$\frac{P_A^o \cdot N_A}{P_B^o \cdot N_B} = \frac{N_A'}{N_B'} \quad (5-8c)$$

Tỉ số $\frac{P_A^o}{P_B^o} = a$ đặc trưng cho sự chênh lệch áp suất hơi của hai chất lỏng nguyên chất

gọi là hệ số tách và biểu thức (5-8c) có dạng :

$$\frac{N_A'}{N_B'} = a \cdot \frac{N_A}{N_B} \quad (5-8d)$$

Nếu $a \neq 1$ càng nhiều, khả năng bay hơi của 2 chất lỏng càng khác nhau thì khả năng tách riêng chúng càng dễ dàng. Đây chính là cơ sở của phương pháp tách chưng cất, chẳng hạn, trong hỗn hợp hai chất A và B trộn lẫn, trong đó A dễ bay hơi hơn, đưa hỗn hợp đến gần nhiệt độ sôi ta được hỗn hợp hơi I trong đó thành phần hơi của chất A giàu hơn. Hóa lỏng hỗn hợp hơi I rồi lại cho hóa hơi ta được hỗn hợp hơi II cũng giàu A hơn. Cứ như vậy ta sẽ được hơi hầu như chỉ có A, nghĩa là tách riêng được chất A khỏi chất B. Thường kết hợp quá trình hóa hơi rồi hóa lỏng, lại hóa hơi ... như vậy trong cùng một thiết bị gọi là thiết bị cất.

Nếu $a = 1$, nghĩa là thành phần của hai chất trong hỗn hợp lỏng và hơi như nhau. Ta gọi đó là hỗn hợp đẳng phí. Với các hỗn hợp này, rất khó tách riêng các chất. Vì vậy cần phải có các biện pháp để phá vỡ tính đẳng phí này như các biện pháp hóa học hoặc thay đổi áp suất.

5.1.2.4. Áp suất hơi bão hòa của hai chất lỏng hòa tan hạn chế vào nhau. Sự cất lôi cuốn hơi nước

Trên đây đã đề cập các dung dịch hai chất lỏng hòa tan hoàn toàn vào nhau, nhưng thực tế còn gặp các trường hợp dung dịch hai chất chỉ hòa tan vào nhau đến một giới hạn nhất định nào đó tùy thuộc nhiệt độ, chẳng hạn các hệ nước - butanol, nước - phenol, ...

Ở áp suất khí quyển 1 atm, nước nguyên chất sôi ở 100°C trong khi đó butanol sôi ở $117,7^\circ\text{C}$. Khi tạo ra dung dịch (không hòa tan hết), nhiệt độ sôi của dung dịch sẽ thấp hơn của từng chất riêng biệt. Nguyên nhân là do áp suất hơi chung của hệ đạt giá trị P ngay ở nhiệt độ thấp hơn. Khi hai chất lỏng thực tế hầu như không tan vào nhau thì áp suất hơi chung của hệ xấp xỉ bằng tổng áp suất hơi bão hòa của hai cấu tử riêng rẽ.

$$P = P_A^o + P_B^o \quad (5-9)$$

Thành phần hơi của mỗi cấu tử được xác định bởi hệ thức :

$$N_A = \frac{P_A^o}{P_A^o + P_B^o} ; \quad N_B = \frac{P_B^o}{P_A^o + P_B^o} \quad (5-10)$$

Lợi dụng tính chất nhiệt độ sôi của hỗn hợp hai chất lỏng không hòa tan vào nhau thấp hơn nhiệt độ sôi của từng cấu tử tinh khiết, người ta làm cho một cấu tử khó bay hơi sôi ngay ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sôi của nó bằng cách tạo ra hỗn hợp với một chất lỏng khác dễ bay hơi hơn. Đó chính là nguyên tắc chưng cất lôi cuốn hơi nước. Thường người ta dùng hơi nước quá nóng để làm tăng nhiệt độ và áp suất hơi của cấu tử cần tách ra.

5.1.3. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch chất tan không bay hơi. Định luật Raoult II

Sự giảm áp suất hơi bão hòa của dung dịch đã trở thành yếu tố trực tiếp ảnh hưởng đến sự sai khác về nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch so với dung môi nguyên chất.

5.1.3.1. Nhiệt độ sôi của dung dịch (chất tan không điện li, không bay hơi)

Người ta gọi nhiệt độ sôi của chất lỏng nguyên chất là nhiệt độ tại đó áp suất hơi bão hòa trên chất lỏng bằng áp suất khí quyển.

Bình thường chỉ các phân tử trên bề mặt chất lỏng bay hơi nhưng khi nhiệt độ tăng, động năng của các phân tử trong chất lỏng tăng gây ra một áp suất nội đẩy các phân tử trong lòng cũng bay hơi.

Khi nhiệt độ tăng, áp suất nội tăng làm tăng tốc độ bay hơi nên áp suất hơi bão hòa tăng. Khi áp suất hơi bão hòa đạt bằng áp suất khí quyển, lúc đó coi như các phân tử chất lỏng không chịu một tác động nào, chúng tự do bay hơi không những trên bề mặt mà ngay ở trong lòng chất lỏng tạo thành những bọt khí từ trong lòng chất lỏng. Đó là sự sôi, vì vậy nhiệt độ ứng với trạng thái đó gọi là nhiệt độ sôi.

Chẳng hạn, nước nguyên chất sôi ở 100°C vì ở nhiệt độ này áp suất hơi bão hòa của nước bằng áp suất khí quyển và bằng 760 mmHg (hay $101324,7 \text{ N/m}^2$).

Trong suốt quá trình sôi, nhiệt độ sôi của chất lỏng không đổi, bởi vì lúc đó nhiệt lượng cung cấp đã tiêu tốn cho quá trình bay hơi.

Mỗi chất lỏng có nhiệt độ sôi xác định. Nếu áp suất hơi thay đổi, nhiệt độ sôi thay đổi theo vì vậy khi áp suất môi trường càng nhỏ, nhiệt độ sôi của các chất lỏng càng giảm.

Như đã nói ở trên, ở cùng nhiệt độ, áp suất hơi bão hòa của dung dịch (đường II và đường III) nhỏ hơn áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất (đường OA), dung dịch càng đậm đặc thì áp suất hơi của nó càng thấp (đường III). Tại nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất, áp suất hơi bão hòa của dung dịch nhỏ hơn của dung môi nên cũng nhỏ hơn áp suất khí quyển nên dung dịch chưa sôi. Muốn cho dung dịch sôi, phải tăng nhiệt độ để làm tăng áp suất hơi bão hòa của dung dịch đến khi áp suất hơi bão hòa của dung dịch bằng áp suất khí quyển. Vì vậy, nhiệt độ sôi của dung dịch luôn luôn cao hơn nhiệt độ sôi

của dung môi nguyên chất ($t_s' > t_s > 100^\circ\text{C}$). Dung dịch càng đậm đặc, áp suất hơi bão hòa càng giảm do đó nhiệt độ sôi càng cao. Nếu gọi nhiệt độ sôi của dung dịch là t_s , nhiệt độ sôi của dung môi là t_s^0 , đại lượng $\Delta t_s = t_s - t_s^0$ gọi là độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch so với dung môi nguyên chất. Raoult đã chứng minh rằng : độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch so với dung môi nguyên chất tỉ lệ với nồng độ molan của dung dịch

$$\Delta t_s = K_s \cdot C \quad (5-10a)$$

trong đó C là nồng độ molan của dung dịch, K_s là hằng số nghiệm sôi của dung môi, nó chỉ phụ thuộc bản chất của dung môi.

Khi $C = 1$ molan thì $K_s = \Delta t_s$, vậy hằng số nghiệm sôi K_s chính là độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch có nồng độ 1 molan.

K_s của nước bằng 0,52 tức là khi thêm 1 mol chất tan không điện li, không bay hơi vào 1000g nước, được dung dịch có nhiệt độ sôi là $100,52^\circ\text{C}$ ở áp suất khí quyển là 760 mmHg.

Khi đun dung dịch, nhiệt độ tăng dần nhưng có khi đạt đến nhiệt độ sôi dung dịch vẫn chưa sôi. Phải tiếp tục tăng nhiệt độ lên một chút rồi đột nhiên nhiệt độ hạ xuống đến nhiệt độ sôi và dung dịch mới bắt đầu sôi. Ta gọi đó là hiện tượng chậm sôi và cho rằng nguyên nhân của hiện tượng này là do tương tác giữa các phân tử chất tan với dung môi quá mạnh.

5.1.3.2. Nhiệt độ đông đặc của dung dịch

5.1.3.2.1. Nhiệt độ đông đặc của chất lỏng nguyên chất

Sự đông đặc là sự chuyển hệ từ trạng thái lỏng sang trạng thái rắn ; nhiệt độ tại đó chất lỏng đông đặc gọi là nhiệt độ đông đặc của chất lỏng. Khi hạ nhiệt độ của một chất lỏng tới nhiệt độ đông đặc của nó, những phân tử ở pha rắn đầu tiên xuất hiện, sự đông đặc bắt đầu.

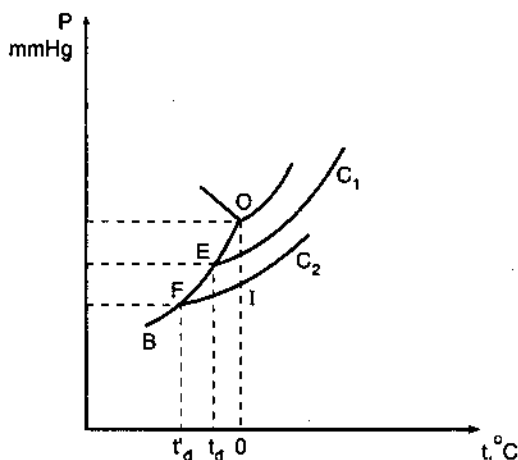
Trong quá trình đông đặc, từ đầu đến cuối luôn luôn tồn tại đồng thời 3 trạng thái rắn, lỏng, hơi. Vì vậy áp suất hơi bão hòa trên pha lỏng chính bằng áp suất hơi bão hòa trên pha rắn. Ta có thể định nghĩa : Nhiệt độ đông đặc của một chất lỏng là nhiệt độ tại đó áp suất hơi bão hòa trên pha lỏng bằng áp suất hơi bão hòa trên pha rắn ở trạng thái cân bằng rắn - lỏng - hơi của nó.

Nước nguyên chất đông đặc ở 0°C vì tại nhiệt độ đó áp suất hơi bão hòa trên pha lỏng bằng áp suất hơi bão hòa trên pha rắn và bằng 4,6 mmHg (xem hình 2.1 chương 2). Nhiệt độ này không đổi ngay cả khi nóng chảy. Như vậy mỗi chất lỏng đông đặc và nóng chảy ở cùng nhiệt độ nhất định.

5.1.3.2.2. Nhiệt độ đông đặc của dung dịch

Nhiệt độ đông đặc của dung dịch là nhiệt độ tại đó áp suất hơi bão hòa trên dung dịch lỏng bằng áp suất hơi bão hòa trên dung dịch rắn.

Tại cùng một nhiệt độ, áp suất hơi bão hòa của dung dịch luôn nhỏ hơn áp suất hơi bão hòa của dung môi, nên tại 0°C , dung dịch có nồng độ C_1 có áp suất hơi bão hòa trên pha lỏng còn lớn hơn áp suất hơi bão hòa trên pha rắn (hình 5.2). Muốn cho 2 áp suất ấy bằng nhau ta phải kéo dài đường C_1 , đến điểm E (giao điểm của đường C_1 và đường OB). Lúc đó nhiệt độ là t_d thấp hơn 0°C .



Hình 5.2. Nhiệt độ đông đặc của dung dịch.

Với dung dịch có nồng độ đậm đặc hơn C_2 chẳng hạn, đến điểm I áp suất hơi của dung dịch vẫn lớn hơn áp suất hơi bão hòa trên dung dịch rắn. Muốn có áp suất hơi trên pha lỏng bằng áp suất hơi trên pha rắn, phải kéo đường C_2 gặp đường OB ở điểm F. Tại điểm F có nhiệt độ đông đặc là $t_d' < t_d$. Cứ như vậy dung dịch càng đậm đặc thì nhiệt độ đông đặc càng thấp. Gọi $\Delta t_d = t_d^0 - t_d$ là độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch so với dung môi nguyên chất, ta thấy nó cũng phụ thuộc nồng độ molan của dung dịch:

$$\Delta t_d = t_d^0 - t_d = K_d C \quad (5-10b)$$

trong đó C là nồng độ molan của dung dịch.

K_d là hằng số nghiệm lạnh của dung môi. Đối với dung môi là nước $K_d = 1,86$, nghĩa là khi cho thêm vào 1000g nước 1 molan chất tan không điện li, không bay hơi thì $\Delta t_d = K_d$. Kết hợp biểu thức (5-10a) và (5-10b) ta được:

$$\Delta t = K \cdot C \quad (5-11)$$

và định luật Raoult có thể phát biểu như sau:

Độ tăng nhiệt độ sôi, độ hạ nhiệt độ đông đặc của dung dịch so với dung môi nguyên chất tỉ lệ với nồng độ molan của dung dịch.

Biểu thức (5-11) dùng để xác định khối lượng mol phân tử của các chất tan (phương pháp nghiệm sôi và phương pháp nghiệm lạnh). Khi đặt $C = \frac{m}{M}$, trong đó m là lượng chất tan trong 1000g dung môi, M là khối lượng mol phân tử của chất tan, ta có:

$$\Delta t = K \cdot \frac{m}{M} \quad (5-12)$$

5.1.4. Cân bằng hòa tan một chất giữa hai chất lỏng

5.1.4.1. Định luật phân bố

Giả sử có hệ gồm hai chất lỏng không tan vào nhau hoặc hòa tan hạn chế vào nhau tạo thành hai lớp chất lỏng là hai dung dịch bão hòa nằm cân bằng với nhau. Chất có khối lượng riêng nhỏ hơn sẽ nằm ở trên, chẳng hạn hệ nước – benzen, nước – ete, nước – n-hexan.

Nếu thêm vào hệ cấu tử thứ 3 không điện li với một lượng nhỏ thì thực nghiệm đã chứng tỏ chất này hòa tan vào cả 2 chất lỏng với nồng độ khác nhau nhưng tỉ lệ nồng độ chất đó giữa hai chất lỏng hầu như không đổi và không phụ thuộc vào nồng độ. Ví dụ đưa thêm brom vào hỗn hợp hai chất lỏng ít tan vào nhau là nước và clorofom thì nồng độ của brom trong hai chất lỏng như sau :

0,0075 0,015 0,022 0,029 0,036 mol/l

số mol brom trong 1 lít clorofom là :

0,5 1,0 1,5 2,0 2,5 mol/l

tỉ lệ nồng độ brom trong clorofom và trong nước là :

$$K = \frac{C_{\text{Br}_2/\text{CHCl}_3}}{C_{\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}}} = 66,7 \quad 66,7 \quad 68,2 \quad 68,6 \quad 69,5$$

Một cách khái quát, ta gọi $C_{a1}, C_{a2}, C_{a3}, C_{am}$ là nồng độ của chất thứ 3 trong chất lỏng A ; $C_{b1}, C_{b2}, C_{b3}, C_{bn}$ là nồng độ mol của chất thứ 3 trong chất lỏng B, ta có :

$$\frac{C_{a1}}{C_{b1}} = \frac{C_{a2}}{C_{b2}} = \frac{C_{a3}}{C_{b3}} = \dots = \frac{C_{am}}{C_{bn}} = K \quad (5-13)$$

K gọi là hệ số phân bố, nó là một hằng số.

Từ đó định luật phân bố phát biểu như sau :

Ở một nhiệt độ xác định, tỉ số nồng độ của chất thứ ba trong hai chất lỏng cân bằng là một đại lượng không đổi với mọi nồng độ khác nhau.

5.1.4.2. Nguyên tắc chiết

Định luật phân bố và biểu thức (5-13) là cơ sở của sự chiết. Đó là phương pháp tách một chất tan từ dung dịch bằng cách thêm vào dung dịch đó một dung môi khác không hòa tan vào dung môi ban đầu.

Ví dụ iot, clorofom và nhiều axit hữu cơ khác tan rất ít trong nước nhưng lại tan rất nhiều trong ete hoặc các dung môi hữu cơ khác. Để tách iot từ nước chẳng hạn, người ta thêm một lượng ete (hoặc các dung môi hữu cơ) cần chiết vào dung dịch iot – nước, làm cho iot phân bố bão hòa cả trong nước và trong ete. Iot tan nhiều trong ete hơn nên nằm trên, tách lớp ete này ra, được dung dịch iot trong ete.

Lại cho ete vào dung dịch iot trong nước còn lại và lắc cho iot tan cả trong nước và trong ete được hai lớp dung dịch, tách lớp iot trong ete ở trên còn lại dung dịch nước nghèo iot hơn. Cứ làm như vậy một số lần ta có thể rút hầu hết iot khỏi nước, sau đó làm bay hơi ete ta được iot sạch.

Từ định luật phân bố, có thể chọn dung môi thích hợp đảm bảo cho hiệu suất cao nhất đó là các dung môi hòa tan nhiều cấu tử trong dung dịch đầu, nhưng không tan trong dung môi đầu, dễ bay hơi.

Để nâng cao hiệu suất chiết, người ta có thể thêm vào hệ một lượng nhỏ một muối nào đó gọi là hiệu ứng muối hay muối kết.

Mặt khác, để tiết kiệm dung môi mà vẫn bảo đảm hiệu suất chiết, ta tăng số lần chiết khi chỉ sử dụng một lượng dung môi cần chiết. Giả sử dung dịch có thể tích V_1 ml có chứa g_0 gam cấu tử cần tách được chiết bởi V_2 ml dung môi chiết. Hệ số phân bố là $K = \frac{C_1}{C_2}$.

Gọi g_1 là lượng chất cần tách còn lại trong dung dịch sau lần chiết thứ nhất thì nồng độ chất trong dung dịch là :

$$C_1 = \frac{g_1}{V_1}$$

Nồng độ của chất cần tách trong dung môi ở lần chiết đầu là :

$$C_2 = \frac{g_0 - g_1}{V_2}$$

Hệ số chiết là : $K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{g_1 V_2}{V_1 (g_0 - g_1)}$ hay

$$g_1 = g_0 \frac{K \cdot V_1}{K \cdot V_1 + V_2} \quad (5-14)$$

Nếu chiết lần thứ hai cũng bằng V_2 ml dung môi chiết thì lượng chất cần tách còn lại trong dung dịch sau lần chiết thứ hai là :

$$g_2 = g_1 \cdot \frac{KV_1}{KV_1 + V_2} = g_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^2 \quad (5-15)$$

tương tự, sau n lần chiết liên tiếp, mỗi lần bằng V_2 ml dung môi chiết thì lượng chất còn lại trong dung dịch là :

$$g_n = g_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n \quad (5-16)$$

và lượng chất đã được chiết là :

$$g = g_0 - g_n = g_0 \left(1 - \frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n \quad (5-17)$$

vì $\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} < 1$ nên n càng lớn thì $\left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2}\right)^n$ càng nhỏ.

Từ biểu thức (5-17) ta thấy $g \approx g_0$, nghĩa là chiết gần hoàn toàn. Như vậy với cùng lượng dung môi cho trước, nếu chia ra để chiết làm nhiều lần thì hiệu suất chiết cao hơn so với chiết một lần bằng cả lượng dung môi đó.

Ví dụ : có 0,02g iot trong 2 lít dung dịch nước. Tính lượng iot còn lại sau khi chiết bằng 50 ml cacbon đisunfua theo 2 cách.

1. Chiết một lần với cả 50 ml cacbon đisunfua.

2. Chiết 5 lần, mỗi lần bằng 10ml cacbon đisunfua. Cho hệ số phân bố của iot là

$$K = \frac{C_1/H_2O}{C_1/CS_2} = 0,00167.$$

Giải. 1) Áp dụng biểu thức (5-14) ta tính được :

$$g_1 = 0,02 \cdot \frac{0,00167 \cdot 2000}{0,00167 \cdot 2000 + 50} = 0,00125 \text{ (g)}$$

chiếm $\frac{0,00125}{0,02} \cdot 100\% = 6,3\%$ lượng iot trong dung dịch đầu.

2) Áp dụng công thức (5-16) tính được lượng iot sau 5 lần chiết là :

$$g_5 = 0,02 \left(\frac{0,00167 \cdot 2000}{0,00167 \cdot 2000 + 10} \right)^5 = 0,0000195 \text{ (g)}$$

chiếm $\frac{0,0000195}{0,02} \cdot 100\% = 0,1\%$ trong hệ.

Như vậy, chiết theo cách thứ hai lượng iot còn lại trong dung dịch ít hơn 63 lần so với cách chiết thứ nhất.

5.1.5. Hiện tượng thẩm thấu và áp suất thẩm thấu

5.1.5.1. Hiện tượng thẩm thấu

Bình thủy tinh A, có gắn một ống mao quản (q) đựng dung dịch đường (hình 5.3). Miệng bình bịt bằng một màng bán thấm là màng chỉ cho các phân tử dung môi chui qua còn chất tan không chui qua được. Nhúng bình A vào một chậu nước nguyên chất, để lâu, ta thấy mực nước trong bình dâng dần lên đến khi đạt độ cao h so với mặt thoáng thì dừng lại. Người ta cho rằng dung dịch đường và nước tiếp xúc với nhau qua màng bán thấm, chỉ có nước từ phía chậu khuếch tán qua màng vào dung dịch làm cho thể tích dung dịch tăng nên dâng lên trong ống mao quản. Thực ra nước có thể khuếch tán 2 chiều : từ chậu vào dung dịch và từ dung dịch ra chậu. Nhưng vì nồng độ nước ở chậu lớn hơn nồng độ nước

trong dung dịch nên tốc độ khuếch tán của nước từ chậu vào dung dịch lớn hơn tốc độ di chuyển của nước từ dung dịch ra chậu. Điều đó làm cho dung dịch ngày càng loãng nên cột dung dịch trong bình A dâng lên đến khi nồng độ nước trong dung dịch gần bằng nồng độ nước ở ngoài chậu thì mực dung dịch không dâng lên nữa. Đó là lúc trong một đơn vị thời gian có bao nhiêu phân tử nước từ chậu đi qua màng bán thấm vào dung dịch thì cũng có bấy nhiêu phân tử nước từ phía dung dịch đi ra chậu.

Hiện tượng khuếch tán của dung môi vào dung dịch khi dung dịch tiếp xúc với dung môi qua màng bán thấm gọi là hiện tượng thẩm thấu.

Hiện tượng thẩm thấu còn xảy ra khi hai dung dịch có nồng độ khác nhau tiếp xúc với nhau qua màng bán thấm. Dung môi sẽ đi từ phía dung dịch loãng hơn vào dung dịch đặc. Khi hai dung dịch có nồng độ bằng nhau thì hiện tượng dừng lại.

5.1.5.2. Áp suất thẩm thấu

Cột dung dịch có độ cao h trong mao quản gây ra một áp suất thủy tĩnh tác dụng lên màng bán thấm như một lực tác dụng ngăn cản sự thẩm thấu tiếp tục của dung môi vào dung dịch gọi là áp suất thẩm thấu.

Vậy : áp suất thẩm thấu của một dung dịch là áp suất thủy tĩnh gây ra bởi cột dung dịch lên màng bán thấm làm ngừng hiện tượng thẩm thấu từ dung môi vào dung dịch.

Theo Pfeifer, người đầu tiên đo áp suất thẩm thấu (1877), và sau đó là Vant Hoff thì áp suất thẩm thấu P của dung dịch tỉ lệ thuận với nồng độ mol/l của chất tan trong dung dịch. Khi nồng độ dung dịch càng cao thì cột dung dịch trong ống mao quản càng cao, áp suất thẩm thấu càng cao.

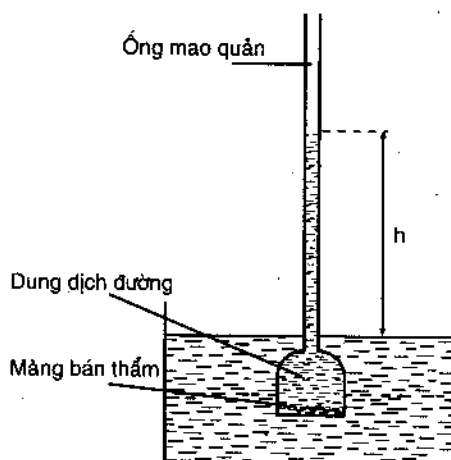
Áp suất thẩm thấu cũng tỉ lệ thuận với nhiệt độ tuyệt đối của nơi thí nghiệm, nghĩa là :

$$P = RTC \quad (5-18)$$

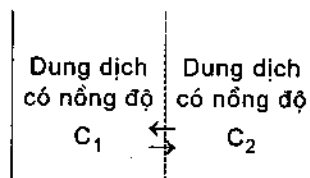
trong đó : R là hằng số có giá trị bằng hằng số khí,

T là nhiệt độ tuyệt đối nơi thí nghiệm,

C là nồng độ mol/l của dung dịch.



Hình 5.3a. Sơ đồ thí nghiệm nghiên cứu hiện tượng thẩm thấu



Hình 5.3b. Hiện tượng thẩm thấu giữa 2 dung dịch có nồng độ $C_1 < C_2$

Phương trình (5-18) là phương trình trạng thái khí lí tưởng ($PV = nRT$) dùng cho các dung dịch loãng (chất tan không điện li) trong đó $\frac{n}{V} = C$. Vì các dung dịch loãng chỉ có tương tác giữa các phân tử dung môi với phân tử chất tan nhỏ nên có thể coi như trạng thái khí lí tưởng.

Nếu thay $C = \frac{m}{M}$ với m là lượng chất tan trong 1 lít dung dịch, M là khối lượng mol phân tử của chất tan, ta có thể xác định được khối lượng mol phân tử của các chất.

Vì thẩm thấu là quá trình cân bằng nên người ta có thể xác định áp suất thẩm thấu một cách gián tiếp gần đúng qua việc đo nhiệt độ đông đặc của dung dịch.

Từ biểu thức (5-11), (5-12) và (5-18) ta có :

$$\frac{P}{\Delta t_d} = \frac{RTC}{K_d C} \quad \rightarrow \quad P = \frac{RTC \cdot \Delta t_d}{K_d \cdot C}$$

Khi dung dịch rất loãng, có thể coi C (mol/l) = C (molan) và có :

$$P = \frac{RT\Delta t_d}{K_d} \quad (5-19)$$

Đến đây chỉ cần xác định Δt_d của dung dịch là biết được P .

Biểu thức (5-18) còn cho thấy dung dịch có chất tan khác nhau nhưng cùng nồng độ có áp suất thẩm thấu bằng nhau.

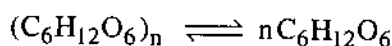
Hiện tượng thẩm thấu và áp suất thẩm thấu có ý nghĩa quan trọng trong một số quá trình sinh lí. Thẩm thấu là nguyên nhân trực tiếp của quá trình hút nước từ môi trường và quá trình vận chuyển nước trong cơ thể sinh vật.

Áp suất thẩm thấu là một trong các chỉ tiêu quan trọng đảm bảo cho sự sống và phát triển bình thường của sinh vật, nó có tác dụng giữ cho màng tế bào có độ căng thích hợp và có sức đàn hồi cần thiết. Nguyên sinh chất giữ vai trò của màng bán thấm. Dịch tế bào của mỗi cơ thể sống có một nồng độ xác định về các chất dinh dưỡng, do vậy có một áp suất thẩm thấu xác định. Khi áp suất thẩm thấu của dịch tế bào lớn hơn của môi trường, sẽ xảy ra sự thẩm thấu từ môi trường vào tế bào và cứ như vậy gây ra sự chênh lệch nồng độ chất giữa các tế bào làm cho nước khuếch tán liên tục từ tế bào nọ sang tế bào kia. Đối với cây trồng sự thoát hơi nước từ lá cũng là một trong các động lực thúc đẩy quá trình thẩm thấu từ môi trường đất lên đến ngọn cây và lá cây. Ngược lại khi môi trường có nồng độ chất cao hơn dịch tế bào, áp suất thẩm thấu của tế bào nhỏ hơn của môi trường, sẽ xảy ra sự thẩm thấu từ cơ thể sống ra môi trường, làm cho tế bào bị mất nước, gây ra hiện tượng co nguyên sinh, nguyên sinh chất mất tính bán thấm, tế bào bị chết.

Dịch tế bào thực vật thường có áp suất thẩm thấu từ 4 đến 20 atm, còn áp suất thẩm thấu của đất đạt trung bình khoảng 2,5 atm, của đất mặn có thể đến 12,5 atm hoặc cao hơn

nữa. Mỗi sinh vật do sinh trưởng và phát triển bình thường trong môi trường có áp suất thẩm thấu thích hợp và thường nhỏ hơn áp suất thẩm thấu của cơ thể sống. Khi bón phân với nồng độ quá cao cũng có thể làm cho cây mất nước và chết. Nhưng áp suất thẩm thấu đủ lớn có tác dụng làm căng màng tế bào, góp phần mở rộng vách tế bào để cho chất dinh dưỡng có thể thâm nhập tốt hơn vào cơ thể sống.

Người ta nói, sinh vật có khả năng thích nghi với môi trường một cách nào đó, chính là khả năng tự điều chỉnh áp suất thẩm thấu của cơ thể trong một khoảng nhất định. Nguyên nhân của sự tự điều chỉnh này là quá trình phân giải hay tổng hợp các phân tử lớn, làm thay đổi nồng độ chất, dẫn đến thay đổi áp suất thẩm thấu. Chẳng hạn do sự chuyển hóa các polisaccarit sinh ra các monosacarit trong cơ thể :



Tóm lại dung dịch loãng của các chất không điện li, không bay hơi có áp suất hơi bão hòa nhỏ hơn áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất, do đó nhiệt độ sôi cao hơn nhiệt độ sôi của dung môi, nhiệt độ đông đặc của dung dịch thấp hơn của dung môi nguyên chất. Dung dịch loãng coi như khí lí tưởng nên $P = RTC$. Các tính chất đó cũng có trong dung dịch điện li và lớn hơn các tính chất tương ứng một hệ số i lần.

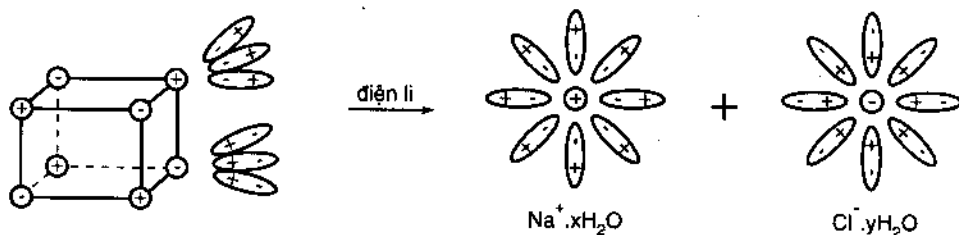
§5.2. DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI

5.2.1. Khái niệm về sự điện li

Khi các chất hòa tan vào dung dịch, có những chất không điện li, ở đây xảy ra sự tương tác giữa chất tan với dung môi, đó là sự solvat hóa (hay hidrat hóa). Trường hợp này là chất tan không phân cực.

Trường hợp dung dịch điện li là dung dịch của các hợp chất phân cực hoặc hợp chất ion. Những chất này dễ dàng phân li ra ion trong dung dịch nước.

5.2.1.1. Sự điện li của hợp chất ion. Điển hình của loại này là $NaCl$ với cấu trúc mạng ion.



Hình 5.4. Sự điện li của hợp chất ion

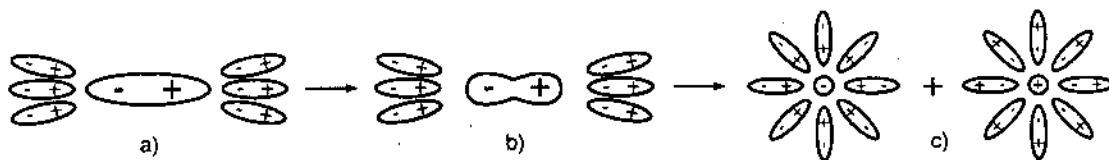
Trong nước, NaCl cũng như các hợp chất ion chịu sự tác dụng định hướng của các phân tử nước lưỡng cực. Cực dương của phân tử nước hướng vào ion âm (Cl^-) của NaCl trong mạng tinh thể, còn cực âm của nước hướng vào các ion dương (Na^+) của NaCl. Nếu năng lượng hút của các phân tử nước lớn hơn năng lượng liên kết của mạng tinh thể, các ion sẽ bị bứt ra khỏi mạng tinh thể (trường hợp NaCl là như vậy). Sau đó các ion bị hydrat hóa và khuếch tán vào dung dịch, ta được dung dịch điện li. Như vậy quá trình điện li của hợp chất rắn ion cũng gồm 3 giai đoạn : sự phá vỡ mạng tinh thể, sự hydrat hóa và sự khuếch tán các ion.

Vì thế, sự điện li cũng có hiệu ứng nhiệt gồm 3 thành phần : nhiệt phá vỡ mạng tinh thể ($\Delta H_{\text{tt}} > 0$), nhiệt hydrat hóa các ion ($\Delta H_{\text{hi}} < 0$) và nhiệt khuếch tán các ion hydrat hóa ($\Delta H_{\text{kt}} > 0$). Sự điện li có thể là thu hay phát nhiệt là tùy thuộc vào giá trị ΔH_{dl} với $\Delta H_{\text{dl}} = \Delta H_{\text{tt}} + \Delta H_{\text{hi}} + \Delta H_{\text{kt}}$.

Do điện li, dung dịch đồng thời chứa các ion âm và dương, các ion trái dấu hút nhau tạo thành các phân tử, vì vậy quá trình điện li luôn là quá trình thuận nghịch.

5.2.1.2. Sự điện li của hợp chất phân cực

Các phân tử của hợp chất phân cực, ví dụ HCl, trong nước điện li theo sơ đồ :



Hình 5.5. Sự điện li của hợp chất phân cực trong nước

Đầu tiên, dưới tác dụng của các phân tử nước phân cực, phân tử chất phân cực bị biến dạng (a) thành hợp chất ion (b) và cuối cùng phân li thành các ion hydrat (c).

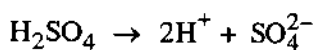
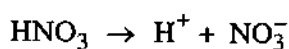
Hiệu ứng nhiệt của quá trình điện li hợp chất phân cực trong nước cũng gồm 3 thành phần trên.

Trường hợp hợp chất không phân cực, chúng không phân li thành ion trong dung dịch. Ví dụ : đường, urê ...

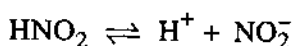
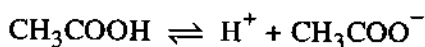
5.2.2. Hằng số điện li của các chất

5.2.2.1. Hằng số điện li của axit

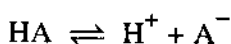
Các axit mạnh như HCl, HNO_3 , H_2SO_4 ... điện li hoàn toàn trong nước, ta viết :



Các axit yếu điện li không hoàn toàn thành ion, chẳng hạn CH_3COOH , HNO_2 , HCN ...
Phương trình điện li của chúng được viết như sau :



Đại diện cho các axit yếu là HA, điện li như sau :



Khi đạt cân bằng, có hằng số cân bằng :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (5-20)$$

Ở đây $[\text{H}^+]$, $[\text{A}^-]$, $[\text{HA}]$ là nồng độ tại trạng thái cân bằng của H^+ , A^- và HA.

Hằng số cân bằng của quá trình điện li gọi là hằng số điện li. Hằng số điện li của axit gọi là hằng số axit.

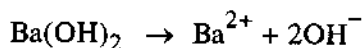
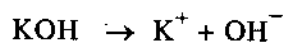
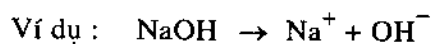
$$\text{Với } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ có : } K_a = K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (5-21)$$

$$\text{Với } \text{HNO}_2 \text{ có : } K_a = K_{\text{HNO}_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} \quad (5-22)$$

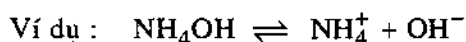
Axit càng mạnh thì K_a càng lớn đến mức đạt ∞ ; axit càng yếu, K_a càng nhỏ. Ví dụ $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,76.10^{-5}$.

5.2.2.2. Hằng số điện li của bazơ

Cũng như các axit, các bazơ mạnh điện li hoàn toàn trong dung dịch nước :



Nhưng đối với các bazơ yếu, tồn tại cân bằng điện li nên có hằng số điện li, gọi là hằng số bazơ.



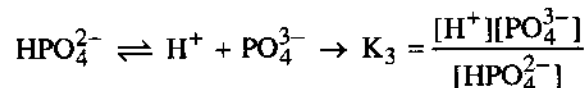
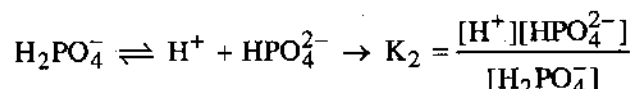
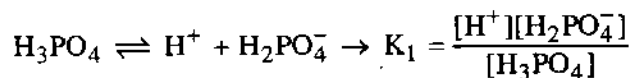
$$K = K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad (5-23)$$

Cũng như các axit, các bazơ càng mạnh thì K_b càng lớn, có thể bằng ∞ , bazơ càng yếu thì K_b càng nhỏ. Ví dụ : $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

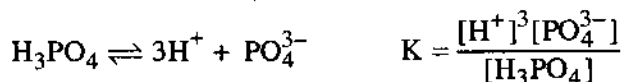
5.2.2.3. Sự điện li nhiều nấc

Trường hợp các chất có nhiều ion có thể tách ra trong quá trình điện li gọi là những trường hợp điện li nhiều nấc.

Ví dụ các axit dạng H_3A (như H_3PO_4), các bazơ dạng $\text{M}(\text{OH})_n$ (như $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$...) hoặc một số muối... chúng điện li từng nấc một và nấc sau yếu hơn nấc trước.

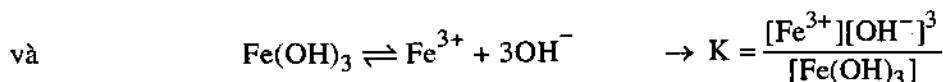
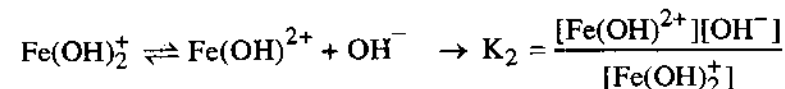
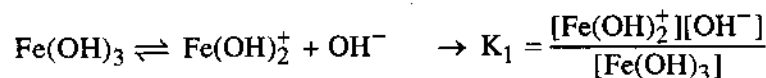


và $K_1 > K_2 > K_3$. Cuối cùng cộng cả 2 vế cả 3 phương trình ta được :



$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3.$$

Trường hợp bazơ cũng vậy.



Ở đây $\text{Fe}(\text{OH})_3$ là chất rắn, coi nồng độ của nó bằng 1 nên

$$K_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$$

5.2.2.4. Độ điện li

Để đánh giá mức độ điện li của các chất điện li, người ta dùng khái niệm độ điện li α .

Độ điện li của một chất điện li là đại lượng biểu thị bởi số phân tử chất điện li đã điện li ra ion trên tổng số phân tử hòa tan, thường tính theo %.

$$\alpha(\%) = \frac{\text{số phân tử đã điện li}}{\text{tổng số phân tử hòa tan}} \cdot 100(\%)$$

như vậy nó cũng bằng nồng độ điện li trên nồng độ hòa tan.

Người ta chia các chất điện li thành chất điện li mạnh, chất điện li trung bình và chất điện li yếu dựa theo độ điện li :

nếu $\alpha < 3\%$: chất điện li yếu,

$\alpha > 30\%$: chất điện li mạnh,

$3\% \leq \alpha \leq 30\%$: chất điện li trung bình.

Theo định nghĩa, độ điện li phải bằng từ 0 + 100%, nhưng vì trong dung dịch các chất điện li mạnh tồn tại khí quyển ion, coi như chúng không điện li ra ion nên chất điện li mạnh cũng chỉ có $\alpha \approx 30\%$. Độ điện li đo được thực tế luôn nhỏ hơn độ điện li theo lí thuyết, gọi là độ điện li biểu kiến.

Những yếu tố ảnh hưởng đến độ điện li.

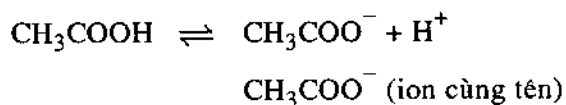
– Độ điện li phụ thuộc bản chất của chất điện li và bản chất của dung môi. Khi chọn dung môi là nước thì độ điện li phụ thuộc bản chất của chất điện li. Mỗi chất có độ điện li riêng.

– Độ điện li phụ thuộc nồng độ chất điện li, nồng độ càng lớn thì độ điện li càng nhỏ và ngược lại. Đối với chất điện li có 2 ion ta có :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (5-24)$$

trong đó K là hằng số điện li, C là nồng độ chất điện li.

– Độ điện li còn phụ thuộc vào nồng độ ion cùng tên trong dung dịch, nó là ion giống với ion do chất điện li phân li ra. Ví dụ $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ mà trong dung dịch đã có sẵn ion CH_3COO^- thì độ điện li của CH_3COOH sẽ giảm đi.

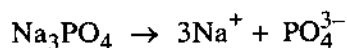


– Đối với các axit, các bazơ, độ điện li còn phụ thuộc vào pH của môi trường.

5.2.2.5. Tính nồng độ ion trong dung dịch chất điện li mạnh, chất điện li yếu

Trong dung dịch các chất điện li, nồng độ các ion bằng tổng nồng độ các cation và anion có trong dung dịch (theo phương trình điện li và nồng độ chất điện li).

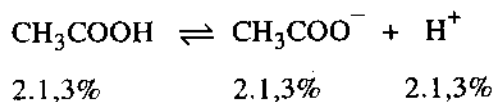
Ví dụ 1. Tính nồng độ ion trong dung dịch Na_3PO_4 1M có phương trình điện li



$$C_{\text{ion}} = C_{\text{Na}^+} + C_{\text{PO}_4^{3-}}$$

$$C_{\text{ion}} = 3 + 1 = 4 \text{ (ion - g/l)}$$

Ví dụ 2. Tính nồng độ ion trong dung dịch CH_3COOH 2M biết độ điện li của CH_3COOH là 1,3%.



$$\begin{aligned} C_{\text{ion}} &= C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + C_{\text{H}^+} \\ &= 2.1,3.10^{-2} + 2.1,3.10^{-2} \\ &= 5,2.10^{-2} \text{ (ion - g/l)}. \end{aligned}$$

Tuy nhiên, trong dung dịch chất điện li phải chú ý đến tương tác giữa các ion. Dung dịch các chất điện li mạnh (như các axit mạnh, bazơ mạnh, các muối tan) có nồng độ ≤ 1 mol/l, dung dịch các chất điện li yếu (như các axit yếu, các bazơ yếu) có nồng độ $\leq 5\text{M}$ có thể bỏ qua tương tác giữa các ion và tính như trên. Trường hợp dung dịch có nồng độ lớn hơn thì phải kể đến tương tác giữa các ion nghĩa là phải kể đến hệ số hoạt độ ion.

5.2.3. Sự điện li của nước

5.2.3.1. Tích số ion của nước

Nước nguyên chất điện li rất kém. Hằng số điện li của nước ở 25°C là $1,8.10^{-16}$. Người ta cho rằng nước điện li theo phương trình sau :



$$\text{và hằng số điện li là } K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (5-26)$$

Như vậy nước chủ yếu tồn tại dưới dạng phân tử. $[H_2O]$ được tính :

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ mol/l. Do đó có}$$

$$K_{H_2O} = K[H_2O] = [H^+][OH^-] = 1,8 \cdot 55,56 = 10^{-14} \quad (5-27)$$

Biểu thức $K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ gọi là tích số ion của nước, là tích số nồng độ ion H^+ và OH^- trong nước, luôn luôn bằng hằng số và bằng 10^{-14} ở $25^\circ C$.

Tích số ion của nước thực chất là hằng số cân bằng điện li của nước, vì vậy có đầy đủ mọi tính chất của một hằng số cân bằng. Nó chỉ phụ thuộc nhiệt độ chứ không phụ thuộc nồng độ nên tích số ion của nước thay đổi theo nhiệt độ.

Bảng 5.1. Tích số ion của nước ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ ($^\circ C$)	K_{H_2O}	Nhiệt độ ($^\circ C$)	K_{H_2O}
0	$0,11 \cdot 10^{-14}$	35	$2,09 \cdot 10^{-14}$
5	$0,18 \cdot 10^{-14}$	40	$2,91 \cdot 10^{-14}$
10	$0,29 \cdot 10^{-14}$	45	$4,02 \cdot 10^{-14}$
15	$0,45 \cdot 10^{-14}$	50	$5,47 \cdot 10^{-14}$
20	$0,68 \cdot 10^{-14}$	55	$7,29 \cdot 10^{-14}$
25	$1,00 \cdot 10^{-14}$	60	$9,61 \cdot 10^{-14}$
30	$1,47 \cdot 10^{-14}$	100	$59,00 \cdot 10^{-14}$

Tuy nhiên, theo biểu thức (5-25) cho thấy : dù nước là nguyên chất hay trong các dung dịch thì tích số ion của nước vẫn là không đổi ở một nhiệt độ xác định.

5.2.3.2. Tính nồng độ ion H^+ và OH^- trong các dung dịch

Trong nước nguyên chất hoặc môi trường trung tính, nồng độ ion H^+ luôn bằng nồng độ ion OH^- và bằng $\sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ ion - g/l.

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ ion - g/l}$$

Trong môi trường axit, nồng độ ion $[H^+] > 10^{-7}$ ion - g/l còn nồng độ ion $[OH^-] < 10^{-7}$ ion - g/l.

$$[\text{OH}^-] < [\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ ion - g/l}$$

Trong môi trường bazơ, nồng độ $\text{OH}^- > 10^{-7} \text{ ion-g/l}$ còn $[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ ion - g/l}$

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ ion - g/l}$$

Dựa vào biểu thức (5-27), khi biết nồng độ OH^- ta tính được $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$ và ngược

lại biết nồng độ H^+ ta tính được nồng độ OH^- :

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

5.2.3.3. Chỉ số hiđro và chỉ số hiđroxyl

Việc biểu diễn nồng độ H^+ và OH^- thường có số mũ rất phức tạp, người ta thay bằng chỉ số hiđro và chỉ số hiđroxyl với chỉ số hiđro $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$

$$\text{chỉ số hiđroxyl } \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

Ví dụ $[\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ ion - g/l}$; $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-5} = +5$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ ion - g/l} ; \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 10^{-7} = +7$$

Vì trong dung dịch nước có $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ nên logarit hóa hai vế, ta có :

$$+\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = \lg 10^{-14}$$

$$-\lg[\text{H}^+] - \lg[\text{OH}^-] = -\lg 10^{-14}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (5-28)$$

5.2.4. Chất chỉ thị màu, khoảng đổi màu của chất chỉ thị

5.2.4.1. Khái niệm về chất chỉ thị màu axit – bazơ

Người ta gọi các chất chỉ thị màu axit – bazơ là những chất có màu sắc thay đổi theo nồng độ H^+ hay pH của môi trường. pH thay đổi làm cho màu sắc của các chất chỉ thị thay đổi theo nên qua màu sắc của chất chỉ thị có thể biết được pH hoặc ít ra là khoảng pH của môi trường. Muốn vậy, bản thân chất chỉ thị phải có khả năng phân li ra các ion H^+ hoặc OH^- , đồng thời phải có màu của dạng phân tử (chưa phân li) khác màu của dạng ion (sau khi điện li). Mỗi dạng màu tồn tại trong một khoảng pH xác định.

Vậy chất chỉ thị màu axit – bazơ thường là axit hoặc bazơ hữu cơ yếu có màu dạng phân tử khác màu dạng ion.

Ví dụ quỳ, phenolphtalein, metyl da cam... đều là các axit yếu có màu dạng phân tử khác màu dạng ion.

5.2.4.2. Sự đổi màu của quỳ

Quỳ là một axit hữu cơ yếu, dạng phân tử có màu đỏ, dạng ion có màu xanh, kí hiệu là HQ, tan trong rượu được rượu quỳ. Quỳ điện li theo phương trình :



Trong môi trường axit nồng độ H^+ lớn, cân bằng (5-29) chuyển dịch theo chiều từ phải sang trái, nồng độ Q^- giảm đi, nồng độ HQ tăng lên nên quỳ có màu đỏ. Trái lại trong môi trường bazơ, nồng độ OH^- lớn, cân bằng đó chuyển dịch về phía phải làm nồng độ HQ giảm, nồng độ Q^- tăng nên quỳ có màu xanh. Trong môi trường trung tính nồng độ H^+ và OH^- bằng nhau, cân bằng không chuyển dịch, nồng độ HQ và Q^- tương đương nhau nên quỳ có màu tím.

5.2.4.3. Sự đổi màu của phenolphtalein

Phenolphtalein là một axit hữu cơ yếu, kí hiệu là HP, có màu của dạng ion (P^-) là màu hồng còn dạng phân tử (HP) không màu. Tan nhiều trong rượu, được dung dịch phenolphtalein. Trong dung dịch, phenolphtalein điện li như sau :



Khi $\text{pH} < 8$, nồng độ H^+ lớn, cân bằng (5-30) chuyển dịch theo chiều nghịch, phenolphtalein không màu. Trong môi trường bazơ ($\text{pH} \geq 10$), nồng độ OH^- lớn kéo theo sự giảm nồng độ H^+ , cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận, làm $[\text{P}^-]$ tăng lên nên phenolphtalein có màu hồng.

5.2.4.4. Sự đổi màu của metyl da cam

Metyl da cam là một axit hữu cơ yếu, kí hiệu là HM, dạng phân tử có màu đỏ da cam, dạng ion M^- có màu vàng, chúng tan nhiều trong rượu. Trong dung dịch HM điện li như sau :

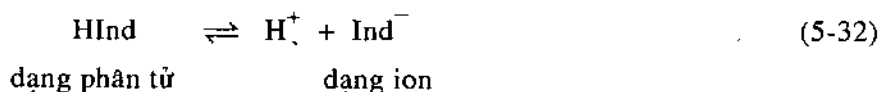


Trong môi trường axit mạnh ($\text{pH} < 3,1$), nồng độ ion H^+ tăng mạnh, làm cho cân bằng (5-31) chuyển dịch theo chiều nghịch nên nồng độ HM tăng, nó cho màu đỏ da cam.

Trong môi trường có $\text{pH} > 4,4$, cân bằng (5-31) chuyển dịch theo chiều thuận, metyl da cam có màu vàng.

5.2.4.5. Khoảng đổi màu của chất chỉ thị axit - bazơ

Kí hiệu chất chỉ thị màu axit - bazơ bằng chữ HInd đặc trưng cho dạng axit. Trong dung dịch nó điện li như sau :



Ind^- lấy từ chữ Indicateur (chỉ thị). Cân bằng (5-32) có hằng số cân bằng :

$$K = [\text{H}^+] \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (5-33)$$

Như vậy màu của chất chỉ thị quyết định bởi tỉ số $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$, lấy logarit hai vế ta được .

$$\lg K = \lg[\text{H}^+] + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

$$\text{p}K = \text{pH} - \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Người ta chỉ thấy rõ màu của chất chỉ thị khi nồng độ của dạng này lớn gấp khoảng 10 lần nồng độ của dạng kia.

Nếu $[\text{Ind}^-] \geq 10[\text{HInd}]$, ta chỉ thấy màu của dạng ion và có

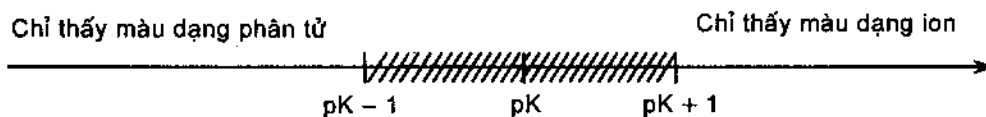
$$\text{pH} = \text{p}K + \lg \frac{10[\text{HInd}]}{[\text{HInd}]} \geq \text{p}K + 1$$

Nếu nồng độ $[\text{HInd}] \geq 10[\text{Ind}^-]$, ta chỉ thấy màu của dạng phân tử, ta có :

$$\text{pH} = \text{p}K + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \text{p}K + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{10[\text{Ind}^-]} \leq \text{p}K - 1$$

Như vậy ta thấy màu của chất chỉ thị khi $\text{pH} = \text{p}K \pm 1$.

Trong khoảng giá trị $\text{pH} = \text{p}K - 1$ đến $\text{pH} = \text{p}K + 1$ có sự đổi màu của chất chỉ thị từ màu dạng phân tử sang màu dạng ion, gọi là khoảng đổi màu của chất chỉ thị màu axit - bazơ.



Khoảng đổi màu xác định như vậy là xuất phát từ kinh nghiệm thực tế của mắt thường và đó cũng là giới hạn chung cho các chất chỉ thị nên chỉ là gần đúng. Vì mỗi chất chỉ thị có K xác định nên có pK xác định, vì vậy chúng có khoảng đổi màu riêng nằm trong giới hạn $pK \pm 1$ của nó. Bảng 5.2 giới thiệu khoảng đổi màu của một số chỉ thị thông thường.

Bảng 5.2. Khoảng đổi màu của một số chất chỉ thị

Chất chỉ thị	pK	Khoảng đổi màu	Đổi màu
β - đinitrophenol	3,69	2,2 – 4,0	Không màu → vàng
α - đinitrophenol	4,06	2,8 – 4,5	Không màu → vàng
γ - đinitrophenol	5,15	4,0 – 5,5	Không màu → vàng
Metyl đỏ	8,1	6,3 – 9,2	Đỏ → vàng
Quỳ	7,0	6 – 8	Đỏ → xanh
<i>p</i> - nitrophenol	–	5,6 – 7,4	Không màu → vàng
<i>m</i> - nitrophenol	–	6,8 – 8,6	Không màu → vàng
<i>o</i> - nitrophenol	–	5,0 – 7,0	Không màu → vàng
Phenolphthalein	9,2	8,0 – 10,0	Không màu → hồng
Alizarin	11,16	10,0 – 12,0	Không màu → vàng
Alizarin đỏ (g)	–	3,7 – 5,2	Vàng → xám hồng
Indigocarmin	–	11,6 – 14	Xanh → vàng

5.2.4.6. Ứng dụng của các chất chỉ thị màu

Các chất chỉ thị màu thường ít tan trong nước nhưng có thể tan nhiều trong các dung môi hữu cơ như rượu chẳng hạn. Người ta thường pha khoảng 0,1 ÷ 1,0g chất chỉ thị trong 1000g dung môi. Có thể dùng dung dịch chất chỉ thị để xác định môi trường của dung dịch bằng cách nhỏ một vài giọt chất chỉ thị màu vào dung dịch cần xác định, dựa vào màu sắc của chất chỉ thị suy ra pH của dung dịch cần xác định. Có khi người ta tẩm dung dịch chỉ thị lên giấy như giấy quỳ... trường hợp này chỉ cần nhúng giấy có chỉ thị vào dung dịch cần xác định, căn cứ màu của chỉ thị mà suy ra khoảng pH của dung dịch.

Trường hợp cần xác định nhanh và gần đúng giá trị pH của một dung dịch nào đó, người ta dùng chất chỉ thị tổ hợp. Chỉ thị tổ hợp là hỗn hợp một số chất chỉ thị cần thiết có khoảng đổi màu liên tiếp nhau trong một khoảng pH rộng và có màu phân biệt nhau rõ ràng.

Ví dụ một chất chỉ thị tổ hợp được chế tạo như bảng (5-3).

Bảng 5-3. Thành phần và sự đổi màu của một chỉ thị tổ hợp

Thành phần trong tổ hợp		Thành phần về lượng (g) các chất trong tổ hợp				
Phenolphthalein		0,2				
Metyl đỏ		0,4				
Đimetyl aminoazobenzen		0,6				
Brommetymol xanh		0,8				
Tymol xanh		1,0				
Thêm NaOH đến màu vàng						
pH	2	4	6	8	10	
Màu	đỏ	da cam	vàng	xanh lá cây	xanh	

Với các chất chỉ thị tổ hợp như vậy, người ta có thể dùng cho nhiều dung dịch khác nhau có pH khác nhau.

Bằng cách này, có thể tạo ra các hộp giấy đo pH để tạo ra các chất chỉ thị màu khác nhau ở những giá trị pH khá gần nhau cho phép xác định pH chính xác hơn, đáp ứng kịp thời các yêu cầu của nghiên cứu và sản xuất.

5.2.5. Khái niệm về hoạt độ, hệ số hoạt độ ion và lực ion trong dung dịch. Cách tính

5.2.5.1. Đặc trưng của dung dịch chất điện li mạnh

Các hợp chất ion, hợp chất phân cực mạnh như các muối tan, các axit, các bazơ mạnh là những chất điện li mạnh, đáng lẽ độ điện li của chúng là 100% (hay $\alpha = 1$). Song trong thực tế ở dung dịch các chất điện li mạnh, nhất là các dung dịch có nồng độ càng cao thì độ điện li của chúng càng nhỏ hơn 100%, người ta gọi đó là độ điện li biểu kiến.

Có hiện tượng này là do tương tác giữa các ion trong dung dịch. Chính các cation và anion do các chất điện li phân li ra trong chừng mực nào đó lại kết hợp với nhau tạo thành phân tử. Nồng độ dung dịch càng cao thì mật độ các ion càng lớn, khả năng tái kết hợp càng nhiều và độ điện li càng giảm.

Debye và Huckel cho rằng trong dung dịch các chất điện li mạnh, dù nồng độ không cao, do điện li hoàn toàn nên nồng độ ion trong dung dịch khá lớn, gây ra tương tác mạnh giữa các ion, vì vậy mỗi ion bị bao quanh bởi một lớp ion trái dấu gọi là khí quyển ion. Khí quyển ion càng dày đặc khi nồng độ ion càng cao. Như vậy các ion đã cản trở lẫn nhau, làm giảm khả năng hoạt động của nhau.

5.2.5.2. Hoạt độ ion và hệ số hoạt độ ion

Do khí quyển ion và tương tác giữa các ion làm cho các ion trong dung dịch điện li không tự do thể hiện đầy đủ các hoạt tính của mình. Vì vậy đại lượng nồng độ ion không

còn đặc trưng cho toàn bộ khả năng hoạt động của ion trong dung dịch. Người ta dùng đại lượng “hoạt độ ion”, kí hiệu là a , để đặc trưng cho mức độ hoạt động của các ion trong dung dịch. Khi nồng độ ion càng tăng thì hoạt độ ion càng giảm, quan hệ giữa hai đại lượng này biểu thị ở (5-34).

$$a = f.C \quad (5-34)$$

Trong đó f là hệ số hoạt độ, là đại lượng biểu thị sự sai khác giữa hoạt độ a và nồng độ C . Từ (5-34) rút ra :

$$f = \frac{a}{C} \quad (5-35)$$

Khi trong dung dịch loãng, khí quyển ion không đặc trưng, có thể coi $a = C$, như vậy $f = 1$. Trong trường hợp dung dịch có nồng độ đáng kể, khí quyển ion dày đặc nên $a < C$ và $f < 1$. Như vậy :

$$f = \frac{a}{C} \leq 1$$

Vậy hệ số hoạt độ chính là hoạt độ của ion trong dung dịch khi nồng độ của nó bằng 1 ion - g/l.

Hệ số hoạt độ còn phụ thuộc bản chất của chất điện li (vào số lượng ion do một phân tử phân li ra và vào điện tích của các ion) nên phụ thuộc vào lực ion :

$$\lg f_i = - \frac{0,059 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (5-36)$$

Từ biểu thức (5-35) và (5-36) thấy rằng, trong dung dịch chất điện li mạnh không loãng, do tương tác giữa các ion lớn nên sự sai lệch giữa a và C là khá lớn, do đó không dùng đại lượng nồng độ ion C được mà phải dùng hoạt độ a . Trái lại trong các dung dịch khá loãng và chất điện li yếu, các tương tác ion không mạnh, $f = 1$ nên có thể dùng đại lượng nồng độ C trong tính toán.

Riêng ion H^+ rất linh động, có hoạt độ cao hơn nhiều so với các ion khác có cùng điện tích +1.

5.2.5.3. Lực ion

Tương tác giữa các ion trong dung dịch được đặc trưng bởi lực ion. Nồng độ ion càng cao và điện tích ion càng lớn thì lực ion càng lớn.

$$I = \frac{1}{2}(C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_i Z_i^2) = \frac{1}{2} C_i Z_i^2 \quad (5-37)$$

trong đó C_i là nồng độ của ion thứ i (ion - g/l),

Z_i là điện tích của ion thứ i .

Ví dụ : Lực ion của dung dịch ZnCl_2 0,1M là

$$I = \frac{1}{2}(C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot Z_{\text{Zn}^{2+}}^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot Z_{\text{Cl}^-}^2)$$

$$I = \frac{1}{2}(0,1 \cdot 2^2 + 0,2 \cdot 1^2)$$

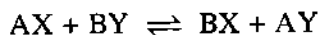
$$= \frac{1}{2} \cdot 0,6 = 0,3.$$

5.2.6. Cân bằng ion trong dung dịch. Điều kiện của phản ứng trao đổi trong dung dịch điện li

5.2.6.1. Cân bằng ion trong dung dịch

Trong dung dịch, các chất điện li mạnh tồn tại hầu như toàn bộ dưới dạng ion. Một số tính chất của dung dịch chất điện li mạnh là tổng tính chất của các ion có trong dung dịch.

Ta lấy dung dịch loãng của một chất điện li mạnh AX đổ vào dung dịch loãng của một chất điện li BY, được dung dịch hỗn hợp gồm bốn loại ion A^+ , X^- , B^+ , Y^- . Các ion trái dấu khi chuyển động có thể va chạm với nhau, tái tạo nên AX và BY, nhưng cũng có thể sinh ra chất mới AY và BX. Như vậy trong hỗn hợp tồn tại cân bằng :

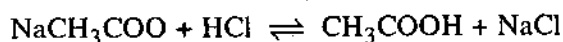


Kết quả này cũng thu được khi trộn dung dịch loãng của chất điện li BX với dung dịch loãng của chất điện li AY. Trạng thái cân bằng phụ thuộc vào tính chất của các chất điện li. Nếu trong 4 chất trên, chất nào phân li yếu hơn, thì khi tạo nên chất này, các ion tương ứng liên kết với nhau tạo nên phân tử làm cho nồng độ các ion này giảm xuống khiến cho tốc độ phản ứng theo chiều tạo ra chất đó sẽ tăng. Như vậy cân bằng chuyển dịch theo chiều tạo nên hợp chất kém điện li.

5.2.6.2. Điều kiện của phản ứng trao đổi trong dung dịch chất điện li

5.2.6.2.1. Phản ứng tạo ra chất điện li yếu

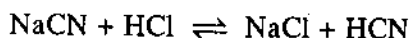
Khi trộn dung dịch NaCH_3COO với dung dịch HCl , cân bằng chuyển dịch theo chiều tạo nên CH_3COOH là chất điện li yếu hơn.



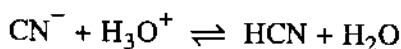
Thực ra phản ứng xảy ra giữa các ion



Phương trình đó gọi là phương trình ion của phản ứng trên vì CH_3COOH là chất điện li tương đối yếu nên nồng độ các ion CH_3COO^- và H_3O^+ giảm đi nhiều, làm giảm sự va chạm của các ion Na^+ và Cl^- để tái tạo NaCH_3COO và HCl . Nếu thay NaCH_3COO bằng NaCN là muối của axit xianhidric, yếu hơn axit axetic, thì cân bằng chuyển dịch về phía phải nhiều hơn.



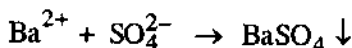
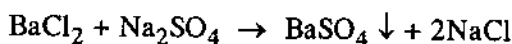
Phương trình ion của phản ứng này :



Qua hai ví dụ trên, ta rút ra kết luận : phản ứng trao đổi trong dung dịch điện li xảy ra theo chiều tạo ra chất điện li yếu.

5.2.6.2.2. Phản ứng tạo thành chất kết tủa

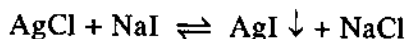
Sự chuyển dịch cân bằng phản ứng trong dung dịch các chất điện li gây ra bởi sự giảm nồng độ của các ion trong dung dịch có thể xảy ra không chỉ do tạo nên chất điện li yếu mà còn tạo ra một chất ít tan, dễ tách ra khỏi môi trường dưới dạng kết tủa lắng xuống, kèm theo sự giảm năng lượng Gibbs. Chẳng hạn đổ dung dịch BaCl_2 vào dung dịch Na_2SO_4 thì kết tủa trắng BaSO_4 xuất hiện.



Vì BaSO_4 rất ít tan nên phản ứng trên xảy ra đến cùng ($\Delta G_{298}^0 = -540 \text{ kJ/mol}$).

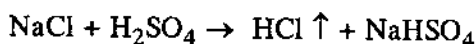
Trường hợp chất phản ứng và sản phẩm đều ít tan thì cân bằng sẽ chuyển dịch về phía chất ít tan hơn.

Chẳng hạn khi ta đổ dung dịch NaI vào AgCl (màu trắng), ta sẽ được kết tủa AgI màu vàng nhạt theo phản ứng :

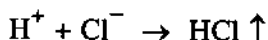


5.2.6.2.3. Phản ứng tạo thành chất dễ bay hơi

Ví dụ 1. Cho dung dịch H_2SO_4 vào dung dịch NaCl , ta thấy khí HCl bay lên :

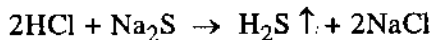


Phương trình ion là :

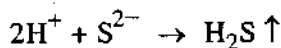


Khi đun nóng, có thể đuổi gần như hoàn toàn khí HCl ra khỏi dung dịch.

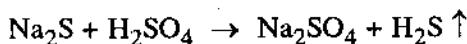
Ví dụ 2. Cho dung dịch HCl vào dung dịch Na₂S, thấy khí H₂S bay ra có mùi trứng thối.



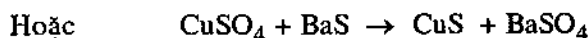
Phương trình ion là :



Thực tế, có những phản ứng đồng thời tạo ra những sản phẩm là chất vừa ít tan, vừa điện li yếu hoặc dễ bay hơi làm cho cân bằng cũng chuyển dịch mạnh theo chiều thuận của phản ứng.



Khí H₂S vừa dễ bay hơi vừa ít tan trong nước.



Các hợp chất CuS và BaSO₄ đều là chất ít tan, phản ứng có $\Delta G_{298}^\circ = -248,91 \text{ kJ/mol}$.

Đa số các phản ứng hóa học vô cơ là những phản ứng xảy ra trong dung dịch chất điện li. Phản ứng không có sự thay đổi hóa trị của các nguyên tố mà chỉ có sự đổi chỗ của các ion thành phần, đó là phản ứng giữa các ion. Phản ứng xảy ra khi tạo thành chất ít điện li, dễ bay hơi hoặc kết tủa.

5.2.7. Sự thủy phân của muối

Phản ứng trao đổi xảy ra giữa các thành phần của chất tan và dung môi được gọi là dung môi phân. Trường hợp dung môi là nước thì sự dung môi phân được gọi là sự thủy phân.

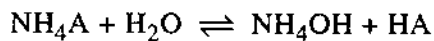
Nhiều chất khác nhau có thể bị thủy phân, ví dụ các muối, protein, este ... thường gặp trong hóa học vô cơ là sự thủy phân của muối tức là phản ứng trao đổi giữa các ion của muối với các ion của nước làm cho cân bằng ion hóa của muối bị chuyển dịch.

Người ta thường gặp 3 trường hợp muối thủy phân.

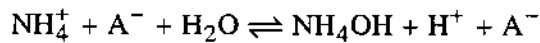
5.2.7.1. Sự thủy phân của muối tạo hơi axit mạnh, bazơ yếu

Ví dụ : Các muối NH₄Cl, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄... (công thức chung NH₄A).

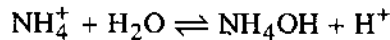
Khi tan trong nước, với dung dịch không đậm đặc lắm, chúng điện li hoàn toàn thành các ion NH₄⁺ và A⁻. Vì NH₄OH là bazơ yếu còn axit HA là axit mạnh, chúng có thể thủy phân như sau :



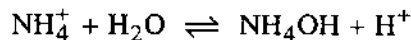
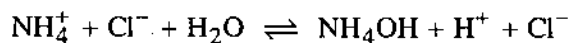
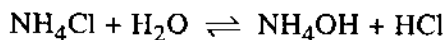
Phương trình ion có dạng :



Thu gọn ta được :



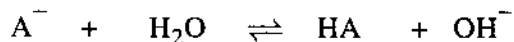
Phản ứng tạo ra axit mạnh nên môi trường có tính chất axit. Chẳng hạn sự thủy phân của muối NH_4Cl :



môi trường có tính axit

5.2.7.2. Sự thủy phân của muối tạo bởi bazơ mạnh, axit yếu

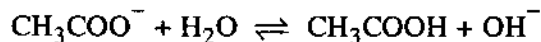
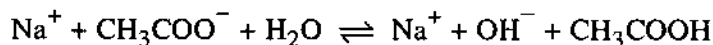
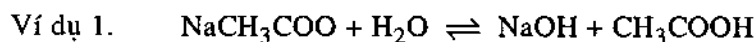
Trường hợp muối tạo bởi axit yếu, bazơ mạnh dạng NaA khi tan trong nước, nếu dung dịch không đậm đặc lắm sẽ phân li hoàn toàn thành các ion Na^+ và A^- . Vì HA là axit yếu nên A^- là bazơ mạnh có phản ứng sau :



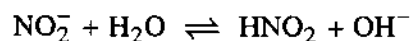
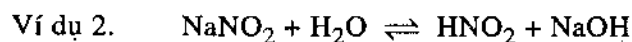
muối chưa bị
thủy phân

axit tự do bazơ tự do

Sự thủy phân của muối NaCH_3COO , Na_2CO_3 , NaNO_2 ... thuộc loại này.



Phản ứng tạo thành bazơ mạnh phân li ra ion OH^- làm cho môi trường có tính chất bazơ.



môi trường có tính bazơ

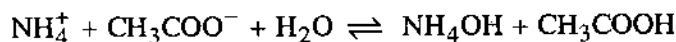
5.2.7.3. Sự thủy phân của muối tạo bởi axit yếu, bazơ yếu

Các muối này tạo bởi axit yếu ví dụ CH_3COOH , H_2CO_3 , HCN , HNO_2 ... và bazơ yếu như NH_4OH , $\text{Al}(\text{OH})_3$...

Chẳng hạn sự thủy phân của $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$.

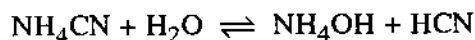


Phương trình ion :

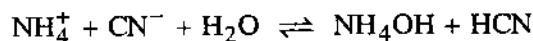


Cũng như các trường hợp trên, khi hòa tan $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ vào nước, nếu nồng độ không đậm đặc lắm, chúng sẽ phân li hoàn toàn ra NH_4^+ và CH_3COO^- , khi phản ứng với nước tạo thành NH_4OH và CH_3COOH là bazơ yếu và axit yếu.

Ví dụ sự thủy phân của NH_4CN .



Phương trình ion :



Phản ứng tạo ra một axit yếu, một bazơ yếu nên môi trường gần như trung tính. Nếu $K_A > K_B$ thì môi trường hơi axit, nếu $K_B > K_A$ môi trường hơi có tính bazơ, còn nếu $K_A = K_B$ thì môi trường trung tính.

Tóm lại khi thủy phân muối sẽ tạo thành bazơ và axit đã sinh ra muối đó, nếu axit mạnh hơn thì môi trường có tính axit, nếu bazơ mạnh hơn thì môi trường có tính bazơ, còn nếu axit và bazơ tương đương nhau thì môi trường trung tính. Trong phương trình thủy phân của muối, chỉ những chất nào là yếu mới viết dưới dạng phân tử.

5.2.7.4. Độ thủy phân

Để đặc trưng cho khả năng thủy phân của muối, người ta đưa ra khái niệm độ thủy phân.

Độ thủy phân h là một đại lượng đặc trưng cho mức độ thủy phân của một muối, nó được xác định bằng tỉ số giữa nồng độ (hay số phân tử) muối đã thủy phân và nồng độ (hay số phân tử) muối hòa tan trong dung dịch.

$$h = \frac{\text{số phân tử muối thủy phân}}{\text{số phân tử muối hòa tan}} = \frac{\text{nồng độ muối thủy phân } C}{\text{nồng độ muối hòa tan } C_0} \quad (5-38)$$

Như vậy $0 \leq h \leq 1$

Thông thường h được tính theo % nghĩa là

$$h(\%) = \frac{C}{C_0} \cdot 100 \text{ hay } 0 \leq h \leq 100\%$$

Độ thủy phân phụ thuộc các yếu tố sau :

- Bản chất của muối : Các muối khác nhau thủy phân nhiều ít khác nhau trong cùng điều kiện như nhau.
- Nhiệt độ : Khi nhiệt độ tăng, độ thủy phân tăng.
- Nồng độ dung dịch : Dung dịch càng loãng, độ thủy phân càng tăng. Điều đó thể hiện ở biểu thức (5-39).

$$h = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (5-39)$$

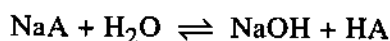
trong đó K là hằng số thủy phân, C là nồng độ mol/l của dung dịch.

Độ thủy phân còn phụ thuộc pH của môi trường. Vì quá trình thủy phân là quá trình thuận nghịch nên khi thay đổi nồng độ muối cũng là thay đổi nồng độ nước, là chất tham gia phản ứng. Ngoài ra, phản ứng thủy phân luôn tạo ra một axit và một bazơ nên thay đổi pH sẽ ảnh hưởng đến nồng độ sản phẩm và ảnh hưởng tới cân bằng thủy phân.

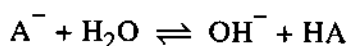
5.2.7.5. Hằng số thủy phân K_{tp}

Như đã nói ở trên, phản ứng thủy phân là phản ứng thuận nghịch do đó sẽ dẫn đến cân bằng. Cân bằng thủy phân đặc trưng bởi hằng số cân bằng gọi là hằng số thủy phân.

* Muối tạo bởi axit yếu và bazơ mạnh dạng NaA thủy phân theo phương trình :



Phương trình ion thu gọn :



Hằng số cân bằng của phản ứng là :

$$K = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-][\text{H}_2\text{O}]} \quad (5-40)$$

Dung dịch thủy phân thường loãng, lượng nước rất lớn trong khi lượng nước tham gia phản ứng thủy phân rất nhỏ nên có thể coi lượng nước trong dung dịch là không đổi nghĩa là bằng lượng nước trước khi phản ứng và bằng hằng số nên biểu thức (5-40) có thể viết như sau :

$$K[H_2O] = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = K_{tp} \quad (5-41)$$

trong đó $K_{tp} = K \cdot [H_2O] = \text{const}$

Biến đổi biểu thức K_{tp} bằng cách nhân cả tử và mẫu số với $[H^+]$ ta được :

$$K_{tp} = \frac{[HA][OH^-][H^+]}{[A^-][H^+]} \quad (5-42)$$

Biết tích số $[H^+][OH^-]$ là tích số ion của nước K_{H_2O} và $K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$ nên

$$\frac{[HA]}{[A^-][H^+]} = \frac{1}{K_a}$$

Thay vào biểu thức (5-42) ta được

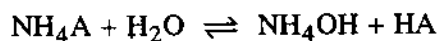
$$K_{tp} = \frac{K_{H_2O}}{K_a} \quad (5-43)$$

Như vậy, hằng số thủy phân của muối tạo bởi axit yếu và bazơ mạnh bằng tỉ số giữa tích số ion của nước với hằng số axit của axit yếu đó.

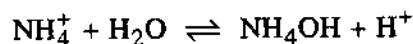
Ví dụ hằng số thủy phân của $NaCH_3COO$ là

$$K_{tp} = \frac{K_{H_2O}}{K_{CH_3COOH}} = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} \quad \text{ở } 25^\circ C$$

* Muối tạo bởi axit mạnh và bazơ yếu dạng NH_4A thủy phân như sau :



Phương trình ion :



Hằng số thủy phân có dạng :

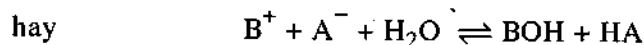
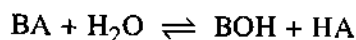
$$K_{tp} = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]}$$

Nhân cả tử và mẫu với $[OH^-]$ ta được :

$$K_{tp} = \frac{[NH_4OH][OH^-][H^+]}{[NH_4^+][OH^-]}$$

$$K_{tp} = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4OH}} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}}$$

* Muối tạo bởi axit yếu (HA có hằng số K_a) và bazơ yếu (BOH có hằng số K_b) thủy phân theo phương trình :



Hằng số thủy phân :

$$K_{tp} = \frac{[BOH][HA]}{[B^+][A^-]}$$

Nhân cả tử và mẫu số với $[H^+][OH^-]$ ta được :

$$K_{tp} = \frac{[BOH][HA][H^+][OH^-]}{[B^+][OH^-][A^-][H^+]}$$

$$K_{tp} = \frac{[H^+][OH^-]}{K_b K_a} = \frac{10^{-14}}{K_a \cdot K_b} \quad (5-44)$$

Ví dụ hằng số thủy phân của NH_4CH_3COO là

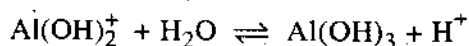
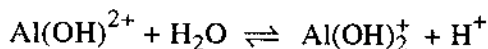
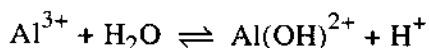
$$K_{tp} = \frac{K_{H_2O}}{K_{CH_3COOH} \cdot K_{NH_4OH}} = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}} \quad (5-45)$$

Các yếu tố ảnh hưởng đến hằng số thủy phân :

Hằng số thủy phân $K_{tp} = K \cdot [H_2O] = \text{const}$ thực chất là một hằng số cân bằng vì vậy nó không phụ thuộc nồng độ dung dịch mà chỉ phụ thuộc bản chất của muối và nhiệt độ. Trong cùng điều kiện, các muối khác nhau có hằng số thủy phân khác nhau. K_a và K_b càng nhỏ thì K_{tp} càng lớn. Khi nhiệt độ tăng K tăng nên K_{tp} cũng tăng.

Ngoài ra biểu thức (5-39) đã chứng tỏ dung dịch càng loãng thì thủy phân càng mạnh.

Các muối đa axit hay đa bazơ thủy phân theo từng nấc. Nấc đầu mạnh, các nấc sau yếu dần. Chẳng hạn muối $AlCl_3$ thủy phân theo 3 nấc với phương trình ion thu gọn như sau :



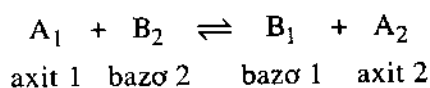
Các muối Fe^{3+} , Sb^{3+} ... cũng thủy phân tương tự Al^{3+} . Các muối Na_3PO_4 , Na_2CO_3 ... cũng thủy phân từng nấc.

Sự thủy phân là nguyên nhân làm thay đổi pH của môi trường, nó cũng là nguyên nhân làm đất chua khi bón phân đạm, hoặc gây ra độ chua thủy phân của đất bởi Al^{3+} . Khi trung hòa axit mạnh bằng bazơ yếu hoặc một bazơ mạnh bằng axit yếu, do có sự thủy phân khiến phản ứng không kết thúc ở đúng pH = 7 mà thường lớn hơn hay nhỏ hơn 7.

5.2.8. Quan niệm axit, bazơ của Bronsted - Laury

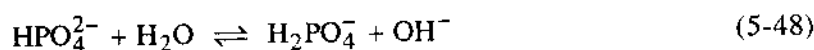
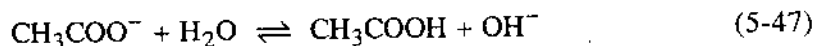
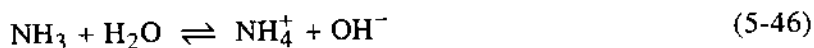
5.2.8.1. *Thuyết axit - bazơ của Arrhenius* áp dụng đúng cho trường hợp dung môi là nước nhưng không áp dụng được cho các dung môi khác, ví dụ HCl khi tan trong benzen mặc dù không điện li ra ion H^+ nhưng vẫn làm đổi màu chất chỉ thị. Rõ ràng là cần phải có một lý thuyết khác chung hơn về axit - bazơ. Năm 1923, gần như cùng một lúc, nhà hóa học Đan Mạch là Bronsted (1879 - 1974) và nhà hóa học Anh là T. Laury (1874 - 1936) đã đưa ra một định nghĩa rộng hơn về axit - bazơ: *Axit là những chất có thể cho proton và bazơ là chất có thể nhận proton*, nên thuyết Bronsted và Laury được gọi là thuyết proton:

Vì proton không tồn tại tự do nên axit chỉ có thể chuyển proton cho bazơ và bazơ đó nhận proton biến thành axit. Thực tế chỉ có thể xảy ra phản ứng chuyển proton dạng:



trong đó A_1 và B_1 là 1 cặp axit - bazơ liên hợp, A_2 và B_2 là cặp axit - bazơ liên hợp khác. Vậy axit và bazơ liên hợp với nó là 1 cặp axit - bazơ hơn kém nhau một proton.

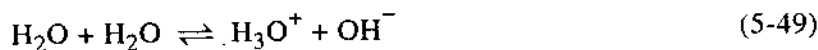
Ví dụ:



Trong phương trình (5-46) ion NH_4^+ là axit liên hợp với bazơ NH_3 , trong phương trình (5-47) CH_3COO^- là bazơ liên hợp với axit CH_3COOH , trong phương trình (5-48) ion HPO_4^{2-} là bazơ liên hợp với axit H_2PO_4^- .

Trong các trường hợp đó nước là axit liên hợp với ion OH^- là bazơ.

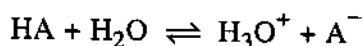
Nhưng nước cũng được coi là chất lưỡng tính vì:



trong đó 1 phân tử nhường proton cho phân tử khác, nó trở thành axit liên hợp (H_3O^+) với bazơ liên hợp H_2O .

5.2.8.2. Cường độ của axit – bazơ

Giả sử có axit HA, ion hóa trong nước theo phương trình sau :



Áp dụng định luật tác dụng khối lượng cho quá trình này, ta được hằng số cân bằng :

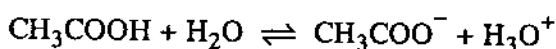
$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Nếu nồng độ của axit không lớn lắm, nồng độ của nước có thể xem là không đổi và đưa vào hằng số cân bằng :

$$K_{\text{HA}} = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (5-50)$$

Hằng số K_{HA} được gọi là hằng số axit hay hằng số ion hóa của axit HA.

Ví dụ : Axit axetic ion hóa trong nước :



$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

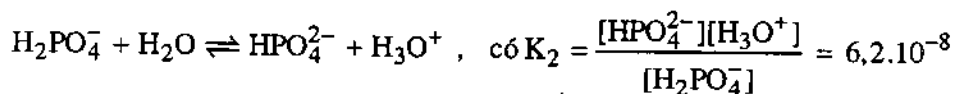
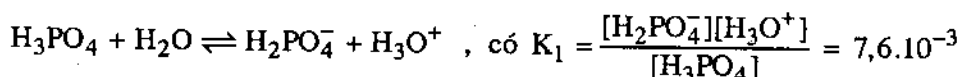
Cũng như mọi hằng số cân bằng khác, hằng số axit phụ thuộc bản chất của axit, mỗi axit trong những điều kiện như nhau sẽ cho những hằng số khác nhau, hằng số càng lớn thì axit càng mạnh. Ngoài ra hằng số axit còn phụ thuộc nhiệt độ. Ví dụ ở 25°C hằng số axit của các axit HF, CH_3COOH và HCN như sau :

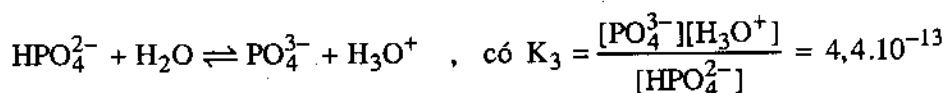
$$K_{\text{HF}} = 7,70 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{\text{HCN}} = 7,3 \cdot 10^{-10}$$

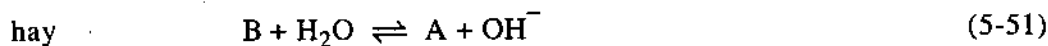
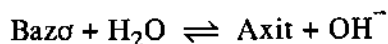
Đối với những axit nhiều nấc (như H_3PO_4) cũng có hằng số từng nấc :





Người ta có thể tính được hằng số axit dựa theo các dữ kiện nhiệt động và có thể tính theo các dữ kiện thu được bằng thực nghiệm với các phép đo có độ chính xác khác nhau.

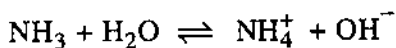
Các hằng số bazơ cũng lập được như các hằng số axit, ví dụ :



hằng số bazơ là :

$$K_b = \frac{[\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (5-52)$$

Chẳng hạn



$$K_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

Hằng số bazơ cũng giống như hằng số axit chỉ phụ thuộc bản chất của bazơ và nhiệt độ.

Đối với một cặp axit – bazơ liên hợp, khi K_a càng lớn thì K_b càng nhỏ và ngược lại. Như vậy K_a và K_b là hai đại lượng tỉ lệ nghịch với nhau. Có thể lập mối quan hệ giữa K_a và K_b khi nhân hai biểu thức (5-50) và (5-52) với nhau (gọi axit là A, bazơ là B) :

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}]} \cdot \frac{[\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = \text{const}$$

Ở 25°C :
$$K_a \cdot K_b = 10^{-14} \quad (5-53)$$

do đó :

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$

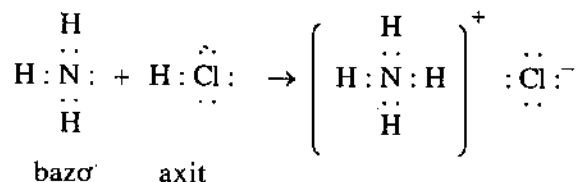
(5-54)

Dùng biểu thức này để tính $\text{p}K_a$ cho các bazơ liên hợp và ngược lại tính được $\text{p}K_b$ cho các axit liên hợp khi biết $\text{p}K_b$ và $\text{p}K_a$.

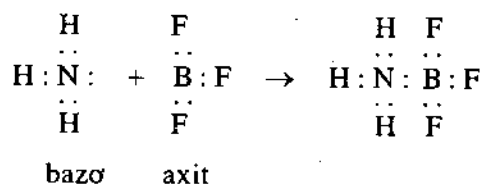
Thuyết axit - bazơ của Bronsted - Laury có thể áp dụng cho các phản ứng axit - bazơ của Arrhenius, các quá trình thủy phân, quá trình dimer... nhưng nó không áp dụng

được cho các phản ứng axit - bazơ mà trong đó không có mặt proton. Do đó cùng với thuyết proton, thuyết electron của Liuyt đã ra đời năm 1923. Theo Liuyt, bazơ là những chất cho cặp electron để tạo thành liên kết cộng hóa trị và axit là những chất nhận cặp electron. Như vậy tương tác axit - bazơ là sự tạo thành liên kết cộng hóa trị kiểu cho nhận đặc trưng cho sự tạo thành các phức chất.

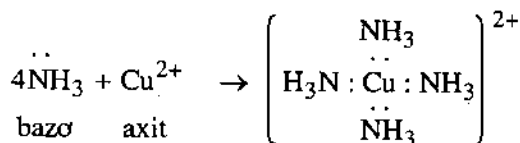
Ví dụ 1.



Ví dụ 2.



Ví dụ 3.



Trong 3 ví dụ trên chỉ ví dụ 1 là axit - bazơ theo Bronsted - Laury còn ví dụ 2 và 3 là axit - bazơ theo Liuyt.

Như vậy thuyết Liuyt đã đưa thêm các axit - bazơ không chứa proton, nhưng nhược điểm chính của thuyết này là không giải quyết được vấn đề độ mạnh của axit và bazơ như thuyết Arrhenius và thuyết Bronsted - Laury.

5.2.9. Tính pH của các dung dịch

Ở đây chủ yếu vận dụng thuyết Bronsted - Laury và thuyết Arrhenius để tính pH của các dung dịch.

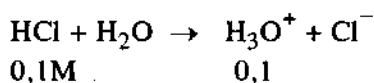
5.2.9.1. Đối với các axit, bazơ mạnh

Chủ yếu dựa vào nồng độ ban đầu của axit, bazơ và phương trình phân li của các axit, bazơ đó.

5.2.9.1.1. Đối với axit mạnh

Ví dụ 1. Tính pH của dung dịch HCl 0,1M.

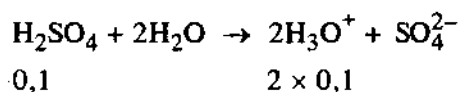
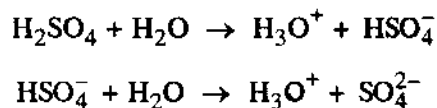
Phương trình điện li của HCl như sau :



$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 10^{-1} = +1$$

Ví dụ 2. Tính pH của dung dịch H_2SO_4 0,1M.

Axit H_2SO_4 điện li theo phương trình



$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 0,2 = -\lg 2 \cdot 10^{-1} \\ &= +1 - 0,301 = +0,699. \end{aligned}$$

5.2.9.1.2. Đối với bazơ mạnh

Ví dụ 1. Tính pH của dung dịch KOH 0,1M.

KOH điện li trong dung dịch như sau :



Cách 1. Biết $[\text{OH}^-] = 0,1$ ion - g/l, tính được $[\text{H}^+]$ theo

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \text{ (ion - g/l)}$$

Sau đó tính : $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-13} = 13.$

Cách 2. Từ nồng độ $[\text{OH}^-]$, tính pOH rồi dựa vào biểu thức (5-53) tính được pH như sau :

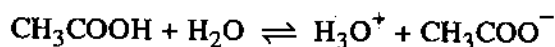
$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 10^{-1} = 1$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1 = 13.$$

5.2.9.2. Tính pH của dung dịch axit yếu (CH_3COOH , HCN , ...)

Ví dụ 1. Tính pH của dung dịch CH_3COOH 0,1M.

Trong dung dịch CH_3COOH điện li như sau :



Ở đây ta phải dựa vào độ điện li (α) của axit mới tính được $[\text{H}_3\text{O}^+]$ rồi từ đó mới tính được pH của dung dịch.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COOH}] \text{ điện li, nên } [\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot C$$

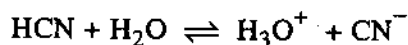
Độ điện li của CH_3COOH giả dụ bằng 2,0%, ta tính được :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{2}{100} \cdot 0,1 = 2 \cdot 10^{-3}$$

và
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 2 \cdot 10^{-3}$$
$$= 3 - 0,301 = 2,699$$

Ví dụ 2. Tính pH của dung dịch HCN 0,1M, biết hằng số điện li của HCN bằng $7,3 \cdot 10^{-10}$.

Axit HCN điện li trong dung dịch nước như sau :

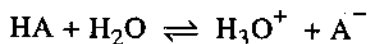


$$\begin{aligned}\alpha &= \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{7,3 \cdot 10^{-10}}{0,1}} \\ &= \sqrt{7,3 \cdot 10^{-9}} \\ &= 8,544 \cdot 10^{-5}\end{aligned}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot C = 8,544 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1} = 8,544 \cdot 10^{-6} \text{ (ion - g/l)}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 8,544 \cdot 10^{-6} = 6 - 0,931 = 5,069$$

Trường hợp chung, biết K_a của axit và nồng độ axit, ta tính như sau :



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Ở đây theo phương trình nồng độ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$, vì axit yếu nên $[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - x$; vì x nhỏ nên coi $[\text{HA}] \approx C_{\text{HA}}$ ta có :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{HA}}$$

$$2\lg[H_3O^+] = \lg K_a + \lg C_{HA}$$

$$-\lg[H_3O^+] = \frac{1}{2}(-\lg K_a - \lg C_{HA})$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg C_{HA}) \quad (5-55)$$

Với công thức này ta không những có thể tính pH của dung dịch axit yếu mà còn có thể tính pH của dung dịch muối tạo bởi axit mạnh, bazơ yếu.

Ví dụ : Tính pH của dung dịch NH_4Cl 0,2M, cho $K_{NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

Trong dung dịch : $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

Sau đó $NH_4^+ + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_4OH$

Vì $[NH_4^+] = [NH_4Cl]$ và $[H_3O^+] = [NH_4OH]$ nên

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg C_a)$$

$$C_a = C_{NH_4^+} = [NH_4^+]$$

$$pK_a = pK_{NH_4^+} = 14 - pK_{NH_4OH} ; \quad pK_{NH_4OH} = -\lg K_{NH_4OH} \\ = 5 - 0,243 = 4,757$$

$$pK_{NH_4^+} = 14 - 4,757 = 9,243$$

$$pH = \frac{1}{2}(9,243 - \lg 0,2)$$

$$pH = 4,272.$$

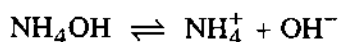
Môi trường có tính axit yếu.

5.2.9.3. Tính pH của dung dịch bazơ yếu

Bazơ yếu bao gồm dung dịch các bazơ yếu như NH_4OH và dung dịch của các muối tạo bởi bazơ mạnh, axit yếu. Ở đây ta phải tính $[OH^-]$ hoặc từ $[OH^-]$ tìm pOH rồi tìm ra pH.

Ví dụ 1. Tính pH của dung dịch NH_4OH 0,2M biết độ điện li của NH_4OH là 2%.

NH_4OH điện li trong dung dịch



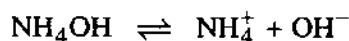
$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C = \frac{2}{100} \cdot 0,2 = \frac{0,4}{100} = \frac{4}{1000} = 4 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-3}} = 2,5 \cdot 10^{-12}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 2,5 \cdot 10^{-12} \\ &= -0,3979 + 12 = 11,6021 \end{aligned}$$

Ví dụ 2. Tính pH của dung dịch NH_4OH 0,1M, cho $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Trong dung dịch :



$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-4}} = 1,32 \cdot 10^{-2}$$

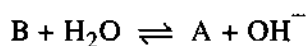
$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C = 1,32 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ (ion - g/l)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{1,32 \cdot 10^{-3}} = \frac{10 \cdot 10^{-15}}{1,32 \cdot 10^{-3}} = 7,57 \cdot 10^{-12} \text{ (ion - g/l)}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 7,57 \cdot 10^{-12} \\ &= -0,879 + 12 = 11,121. \end{aligned}$$

Ví dụ 3. Trường hợp chung, ta lập công thức tính pH của dung dịch bazơ yếu như sau :

Giả sử có bazơ yếu B trong dung dịch điện li như dưới đây :



$$K_b = \frac{[\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Vì A và B là axit và bazơ liên hợp nên $[\text{A}] = [\text{OH}^-]$ và vì bazơ B là yếu nên $[\text{B}] = C_B$, do vậy :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_B}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = K_b \cdot C_B$$

Áp dụng biểu thức (5-53) ta tìm được :

$$\frac{(10^{-14})^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \frac{10^{-14}}{K_a} \cdot C_B$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-14} \cdot \frac{K_a}{C_B}$$

$$2\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = \lg 10^{-14} + \lg K_a - \lg C_B$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \lg C_B).$$

5.2.9.4. Trường hợp dung dịch tạo thành cặp axit - bazơ liên hợp

5.2.9.4.1. Trường hợp hệ gồm 1 cặp axit - bazơ liên hợp, ví dụ hệ đệm gồm một axit và bazơ liên hợp với nó hoặc một bazơ với axit liên hợp với nó.



$$K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}]}$$

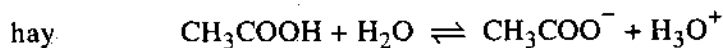
Ở đây A là axit yếu nên $[\text{A}] = C_a$ và $[\text{B}] = C_b$, ta có :

$$K_a = \frac{C_b [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a}$$

$$\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = \lg K_a + \lg \frac{C_b}{C_a}$$

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_b}{C_a}} \quad (5-56)$$

Ví dụ : Tính pH của dung dịch gồm 1 lít dung dịch CH_3COOH 0,1M và 1 lít dung dịch NaCH_3COO 0,1M. Cho biết $\text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,75$.



$$C_a = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0,1}{2} = 0,05 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ (M)}$$

$$C_b = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{0,1}{2} = 0,05 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ (M)}$$

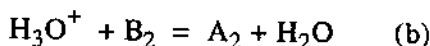
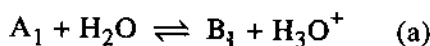
Theo (5-56) tính được :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a + \lg \frac{C_b}{C_a} \\ &= 4,75 + \lg \frac{5 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} \end{aligned}$$

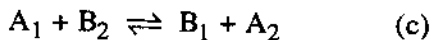
$$\text{pH} = 4,75.$$

5.2.9.4.2. Trường hợp hệ tạo thành hai cặp axit – bazơ liên hợp. Giả sử hệ gồm hai cặp axit - bazơ liên hợp A_1/B_1 và A_2/B_2 trong đó A_1 và A_2 là hai axit còn B_1 và B_2 là hai bazơ liên hợp của hai axit trên.

Trong hệ xảy ra quá trình axit – bazơ sau :



Phương trình tổng quát là :



trong đó
$$K_{a_1} = \frac{[B_1][\text{H}_3\text{O}^+]}{[A_1]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[B_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[A_2]}$$

$$K_{a_1} \cdot K_{a_2} = \frac{[B_1][\text{H}_3\text{O}^+][B_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[A_1][A_2]} \quad (5-57)$$

Đến đây có thể có 2 trường hợp :

Trường hợp 1. Khi nồng độ ban đầu của A_1 và B_2 khác nhau, giả sử $C_{A_1} = nC_{B_2}$.

Vì B_1 và A_2 là sản phẩm của 2 phản ứng (a) (b) nên nồng độ ban đầu của chúng bằng không : $C_{B_1} = C_{A_2} = 0$ còn theo phản ứng (c) thì nồng độ cân bằng của B_1 và A_2 bằng nhau

$$[B_1] = [A_2] = z$$

Vậy nồng độ cân bằng của A_1 và B_2 là :

$$[A_1] = C_{A_1} - [B_1] = nC_{B_2} - z$$

$$[B_2] = C_{B_2} - [A_2] = C_{B_2} - z$$

Khi các axit A_1 và A_2 đều là axit yếu, K_{a_1} và K_{a_2} rất nhỏ và nồng độ $[A_2]$ và $[B_1]$ cũng rất nhỏ, nghĩa là :

$$[B_1] \ll C_{A_1}, \text{ nên } [A_1] = C_{A_1} = nC_{B_2}$$

$$[A_2] \ll C_{B_2}, \text{ nên } [B_2] = C_{B_2}$$

Thay vào (5-57) ta được :

$$K_{a_1} \cdot K_{a_2} = \frac{zC_{B_2}}{z \cdot nC_{B_2}} \cdot [H_3O^+]^2$$

và
$$[H_3O^+]^2 = K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot \frac{nC_{B_2}}{C_{B_2}}$$

$$2\lg[H_3O^+] = \lg K_{a_1} + \lg K_{a_2} + \lg n$$

$$\boxed{pH = \frac{1}{2} (pK_{a_1} + pK_{a_2} - \lg n)} \quad (5-58)$$

Biểu thức này có thể áp dụng cho dung dịch các muối $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2S$...

Trường hợp 2. Khi nồng độ A_1 và B_2 bằng nhau, $C_{A_1} = C_{B_2}$ khi đó $n = 1$ và biểu thức (5-58) có dạng gọn hơn

$$\boxed{pH = \frac{1}{2} (pK_{a_1} + pK_{a_2})} \quad (5-59)$$

Công thức này có thể áp dụng cho các dung dịch gồm 2 cặp axit - bazơ liên hợp có nồng độ ban đầu bằng nhau như NH_4CH_3COO , NH_4HCO_3 , NH_4HS .

$$2\lg[H_3O^+] = -14 + \lg K_a - \lg C_B$$

$$-2\lg[H_3O^+] = 14 - \lg K_a + \lg C_B$$

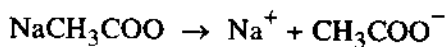
$$pH = \frac{1}{2} (14 + pK_a + \lg C_B)$$

$$\boxed{pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg C_B} \quad (5-60)$$

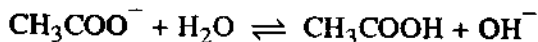
Công thức này dùng để tính pH của dung dịch bazơ yếu như NH_4OH , $NaCH_3COO$...

Ví dụ 1. Tính pH của dung dịch $NaCH_3COO$ 0,5M, cho biết $pK_{CH_3COOH} = 4,75$.

Trong dung dịch, muối NaCH_3COO 0,5M điện li như sau :



Sau đó ion CH_3COO^- thủy phân :

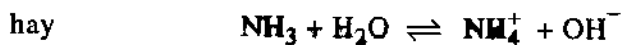
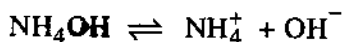


Môi trường có tính chất bazơ. Vì $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$ và vì CH_3COO^- thủy phân không nhiều nên $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$. Áp dụng công thức (V-60) ta tính được

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_a + \frac{1}{2}\lg C_B \\ &= 7 + \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{CH}_3\text{COOH}} + \frac{1}{2}\lg C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \\ &= 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,75 + \frac{1}{2}\lg 5 \cdot 10^{-1} \\ &= + 2,375 + 0,3495 - 0,5 \\ \text{pH} &= 9,2245. \end{aligned}$$

Ví dụ 2. Tính **pH của dung dịch** NH_4OH 0,1M cho $\text{pK}_{\text{NH}_4\text{OH}} = 4,25$.

Trong dung dịch NH_4OH tồn tại cân bằng :



Ở đây NH_3 là bazơ yếu, NH_4^+ là axit liên hợp của nó, do vậy : $[\text{NH}_4\text{OH}] = C_{\text{NH}_4\text{OH}}$;
 $\text{pK}_a = \text{pK}_{\text{NH}_4^+}$

$$\text{pK}_{\text{NH}_4^+} = 14 - \text{pK}_{\text{NH}_4\text{OH}} = 14 - 4,75 = 9,25$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_{\text{NH}_4^+} + \lg C_{\text{NH}_4\text{OH}}) \\ &= 7 + \frac{1}{2}(9,25 + \lg 10^{-1}) \\ &= 7 + \frac{1}{2}(9,25 - 1) = 11,125 \end{aligned}$$

5.2.10. Dung dịch đệm

5.2.10.1. Khái niệm về dung dịch đệm

Nhiều phản ứng hóa học như sự thủy phân của muối, phản ứng trung hòa cũng như nhiều quá trình hóa học khác diễn ra đã làm thay đổi pH của môi trường.

Tuy nhiên với nhiều phản ứng khác, để thực hiện được cần phải duy trì pH của môi trường phản ứng, chẳng hạn để xác định cation Ca^{2+} bằng axit nitrilotriaxetic cần duy trì pH từ 6,8 đến 9 nếu dùng chỉ thị phenolphthalein và pH từ 8,5 đến 9,6 nếu dùng chỉ thị là tymolphthalein, còn để xác định Co^{2+} phải đảm bảo pH trong khoảng từ 6 ÷ 8 nếu dùng đồ trung tính làm chỉ thị. Để phản ứng thủy phân chất béo trong dạ dày người thực hiện được, phải duy trì pH từ 0,9 đến 1,5. Sự thay đổi pH có thể làm cho phản ứng xảy ra theo các hướng khác, thậm chí có thể ngừng phản ứng. Đối với các quá trình sinh học có khi gây những tác hại to lớn. Do vậy để thực hiện các phản ứng hóa học cần phải duy trì được pH của môi trường, các dung dịch đệm sẽ giải quyết vấn đề này.

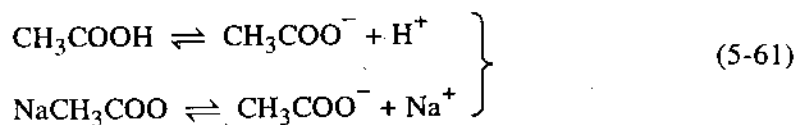
Vậy dung dịch đệm là những dung dịch có khả năng làm ổn định hoặc duy trì pH của môi trường.

Việc thay đổi pH có liên quan đến sự tăng, giảm nồng độ H^+ hoặc OH^- nghĩa là gắn liền với quá trình axit – bazơ nên các dung dịch đệm dùng với mục đích làm ổn định pH là các dung dịch đệm axit – bazơ. Các dung dịch đệm axit – bazơ được tạo nên bằng cách trộn axit yếu với muối của nó hoặc bazơ yếu với muối của nó. Ví dụ : hỗn hợp của CH_3COOH với muối NaCH_3COO , HCN với muối NaCN ... hoặc bazơ NH_4OH với muối của nó NH_4Cl ... Hỗn hợp hai muối có khả năng trao đổi H^+ với nhau như NaHCO_3 và Na_2CO_3 , NaH_2PO_4 với Na_2HPO_4 , Na_2HPO_4 với Na_3PO_4 ... hoặc hỗn hợp các axit amin cũng là các dung dịch đệm. Các đệm axit thường duy trì pH trong môi trường axit, đệm bazơ chỉ duy trì pH trong môi trường bazơ, còn các đệm là hỗn hợp các muối có thể duy trì pH gần môi trường trung tính.

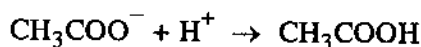
5.2.10.2. Cơ chế tác dụng đệm và đệm dung của dung dịch đệm

Trước hết xét tác dụng đệm của hỗn hợp đệm gồm axit yếu với muối của nó : chẳng hạn CH_3COOH và NaCH_3COO .

Trong dung dịch, các chất điện li như sau :



nếu thêm axit mạnh vào hệ, sẽ có phản ứng :



Kết quả là làm giảm nồng độ H^+ trong hệ nên pH của dung dịch thay đổi ít, điều đó cũng tương tự như cân bằng (5-61) chuyển dịch theo chiều nghịch khi thêm H^+ vào hỗn hợp.

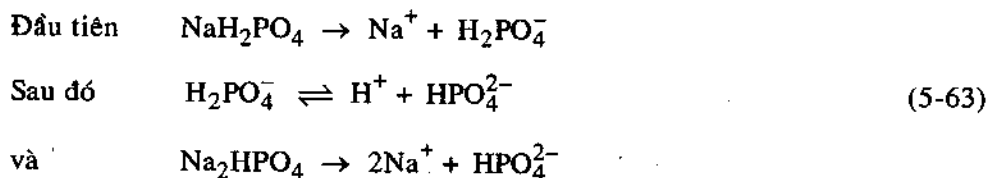
Ngược lại, khi thêm bazơ mạnh (NaOH hoặc KOH) vào hỗn hợp, pH của hệ thay đổi ít. Vì thêm OH^- vào, ion OH^- sẽ phản ứng với ion H^+ của axit làm cho $[\text{OH}^-]$ tăng lên không đáng kể. Điều đó cũng tương tự như sự chuyển dịch cân bằng về phía chiều thuận, bổ sung H^+ chống lại sự tăng $[\text{OH}^-]$.

Hỗn hợp NH_4OH và NH_4Cl cũng giải thích tương tự



Khi thêm axit (H^+) vào hỗn hợp, cân bằng (5-62) chuyển dịch về phía thuận nhưng sự có mặt của ion NH_4^+ trong hỗn hợp sẽ cản trở không cho cân bằng chuyển dịch, khiến cho việc thêm H^+ ít có tác dụng. Ngược lại khi thêm bazơ (OH^-) vào, cân bằng đó chuyển dịch theo chiều nghịch, cũng như phản ứng $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}$ xảy ra, làm giảm ion OH^- nên pH tăng lên ít.

Trường hợp hỗn hợp các muối NaH_2PO_4 và Na_2HPO_4 ta giải thích như sau :



Nếu thêm axit vào hỗn hợp, sự kết hợp giữa ion HPO_4^{2-} với ion H^+ thành H_2PO_4^- giống như sự chuyển dịch cân bằng (5-63) về phía nghịch làm giảm sự tăng $[\text{H}^+]$ khiến cho pH giảm đi rất ít, ngược lại thêm bazơ mạnh vào, thì cân bằng này chuyển dịch theo chiều thuận, tạo thêm ra H^+ để trung hòa bớt OH^- nên pH tăng ít.

Nói tóm lại, khả năng đệm của hỗn hợp axit yếu với muối của nó hoặc bazơ yếu với muối của nó là do sự chuyển dịch cân bằng điện li trong hệ đệm khi thêm axit, bazơ hoặc khi pha loãng dung dịch.

Khả năng đệm của một dung dịch đệm gọi là đệm dung của nó. Đệm dung của một dung dịch đệm được xác định bởi số đương lượng gam axit mạnh hoặc bazơ mạnh phải thêm vào 1 lít dung dịch này để pH của nó thay đổi 1 đơn vị.

Đệm dung càng lớn thì khả năng đệm của dung dịch đệm càng cao và ngược lại.

5.2.10.3. Cách tính pH của dung dịch đệm

Giả sử một hệ đệm là hỗn hợp của một axit yếu có dạng HA nồng độ C_a (mol/l) và muối của nó NaA có nồng độ C_m (mol/l). Trong dung dịch có cân bằng sau :



Hằng số điện li của HA bằng :

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

Vì NaA điện li hoàn toàn nên $[A^-] = C_m$ và vì ảnh hưởng của ion cùng tên A^- làm giảm độ điện li của HA nên $[HA] = C_a$, ta có :

$$K_a = \frac{C_m[H^+]}{C_a}$$

Rút ra : $[H^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_m}$

Lấy logarit hai vế, ta được :

$$\lg[H^+] = \lg K_a + \lg \frac{C_a}{C_m}$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_m}{C_a}$$

(5-65)

Đó là công thức tính pH của dung dịch đệm axit gồm axit yếu với muối của nó, trong đó C_a là nồng độ ban đầu của axit, C_m là nồng độ muối.

Đối với hệ đệm gồm 1 bazơ yếu dạng BOH có nồng độ đầu là C_b và muối của nó BCl chẳng hạn có nồng độ C_m có thể lập công thức tính pH như sau :



Theo (5-64) có :

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$$

Vì BOH là bazơ yếu và BCl điện li hoàn toàn nên ta có :

$$[B^+] = C_m ; [BOH] = C_b$$

nên
$$[OH^-] = K_b \frac{[BOH]}{[B^+]} = K_b \frac{C_b}{C_m}$$

$$pOH = pK_b + \lg \frac{C_m}{C_b}$$

$$pH = 14 - pOH$$

nên
$$\boxed{pH = 14 - pK_b - \lg \frac{C_m}{C_b}} \quad (5-67)$$

Công thức (5-67) là công thức tính pH của hỗn hợp đệm gồm một bazơ yếu với muối của nó trong đó

$$pK_b = -\lg K_b$$

C_b , C_m là nồng độ ban đầu của bazơ và muối.

Nếu trong công thức (5-67) ta chuyển $pK_a = 14 - pK_b$, $C_m = C_a$, C_b là nồng độ bazơ, còn trong công thức (5-65) gọi C_m là C_b , C_a là nồng độ axit ban đầu thì hai công thức có chung dạng là :

$$\boxed{pH = pK_a + \lg \frac{C_b}{C_a}} \quad (5-68)$$

5.2.10.4. Ứng dụng của dung dịch đệm

Các dung dịch đệm thường được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực của hóa học để duy trì pH của môi trường. Trong cơ thể động vật, nồng độ ion H^+ được giữ không đổi là nhờ tác dụng của hai hệ đệm quan trọng nhất trong máu là $Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4$ và $H_2CO_3 - Na_2CO_3$. Dung dịch đệm cũng dùng để duy trì pH thích hợp cho các phản ứng lên men trong phòng thí nghiệm và trong công nghiệp.

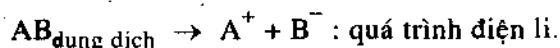
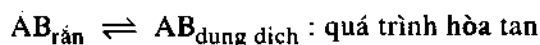
5.2.11. Dung dịch các chất điện li mạnh ít tan

5.2.11.1. Tích số tan

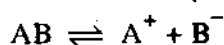
Trong thực tế có những chất như các muối : $AgCl$, $BaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$... cùng với một số chất phân cực như các hidroxit kim loại : $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_4$ và các axit như H_2SiO_3 ... là những chất điện li mạnh nhưng bản thân chúng lại hòa tan ít trong nước, nên được gọi là các chất điện li mạnh ít tan.

Các chất này tan ít nhưng điện li hoàn toàn nên ta có thể hình dung quá trình hòa tan chúng gồm 2 giai đoạn : hòa tan và điện li.

Ví dụ khi cho chất điện li mạnh ít tan dạng AB vào trong nước xảy ra 2 quá trình :



Mặt khác chính các ion A^+ và B^- va chạm nhau có thể tạo thành các phân tử AB rắn nên quá trình hòa tan và điện li là thuận nghịch



Tốc độ của quá trình hòa tan chậm nên quyết định tốc độ chung. Vì sự hòa tan và điện li của AB là cân bằng động, nên áp dụng định luật tác dụng khối lượng cho cân bằng này ta được :

$$K = [A^+][B^-] \quad (5-69)$$

Hằng số này đặc trưng cho sự hòa tan của AB nên gọi là tích số tan. Tích số tan phụ thuộc bản chất của chất tan và phụ thuộc nhiệt độ. Mỗi chất tan trong những điều kiện như nhau có tích số tan khác nhau. Nhiệt độ tăng thì tích số tan tăng.

$$[A^+][B^-] = T_{AB}$$

Tích số $[A^+][B^-]$ gọi là tích số ion - đúng ra là tích số nồng độ các ion trong dung dịch.

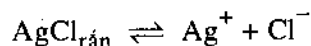
Dung dịch bão hòa : tích số ion = tích số tan.

Dung dịch quá bão hòa : tích số ion lớn hơn tích số tan.

Dung dịch chưa bão hòa : tích số ion nhỏ hơn tích số tan.

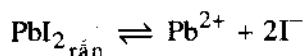
Như vậy điều kiện để hòa tan kết tủa là tích số ion < tích số tan ; điều kiện kết tủa là tích số ion > tích số tan.

Ví dụ : AgCl hòa tan trong dung dịch nước :



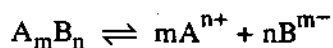
$$T_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$$

Tương tự có PbI_2 hòa tan trong dung dịch nước theo phương trình



$$\text{Tích số tan } T_{PbI_2} = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$$

Một cách tổng quát, có một chất điện li mạnh ít tan A_mB_n hòa tan theo phương trình :



Bằng con đường động học, có thể thiết lập biểu thức tích số tan của A_mB_n như sau :

Gọi v_{ht} là tốc độ hòa tan và v_{kt} là tốc độ kết tủa của A_mB_n ta có :

$$v_{ht} = k_1 \cdot S$$

$$v_{kt} = k_2 \cdot S [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

trong đó k_1 , k_2 là hằng số tốc độ hòa tan và kết tủa, S là diện tích tiếp xúc giữa chất rắn và dung dịch.

Khi cân bằng hòa tan được thiết lập thì $v_{ht} = v_{kt}$ nghĩa là

$$k_1 S = k_2 S [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n \text{ hay}$$

$$K = T_{A_mB_n} = \frac{k_1}{k_2} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n \quad (5-70)$$

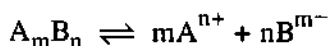
Bảng 5.4 giới thiệu tích số tan của một số chất thông thường.

Bảng 5-4. Tích số tan của một số chất thông thường

Hợp chất	T	Hợp chất	T
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	AgCl	$1,56 \cdot 10^{-10}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$
PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$	AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	FeS	$3,2 \cdot 10^{-18}$
PbSO ₄	$1,38 \cdot 10^{-8}$	ZnS	$1,0 \cdot 10^{-23}$
PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	CuS	$3,2 \cdot 10^{-32}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	HgS	$1,0 \cdot 10^{-52}$

5.2.11.2. Quan hệ giữa độ tan và tích số tan

Trở lại cân bằng



$$S \text{ mol/l} \quad m S \quad n S \text{ ion - g/l}$$

Gọi độ tan của A_mB_n là S mol/l, theo phương trình điện li, xác định được nồng độ của ion A^{n+} là mS ion - g/l và của ion B^{m-} là nS ion - g/l.

$$[A^{n+}] = mS$$

$$[B^{m-}] = nS$$

Thay vào biểu thức (5-70) ta được :

$$T_{A_mB_n} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

$$T_{A_mB_n} = (mS)^m (nS)^n$$

$$T_{A_mB_n} = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$$

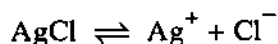
do đó :

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{T_{A_mB_n}}{m^m \cdot n^n}} \quad (5-71)$$

Đây là biểu thức thể hiện mối quan hệ giữa độ tan S và tích số tan T. Nếu biết T có thể tính được S ở cùng nhiệt độ.

Ví dụ 1. Ở 25°C , tích số tan của AgCl bằng $1,56 \cdot 10^{-10}$. Hãy tính độ tan của AgCl tại nhiệt độ đó.

Giải. AgCl hòa tan và điện li như sau :



Với tích số tan $T_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

Gọi độ tan của AgCl là S mol/l ta có :

$$S = \sqrt{T_{\text{AgCl}}}$$

$$= \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}}$$

$$S = 1,249 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/l)}.$$

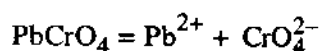
Ví dụ 2. Tính độ tan và tích số tan của PbCrO_4 biết rằng ở 20°C , trong 100ml dung dịch bão hòa của nó có chứa $4 \cdot 10^{-6}$ g PbCrO_4 .

Giải. Trước hết tính nồng độ PbCrO_4 trong dung dịch đã cho

$$C_M = S = \frac{4 \cdot 10^{-6}}{M} \times \frac{1000}{100} = 1,24 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Với $M_{\text{PbCrO}_4} = 323,18 \text{ g}$.

PbCrO_4 điện li như sau :



Do đó $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,24 \cdot 10^{-7}$ ion - g/l và tích số tan của PbCrO_4 là $T_{\text{PbCrO}_4} = [\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = (1,24 \cdot 10^{-7})^2 = 1,54 \cdot 10^{-14}$.

Ví dụ 3. Nếu trộn 2 dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M và KI 0,01M với thể tích bằng nhau, có kết tủa PbI_2 không ? Cho $T_{\text{PbI}_2} = 1,1 \cdot 10^{-9}$. Nếu pha loãng KI 100 lần rồi trộn như trên, có kết tủa không ?

Giải.

Khi trộn $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ và KI với thể tích bằng nhau và vì đây là các chất dễ tan, điện li hoàn toàn nên nồng độ của các ion trong hỗn hợp là :

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{0,01}{2} = 0,005 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ (ion - g/l)}$$

$$[\text{I}^-] = \frac{0,01}{2} = 0,005 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ (ion - g/l)}$$

Tích số nồng độ các ion trong dung dịch là :

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = (5 \cdot 10^{-3})(5 \cdot 10^{-3})^2 = 125 \cdot 10^{-9}$$

Như vậy $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 > T_{\text{PbI}_2}$ nên có kết tủa PbI_2 .

Khi pha loãng KI ra 100 lần, nồng độ $[\text{I}^-] = \frac{0,01}{100} = 10^{-4}$. Khi trộn 2 dung dịch với thể tích bằng nhau, nồng độ các ion trong hỗn hợp là :

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{0,01}{2} = 0,005 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ (ion - g/l)}$$

$$[\text{I}^-] = \frac{10^{-4}}{2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ (ion - g/l)}$$

Tích số ion $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = (5 \cdot 10^{-3})(5 \cdot 10^{-5})^2 = 125 \cdot 10^{-13} = 1,25 \cdot 10^{-11}$.

Như vậy $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 < T_{\text{PbI}_2}$, nên không có kết tủa PbI_2 .

5.2.11.3. Ý nghĩa của tích số tan

Tích số tan thực ra là hằng số cân bằng của quá trình hòa tan và điện li của chất điện li mạnh, ít tan. Do đó nó phụ thuộc bản chất của chất điện li mạnh ít tan và phụ thuộc

hiệt độ. Nó không phụ thuộc nồng độ của các cấu tử trong hỗn hợp. Chỉ có tích số nồng độ các ion là thay đổi : nếu tích số ion $> T_{A_mB_n}$ thì dung dịch quá bão hòa, dung dịch này không bền, chỉ cần cho đũa thủy tinh hoặc một tinh thể mầm vào dung dịch là phần nồng độ lớn hơn sẽ kết tủa, đưa dung dịch về bão hòa. Khi tích số ion $= T_{A_mB_n}$ thì dung dịch bão hòa, còn nếu tích số ion nhỏ hơn tích số tan thì dung dịch chưa bão hòa, ta có thể hòa tan thêm.

5.2.12. Phức chất

5.2.12.1. Khái niệm về phức chất

Phức chất là những hợp chất có cấu tạo phức tạp, thường có bản chất muối nhưng khác các muối đơn cũng như muối kép về cấu tạo, tính chất điện li và một số tính chất khác.

Ví dụ : $[Ag(NH_3)_2]Cl$; $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $K_4[Fe(CN)_6]$... là những phức chất.

5.2.12.2. Thành phần, cấu tạo của phức chất

Phức chất gồm hai phần chính là cầu nội (ion phức) và cầu ngoại.

Cầu nội : còn gọi là ion phức (đặt trong []) thường là cation nếu phối tử là phân tử trung hòa hoặc anion nếu phối tử là anion. Cầu nội gồm ion trung tâm và các phối tử.

Ion trung tâm là cation kim loại, thường là ion của các kim loại chuyển tiếp (bộ d, bộ f) có các orbital trống có khả năng tiếp nhận các "cặp electron cho" của phối tử để tạo ra liên kết phối trí : Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} ... thường là ion trung tâm trong các phức chất.

Phối tử là các phân tử trung hòa hoặc các anion có các cặp electron tự do có thể thực hiện liên kết phối trí với ion trung tâm... Các phối tử phổ biến nhất là NH_3 , H_2O , NO , CN^- , CNS^- , Cl^- ...

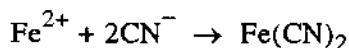
Số phối tử có xung quanh ion trung tâm gọi là số phối trí. Những ion có số phối trí 2 thì ion phức có cấu tạo đường thẳng, ví dụ $Ag(NH_3)_2^+$; Ion trung tâm có số phối trí 4 thường có cấu tạo hình vuông, ví dụ $Cu(NH_3)_4^{2+}$; còn đa số trường hợp có số phối trí 6, ion phức có cấu tạo hình bát diện.

Trong ion phức, ion trung tâm nằm giữa, các phối tử liên kết với ion trung tâm ở xung quanh.

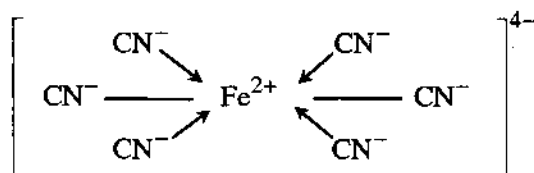
Liên kết giữa ion trung tâm và phối tử trung hòa chủ yếu là liên kết phối trí còn liên kết giữa phối tử anion với ion trung tâm là liên kết cộng hóa trị và liên kết phối trí.

Có thể hình dung ion phức $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ như sau :

Đầu tiên ion Fe^{2+} liên kết với 2 ion CN^- tạo thành $\text{Fe}(\text{CN})_2$.



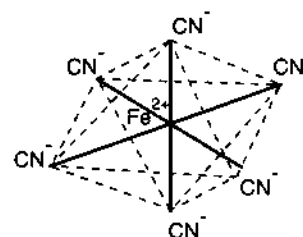
Nhưng vì Fe^{2+} có cấu hình electron là $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ còn có orbital 3d và 4s trống trong khi đó ở các ion CN^- còn có đôi electron trên $\text{MO}_{\sigma_z}^{\text{lk}}$ nên sẽ tạo ra liên kết phối trí với Fe^{2+} trong $\text{Fe}(\text{CN})_2$ tạo thành $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$



trong đó các liên kết $-$ là giữa Fe^{2+} với CN^- và liên kết $\leftarrow$ là liên kết phối trí giữa CN^- với Fe^{2+} .

Tuy nhiên, theo thuyết liên kết hóa trị thì ở ion Fe^{2+} xảy ra sự lai hóa sp^3d^2 tạo thành 6 orbital lai hóa hướng về 6 đỉnh của bát diện đều, lúc đó các ion CN^- liên kết phối trí với 6 orbital lai hóa đó làm cho 6 liên kết đồng nhất nhau.

Trong ion phức có thể chỉ có một loại phối tử, cũng có thể gồm 2 hay nhiều loại phối tử, ví dụ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.



Cấu ngoại : gồm những ion ngược dấu với ion phức có liên kết ion với ion phức.

Cách đọc tên phức chất.

Phức anion : đọc tên ion cấu ngoại trước, còn ion phức thì đọc lần lượt số phối trí, tên phối tử rồi mới đọc đến tên ion trung tâm (nếu cần đọc cả hóa trị).

Phức cation : đọc ion phức trước, cấu ngoại đọc sau.

Cách đọc số phối trí : 1 - mono, 2 - đi, 3 - tri, 4 - tetra, 5 - penta, 6 - hexa, 7 - hepta, 8 - octa, 9 - nona, 10 - deca.

Tên một số phối tử : H_2O - aquơ, NH_3 - amino, CN^- - xiano, NO - nitrozo, CNS^- - thioxiano.

Ví dụ :

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: tetrakali hexaxianofero

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: trikali hexaxianofero

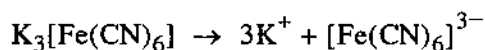
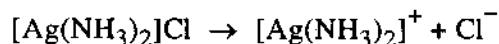
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$: tetraamino đồng (II) sunfat

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}_2$: tetraamino đinitro coban clorua

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$: hexaaquơ coban (II) clorua.

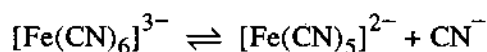
5.2.12.3. Hằng số không bền của phức chất

Phức chất điện li ra ion phức và ion cầu ngoại, đó là sự phân li hoàn toàn.

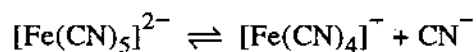


Sau đó ion phức điện li. Phức nhiều phối tử cũng điện li từng nấc, nấc đầu mạnh, các nấc sau yếu dần.

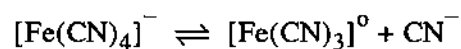
Ví dụ :



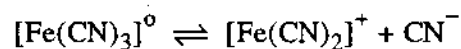
$$\text{có hằng số } K_1 = \frac{[\text{CN}^-][\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-}}{([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})}$$



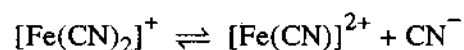
$$\text{có hằng số } K_2 = \frac{([\text{Fe}(\text{CN})_4]^-)[\text{CN}^-]}{([\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-})}$$



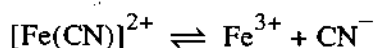
$$K_3 = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_3][\text{CN}^-]}{([\text{Fe}(\text{CN})_4]^-)}$$



$$K_4 = \frac{([\text{Fe}(\text{CN})_2]^+)[\text{CN}^-]}{[\text{Fe}(\text{CN})_3]^0}$$

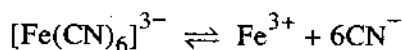


$$K_5 = \frac{([\text{Fe}(\text{CN})]^{2+})[\text{CN}^-]}{([\text{Fe}(\text{CN})_2]^+)}$$



$$K_6 = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]}{([\text{Fe}(\text{CN})]^{2+})}$$

Và tổng quát :



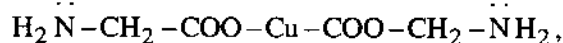
$$\text{với } K = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})}$$

Các hằng số cân bằng này phụ thuộc bản chất của phức chất và phụ thuộc vào nhiệt độ. K càng bé thì phức càng bền, ngược lại K càng lớn thì phức càng không bền, nên người ta gọi là hằng số không bền của phức chất.

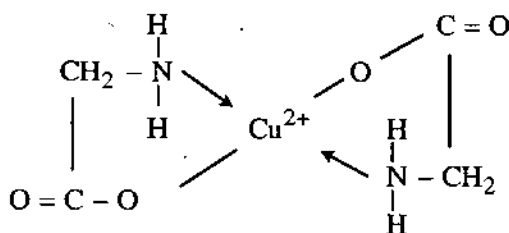
5.2.12.4. Khái niệm về các chất nội phức

Nội phức là những phức chất đặc biệt, thường ranh giới giữa cầu nội và cầu ngoại không rõ ràng. Ngoài ra, các phối tử thường là các chất hữu cơ mạch khá dài. Mỗi phân tử có thể đồng thời thực hiện nhiều mối liên kết với ion trung tâm (ở nhiều vị trí khác nhau) gây ra sự đóng vòng các phân tử ...

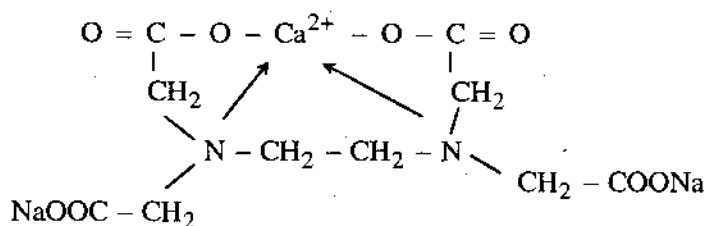
Ví dụ Cu^{2+} tạo với amin axetic axit một muối nội phức sau :



chất này có công thức cấu tạo là :



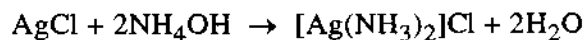
hoặc muối nội phức của Ca^{2+} với EDTA (Etylendiamin tetraaxetic axit) là :



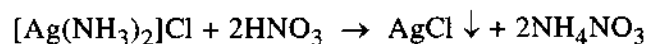
5.2.12.5. Ứng dụng của phức chất

Phức chất có ứng dụng rộng rãi trong phân tích hóa học và trong quá trình tách các chất.

Trong phân tích hóa học người ta xây dựng một phương pháp phức chất để xác định các chất. Chẳng hạn AgCl là chất không tan trong nước nhưng tan nhiều trong NH₄OH, nên dùng NH₄OH để tách AgCl ra khỏi các kết tủa nhóm 5.



sau đó làm kết tủa AgCl bằng cách cho tác dụng với HNO₃.



Hoặc để xác định sự có mặt của ion Fe³⁺ trong dung dịch, người ta dùng ion CNS⁻ để tạo phức Fe(CNS)₃ có màu đỏ máu.

Chương 6

PHẢN ỨNG HÓA HỌC VÀ DÒNG ĐIỆN

(ĐIỆN HÓA HỌC)

Điện hóa học là ngành khoa học nghiên cứu : bản chất của dòng điện trong dung dịch, mối quan hệ giữa các phản ứng hóa học và dòng điện, các quá trình điện cực và các pin điện... Nói một cách khác, *điện hóa học nghiên cứu về mối quan hệ giữa hóa năng và điện năng.*

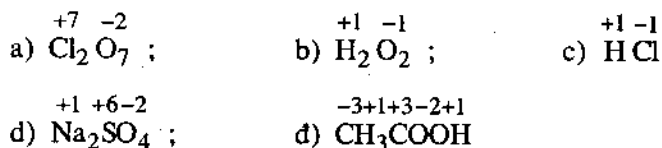
§6.1. PHẢN ỨNG OXI HÓA - KHỬ

6.1.1. Khái niệm về phản ứng oxi hóa - khử

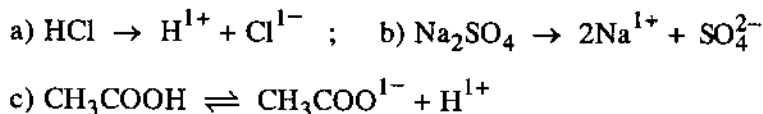
Phản ứng oxi hóa - khử là phản ứng trong đó có sự thay đổi mức oxi hóa (MOXH) của một số nguyên tố do có sự nhường hay nhận electron.

Quá trình nhường electron là quá trình oxi hóa – chất nhường electron là chất khử. Quá trình nhận electron là quá trình khử – chất nhận electron là chất oxi hóa.

Mức oxi hóa (MOXH) của nguyên tố biểu thị mức điện tích mà nguyên tố có thể có được với giả thiết rằng hợp chất chỉ có cấu tạo ion (chỉ chứa liên kết ion). MOXH còn có các tên gọi khác là : số oxi hóa, trạng thái oxi hóa, hóa trị điện hóa. MOXH của nguyên tố trong hợp chất được kí hiệu bằng chữ số kèm theo dấu điện tích ở phía trước, và được ghi ngay phía trên nguyên tố. Ví dụ :



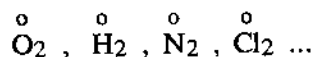
Cần lưu ý rằng : hóa trị của một nguyên tố hay một nhóm nguyên tố trong các hợp chất ion được kí hiệu bằng chữ số với dấu điện tích ở phía sau. Ví dụ :



Nhìn chung, dấu MOXH được xác định bằng cách xem xét liên kết cụ thể trong phân tử hợp chất. Trong một liên kết, nguyên tố nào có độ âm điện lớn hơn thì MOXH mang

dấu (-), có độ âm điện nhỏ thì mang dấu (+). Trên cơ sở đó, người ta thừa nhận một số MOXH chuẩn như sau :

1. Nguyên tố trong đơn chất có MOXH = 0. Ví dụ :



2. Trong một phân tử trung hòa điện, tổng đại số MOXH của các nguyên tố bằng không. Ví dụ : Trong $\overset{+1}{\text{K}}\overset{+7}{\text{Mn}}\overset{-2}{\text{O}}_4$

$$\sum_{\text{K}}^{\text{O}} \text{MOXH} = (+1) + (+7) + (4) \times (-2) = 0$$

3. Oxi có MOXH = - 2, trừ trong các peoxit (hợp chất có liên kết - O - O -) thì oxi có MOXH = - 1.

4. Các kim loại kiềm luôn có MOXH = +1.

5. Hidro có MOXH = +1, trừ trong các hidrua kim loại (như NaH, CaH₂, ...) H có MOXH = - 1, nhưng rất hiếm gặp.

Qua đó ta thấy : trong các chất vô cơ (hợp chất ion), MOXH của nguyên tố, về trị số, thường bằng hóa trị của chúng, chỉ khác nhau về vị trí dấu điện tích.

Đối với các chất hữu cơ, thường không phải là hợp chất ion, người ta ít dùng khái niệm ion, mà dùng đại lượng MOXH cho các nguyên tố. Ở đây MOXH khác với hóa trị của nguyên tố. Chẳng hạn, cacbon trong các hợp chất hữu cơ luôn có hóa trị là 4, nhưng MOXH của nó có các giá trị khác nhau tùy thuộc chất mà nó có mặt.

Ví dụ : Trong CH₄ : C có MOXH - 4

Trong CH₃OH : C có MOXH - 2

Trong CH₂O : C có MOXH 0

Trong C₆H₆ : C có MOXH - 1

Trong CO₂ : C có MOXH + 4

MOXH của nguyên tố chỉ là một khái niệm hình thức, nó không cho một quan niệm về điện tích thực của nguyên tố trong hợp chất, mà chỉ biểu thị “điện tích có khả năng” có được nếu ta coi liên kết giữa các nguyên tố hoàn toàn là liên kết ion.

Tuy nhiên, khái niệm MOXH lại có ý nghĩa quan trọng trong việc phân loại các hợp chất, tiên đoán khả năng phản ứng của các chất, thiết lập và cân bằng phương trình các phản ứng oxi hóa - khử, đặc biệt là các phản ứng hữu cơ.

6.1.2. Cân bằng phương trình phản ứng oxi hóa - khử

Như đã biết, việc thiết lập phương trình của phản ứng oxi hóa - khử phải dựa vào nguyên tắc : tổng số electron chất khử nhường đi bằng tổng số electron chất oxi hóa nhận về trong quá trình phản ứng, và việc thiết lập được tiến hành qua các bước : lập sơ đồ phản ứng ; căn cứ vào sự thay đổi MOXH của các nguyên tố, xác định chất oxi hóa, chất khử và chất làm môi trường ; lập phương trình cho – nhận electron ; xác định hệ số chất oxi hóa, chất khử, chất làm môi trường, được phương trình ion thu gọn ; kiểm tra hai vế và hoàn thành phương trình.

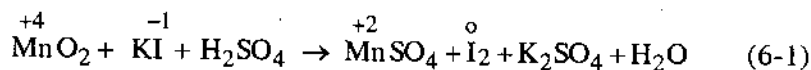
Sau đây ta nghiên cứu một số trường hợp đáng chú ý về phản ứng oxi hóa - khử.

6.1.2.1. Phản ứng đòi hỏi môi trường thích hợp (H^+ , OH^- hay H_2O)

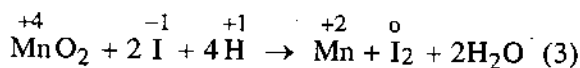
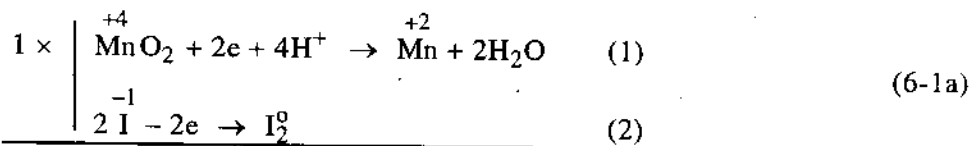
Trường hợp này môi trường không giữ vai trò chất oxi hóa hay chất khử.

Ví dụ. Lập phương trình phản ứng giữa MnO_2 và KI trong môi trường H_2SO_4 .

Sơ đồ phản ứng :



Phương trình trao đổi electron :

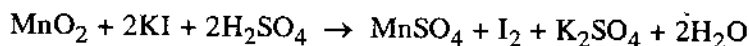


$Mn (MnO_2)$ là chất oxi hóa, thực hiện quá trình khử (1), MOXH giảm : $\overset{+4}{Mn} \rightarrow \overset{+2}{Mn}$.

$I (KI)$ là chất khử, thực hiện quá trình oxi hóa (2), MOXH tăng : $\overset{-1}{I} \rightarrow \overset{0}{I}$.

Ta được phương trình ion thu gọn (3).

Thay các hệ số ở phương trình (6-1a) vào (6-1) và hoàn thành ta được phương trình đầy đủ dưới dạng phân tử :

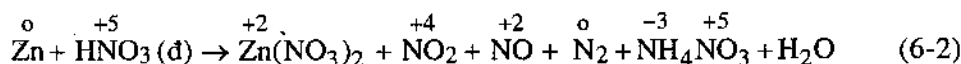


Ở đây H_2SO_4 làm môi trường với hai chức năng : H^+ tham gia tạo H_2O với oxi (trong MnO_2) ; gốc SO_4^{2-} tạo muối với Mn^{2+} và K^+ . Có thể đếm số gốc SO_4^{2-} ở vế phải phương trình, hoặc dựa vào số nguyên tử oxi trong MnO_2 , để xác định số phân tử H_2SO_4 .

6.1.2.2. Phản ứng oxi hóa - khử có chất vừa làm môi trường, vừa đóng vai trò chất oxi hóa hay chất khử.

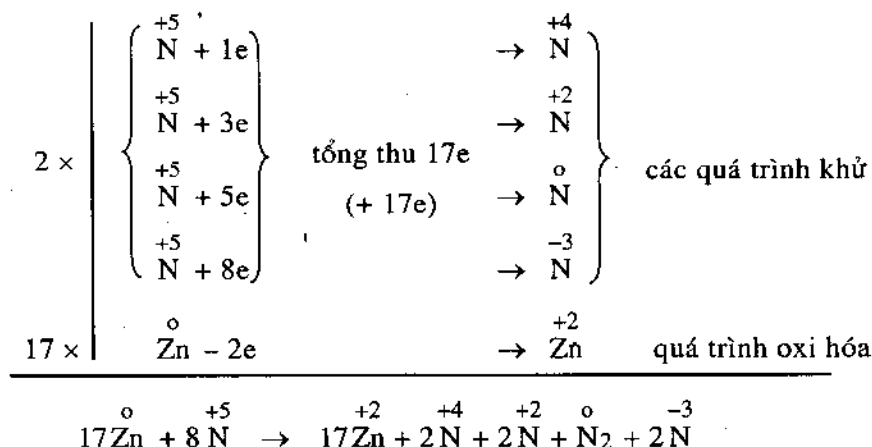
Ví dụ 1. Lập phương trình phản ứng giữa Zn và HNO₃ đặc tạo ra đồng thời các khí NO₂, NO, N₂ và muối amoni.

Sơ đồ phản ứng :

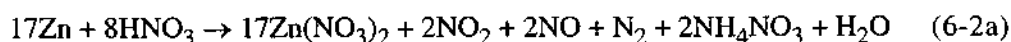


Ở đây Zn là chất khử (có MOXH tăng) : $\overset{0}{\text{Zn}} \rightarrow \overset{+2}{\text{Zn}}$; còn N trong HNO₃ là chất oxi hóa (MOXH giảm) : $\overset{+5}{\text{N}} \rightarrow \overset{+4}{\text{N}} \rightarrow \overset{+2}{\text{N}} \rightarrow \overset{0}{\text{N}} \rightarrow \overset{-3}{\text{N}}$ đồng thời có cả HNO₃ làm môi trường.

Phương trình trao đổi electron :



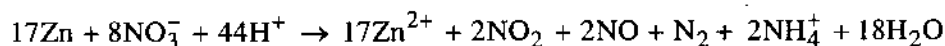
Các phân tử trên phải nằm trong hợp chất của chúng, nghĩa là



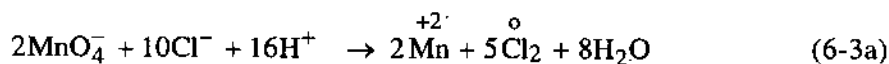
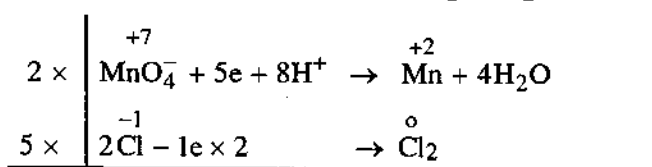
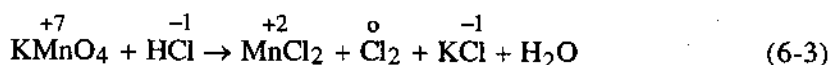
Xem xét tổng số gốc NO₃⁻ trong phân tử các muối nitrat ở vế phải sơ đồ (6-2a) ta thấy phải cân thêm tới 36 phân tử HNO₃ làm môi trường để tạo 36 ion NO₃⁻ và tạo 18 H₂O. Hoàn thành (6-2a) ta được phương trình dạng đầy đủ :



Dạng phương trình ion thu gọn :



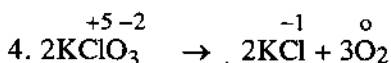
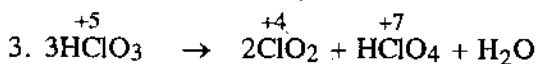
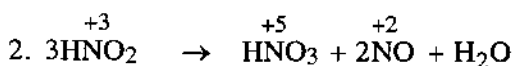
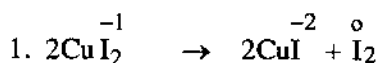
Ví dụ 2. Lập phương trình phản ứng giữa KMnO₄ và HCl.



Từ (6-3a) ta thấy cần 10HCl làm chất khử và 6HCl làm môi trường tạo các muối MnCl_2 và KCl . Do đó ta được phương trình đầy đủ (6-3b). Phương trình ion thu gọn chính là (6-3a).

6.1.2.3. Phản ứng tự oxi hóa - khử

Là phản ứng trong đó một chất vừa là chất oxi hóa, vừa là chất khử. Chẳng hạn các phản ứng phân hủy sau :



Việc xác định hệ số phân tử các chất được tiến hành theo nguyên tắc cân bằng phản ứng oxi hóa - khử đã nêu ở trên. Các bước có thể tiến hành đồng thời tạo điều kiện cho việc cân bằng được tiện lợi hơn.

§6.2. TÍNH DẪN ĐIỆN CỦA DUNG DỊCH ĐIỆN LI

Các dung dịch điện li được gọi là vật dẫn điện loại 2, các phân tử tích điện và tạo nên dòng điện trong dung dịch là các ion. Dẫn điện là một đặc tính quan trọng của các dung dịch điện li, như dung dịch axit, bazơ, muối. Để so sánh khả năng dẫn điện của các dung dịch ta căn cứ vào hai đại lượng là độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng.

6.2.1. Độ dẫn điện riêng

Độ dẫn điện L của một dung dịch điện li biểu thị lượng điện tích đi qua thiết diện ngang của cột dung dịch trong một đơn vị thời gian dưới tác dụng của điện trường có độ chênh lệch điện thế là 1 von/cm. Nó là đại lượng nghịch đảo với điện trở :

$$L = \frac{1}{R} \quad (\Omega^{-1}) \quad (6-4)$$

Theo định luật Ôm :

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (6-5)$$

Ở đây l – độ dài vật dẫn, cm ; S – thiết diện ngang của vật dẫn, cm^2 ; ρ (rô) – điện trở riêng ($\Omega \cdot \text{cm}$), là điện trở của một vật dẫn hình lập phương có cạnh 1cm.

Thay (6-5) vào (6-4) ta được :

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \kappa \frac{S}{l} \quad (6-6)$$

κ (capa) là nghịch đảo điện trở riêng ρ nên được gọi là độ dẫn điện riêng. Theo (6-6), khi $S = 1\text{cm}^2$; $l = 1\text{cm}$ thì $L = \kappa$.

Vậy : *Độ dẫn điện riêng là độ dẫn điện của một cột dung dịch có thiết diện ngang là 1cm^2 và chiều dài 1cm, dưới tác dụng của điện trường có độ chênh lệch điện thế là 1 V/cm.*

Hay : Độ dẫn điện riêng của dung dịch điện li là độ dẫn của 1cm^3 dung dịch đó. Đơn vị đo của κ là $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Khi dòng điện một chiều đi qua dung dịch điện li, dưới tác dụng của điện trường ngoài, các ion chuyển động định hướng : ion dương về cực âm (catôt), ion âm về cực dương (anôt), tạo thành dòng điện trong dung dịch. Độ dẫn điện riêng của dung dịch – khả năng chuyển động của các ion về hai cực – phụ thuộc vào hiệu điện thế đặt vào dung dịch. Khi sự chênh lệch điện thế lớn, độ dẫn điện của dung dịch sẽ tăng lên. Để loại trừ ảnh hưởng đó, người ta sử dụng hiệu điện thế cố định là 1 đơn vị V/cm.

Lúc này, độ dẫn điện riêng chỉ còn phụ thuộc các yếu tố nhiệt độ, nồng độ dung dịch và tốc độ chuyển động của ion. Khi nhiệt độ tăng, độ nhớt của dung dịch giảm, bán kính lớp vỏ solvat của ion giảm, nên độ dẫn điện tăng. Đây là điểm khác của vật dẫn loại 2 (dung dịch điện li) so với vật dẫn điện loại 1 (kim loại) – độ dẫn điện của kim loại giảm khi nhiệt độ tăng.

Ảnh hưởng của nồng độ đến độ dẫn điện riêng

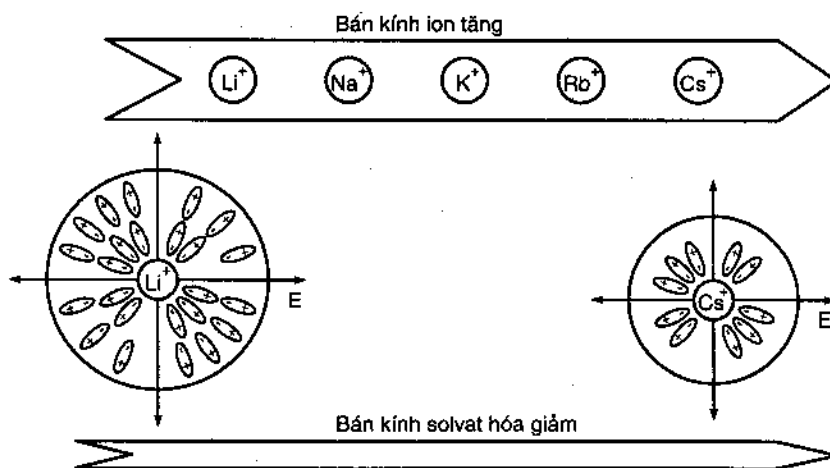
Độ dẫn điện riêng biến đổi theo một đường cong cực đại với nồng độ dung dịch : ở vùng nồng độ nhỏ, sự tăng nồng độ C làm tăng mật độ ion, nên độ dẫn κ tăng ; nếu C đạt tới mức độ lớn nào đó, do hiện tượng tạo khí quyển ion (theo Debai - Hucken), làm giảm mật độ ion hoạt động, do đó làm giảm độ dẫn điện riêng của dung dịch (hình 6.1). Vì vậy, mỗi chất điện li mạnh đều có một giá trị cực đại về độ dẫn điện riêng.

Ảnh hưởng của tốc độ chuyển động ion đến độ dẫn điện riêng

Ở nồng độ xác định, độ dẫn điện riêng phụ thuộc vào tốc độ chuyển động của ion, tức là phụ thuộc bản chất ion, bản chất dung môi, nhiệt độ.

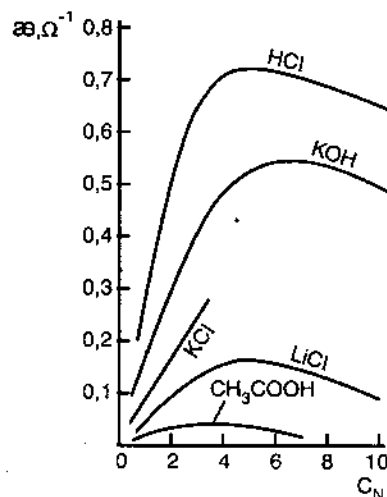
Tốc độ ion là quãng đường mà ion di chuyển được trong một đơn vị thời gian về phía điện cực ngược dấu, nó phụ thuộc vào kích thước ion, diện tích ion và cường độ điện trường. Người ta thường dùng đại lượng tốc độ tuyệt đối để so sánh sự chuyển động của ion trong dung dịch. Đó là vận tốc ion dưới tác dụng của một điện trường 1 V/cm . Đơn vị vận tốc tuyệt đối là $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, kí hiệu V^0 .

Nếu hóa trị ion càng lớn, kích thước ion trong dung dịch càng nhỏ thì tốc độ chuyển động của ion càng lớn. Đối với các ion có cùng hóa trị, ion nào có bán kính ở trạng thái khí càng nhỏ, trong dung dịch nó sẽ solvat hóa càng mạnh, bán kính solvat hóa càng lớn, nên tốc độ của ion càng nhỏ. Ví dụ, trong dãy: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , bán kính khí tăng từ Li^+ đến Cs^+ , nhưng bán kính solvat hóa của chúng thì ngược lại, giảm theo chiều từ Li^+ đến Cs^+ (hình 6.2).



Hình 6.2. Sự giảm bán kính vỏ solvat theo chiều tăng bán kính ion

Do đó tốc độ tuyệt đối của các ion kim loại kiềm trong dung dịch tăng theo thứ tự :



Hình 6.1. Sự phụ thuộc của độ dẫn điện riêng κ của một số dung dịch chất điện li vào nồng độ C_N

$$V_{Li^+.aH_2O}^0 < V_{Na^+.bH_2O}^0 < V_{K^+.cH_2O}^0 < V_{Rb^+.dH_2O}^0 < V_{Cs^+.eH_2O}^0$$

Ở đây số mol nước : $a > b > c > d > e$.

Tuy nhiên, tốc độ tuyệt đối của ion trong dung dịch rất nhỏ vì độ nhớt môi trường lớn, kích thước ion solvat hóa lớn. Do đó, trong thực tế ít dùng V^0 mà dùng một đại lượng khác là *hình độ ion* λ . Đó là tốc độ tuyệt đối của 1 mol ion trong dung dịch pha loãng vô cùng. Đơn vị của λ là $cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot dl g^{-1}$. Ta có :

$$\lambda = F \cdot V^0 \quad (6-7)$$

F – số Faraday, 96.500 culông.

Trong các ion thì H^+ và OH^- có hình độ ion lớn nhất, do đó các dung dịch axit, bazơ có độ dẫn điện lớn nhất so với các dung dịch khác. Khi nhiệt độ tăng, mức độ solvat hóa của các ion giảm, làm cho độ dẫn điện của chất điện li tăng.

6.2.2. Độ dẫn điện đương lượng

Độ dẫn điện đương lượng là độ dẫn của một cột dung dịch có chứa 1 đương lượng gam chất điện li đặt giữa 2 điện cực phẳng cách nhau 1 cm.

Giả sử ta có V lít dung dịch trong đó có chứa 1 đương lượng gam một chất điện li, thì độ dẫn điện đương lượng λ_V của dung dịch được tính theo công thức :

$$\lambda_V = 1000 \cdot V \cdot \kappa \quad (6-8)$$

V – thể tích chứa 1 đlg chất điện li, hay độ pha loãng (lít)

κ – độ dẫn điện riêng của dung dịch, $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Nếu dung dịch có nồng độ C_N (đlg/l), thì $C_N = \frac{1}{V}$, ta sẽ có công thức tính độ dẫn điện đương lượng theo nồng độ

$$\lambda_V = \frac{1000\kappa}{C_N} \quad (6-9)$$

Đơn vị tính λ_V là $cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot dl g^{-1}$.

Theo công thức tính (6-8) hay (6-9), độ dẫn điện tăng với sự pha loãng, đến một nồng độ vô cùng loãng nào đó, λ_V sẽ đạt một giá trị giới hạn. Tương ứng với thể tích $V = \infty$, ta có độ dẫn λ_∞ , là một trong những đại lượng quan trọng nhất đặc trưng cho chất điện li – mỗi chất có một λ_∞ nhất định. Sự phụ thuộc của độ dẫn điện đương lượng vào độ pha loãng được biểu thị trên hình (6.3).

Ảnh hưởng của sự pha loãng đến độ dẫn điện đương lượng các chất điện li mạnh, yếu khác nhau là khác nhau. Đối với chất điện li mạnh thường có λ_V lớn, thì sự pha loãng chỉ có ảnh hưởng khi dung dịch ở nồng độ lớn (hiệu ứng Debai - Hucken), ở nồng độ thấp ảnh hưởng hầu như không đáng kể. Mối quan hệ giữa độ dẫn điện đương lượng với nồng độ chất điện li mạnh được biểu thị bằng công thức :

$$\lambda_V = \lambda_\infty - A\sqrt{C} \quad (6-10)$$

λ_∞ : độ dẫn đương lượng ở thể tích vô cùng lớn,

là hằng số với một chất ;

C : nồng độ chất điện li, dl/g ;

A : hằng số.

Đối với chất điện li yếu, độ dẫn λ_V thường nhỏ và phụ thuộc nhiều vào độ pha loãng : thể tích V càng tăng thì C càng giảm, độ điện li α tăng, khiến λ_V tăng. Giả sử ở thể tích V ta có độ điện li α_V và độ dẫn λ_V , còn khi pha loãng ($V = \infty$), có $\alpha_\infty = 1$ và độ dẫn đương lượng λ_∞ . Từ đó ta có :

$$\frac{\alpha_V}{\alpha_\infty} = \frac{\lambda_V}{\lambda_\infty} \quad \text{hay} \quad \alpha_V = \frac{\lambda_V}{\lambda_\infty} \quad (6-11)$$

Công thức (6-11) cho phép xác định được độ điện li α_V của một dung dịch chất điện li yếu ở nồng độ bất kì với λ_V tương ứng.

6.2.3. Định luật Cônrao (Kohlrausch, Đức, 1840 – 1910)

Định luật này đề cập đến sự chuyển động độc lập của ion trong dung dịch vô cùng loãng. Khi pha loãng vô cùng, khoảng cách giữa các ion rất lớn, lực tương tác giữa chúng tiến tới 0 ; khi đó các ion độc lập với nhau và chuyển động tự do.

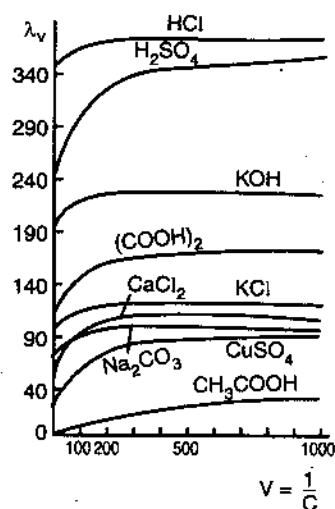
Định luật Cônrao : Khi pha loãng vô cùng, độ dẫn điện đương lượng của một chất điện li bằng tổng linh độ cation và anion của nó :

$$\lambda_\infty = \lambda_\oplus + \lambda_\ominus \quad (6-12)$$

Trong đó : λ_∞ : độ dẫn điện đương lượng khi pha loãng vô cùng, là hằng số

$\lambda_\oplus, \lambda_\ominus$: là linh độ của cation và anion tạo nên chất điện li.

Thay giá trị $\lambda_\oplus, \lambda_\ominus$ tính được theo công thức (6-7) vào (6-12), được :



Hình 6.3. Sự phụ thuộc của độ dẫn điện đương lượng của một số chất điện li vào độ pha loãng dung dịch

(6-13)

$$\lambda_{\infty} = F(V_{\oplus}^{\circ} + V_{\ominus}^{\circ})$$

Ở đây $V_{\oplus}^{\circ}$, $V_{\ominus}^{\circ}$ là tốc độ tuyệt đối của cation và anion.

Nhờ định luật này, ta tính được độ dẫn đương lượng của nhiều chất điện li khó xác định bằng thực nghiệm.

Ví dụ : Tính độ dẫn đương lượng của axit axetic, cho biết độ dẫn đương lượng của các chất điện li mạnh sau (đơn vị đo $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{dl} \cdot \text{g}^{-1}$) : $\lambda_{\text{HCl}} = 426,16$; $\lambda_{\text{NaCH}_3\text{COO}} = 91,01$;

$$\lambda_{\text{NaCl}} = 126,45.$$

Giải. Theo định luật Cơnrao ta có :

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{H}^+}$$

Ta cũng có thể viết :

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}} &= \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{NaCl}} - \lambda_{\text{NaCl}} \\ &= \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} - \lambda_{\text{NaCl}} \\ &= \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - \lambda_{\text{NaCl}} \\ &= \lambda_{\text{HCl}} + \lambda_{\text{NaCH}_3\text{COO}} - \lambda_{\text{NaCl}} \\ &= 426,16 + 91,01 - 126,45 = 390,72 (\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{dl} \cdot \text{g}^{-1}). \end{aligned}$$

6.2.4. Ứng dụng của việc đo độ dẫn

Các phương pháp phân tích dựa vào việc đo độ dẫn điện của dung dịch gọi chung là phương pháp dẫn điện kế. Như đã thấy ở trên, κ và λ_V là những đại lượng phụ thuộc vào nồng độ dung dịch. Như vậy, nếu đo được độ dẫn ta có thể suy ra được nồng độ dung dịch một cách nhanh chóng và chính xác. Theo hướng đó, việc ứng dụng đo độ dẫn được tiến hành theo các trường hợp sau :

6.2.4.1. Xác định độ tan, tích số hòa tan của chất rắn điện li mạnh khó tan

Ví dụ : Xác định độ tan và tích số tan của AgCl ở 25°C . Cho biết độ dẫn các chất sau (25°C) : độ dẫn điện riêng của dung dịch AgCl bão hòa là $3,40 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; độ dẫn điện riêng của nước : $1,6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; độ dẫn điện vô cùng của dung dịch AgCl : $138,26 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{dl} \cdot \text{g}^{-1}$.

$$\lambda_{\infty} = F(V_{\oplus}^{\circ} + V_{\ominus}^{\circ}) \quad (6-13)$$

Ở đây $V_{\oplus}^{\circ}$, $V_{\ominus}^{\circ}$ là tốc độ tuyệt đối của cation và anion.

Nhờ định luật này, ta tính được độ dẫn đương lượng của nhiều chất điện li khó xác định bằng thực nghiệm.

Ví dụ : Tính độ dẫn đương lượng của axit axetic, cho biết độ dẫn đương lượng của các chất điện li mạnh sau (đơn vị đo $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{dlg}^{-1}$) : $\lambda_{\text{HCl}} = 426,16$; $\lambda_{\text{NaCH}_3\text{COO}} = 91,01$; $\lambda_{\text{NaCl}} = 126,45$.

Giải. Theo định luật Cơnrao ta có :

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{H}^+}$$

Ta cũng có thể viết :

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}} &= \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{NaCl}} - \lambda_{\text{NaCl}} \\ &= \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} - \lambda_{\text{NaCl}} \\ &= \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - \lambda_{\text{NaCl}} \\ &= \lambda_{\text{HCl}} + \lambda_{\text{NaCH}_3\text{COO}} - \lambda_{\text{NaCl}} \\ &= 426,16 + 91,01 - 126,45 = 390,72 \text{ (cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{dlg}^{-1}\text{)}. \end{aligned}$$

6.2.4. Ứng dụng của việc đo độ dẫn

Các phương pháp phân tích dựa vào việc đo độ dẫn điện của dung dịch gọi chung là phương pháp dẫn điện kế. Như đã thấy ở trên, κ và λ_v là những đại lượng phụ thuộc vào nồng độ dung dịch. Như vậy, nếu đo được độ dẫn ta có thể suy ra được nồng độ dung dịch một cách nhanh chóng và chính xác. Theo hướng đó, việc ứng dụng đo độ dẫn được tiến hành theo các trường hợp sau :

6.2.4.1. Xác định độ tan, tích số hòa tan của chất rắn điện li mạnh khó tan

Ví dụ : Xác định độ tan và tích số tan của AgCl ở 25°C. Cho biết độ dẫn các chất sau (25°C) : độ dẫn điện riêng của dung dịch AgCl bão hòa là $3,40 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; độ dẫn điện riêng của nước : $1,6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; độ dẫn điện vô cùng của dung dịch AgCl : $138,26 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{dlg}^{-1}$.

Giải.

Độ dẫn điện riêng của AgCl được tính :

$$\kappa_{\text{AgCl}} = \kappa_{\text{AgCl}(\text{do})} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}(\text{do})} = (3,4 - 1,6) \cdot 10^{-6} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

Mặt khác với dung dịch chất điện li mạnh khó tan, độ dẫn điện đương lượng thay đổi ít khi pha loãng, ta có thể viết :

$$\lambda_{\infty} = 1000 \frac{\kappa}{C_N}, \text{ nên}$$

$$C_N = \frac{1000\kappa}{\lambda_{\infty}} = \frac{1000 \cdot 1,81 \cdot 10^{-6}}{138,26} = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ N} \quad \text{hay} \quad 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Tích số tan của AgCl ở 25°C :

$$T_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1,31 \cdot 10^{-5})^2 = 1,72 \cdot 10^{-10}$$

Bằng phương pháp khác xác định chính xác hơn cho $T_{\text{AgCl}} = 1,77 \cdot 10^{-10}$.

Điều đó chính tỏ việc xác định tích số tan của chất bằng phương pháp đo độ dẫn là hoàn toàn tin tưởng được.

6.2.4.2. Chuẩn độ bằng dẫn điện kế

a) Chuẩn độ dung dịch axit – bazơ

Bằng cách đo độ dẫn điện của dung dịch, ta có thể xác định được điểm tương đương (điểm mà axit trung hòa vừa hết lượng bazơ) một cách nhanh chóng và chính xác. Ở điểm tương đương độ dẫn thay đổi đột ngột, vì dung dịch chỉ chứa muối do phản ứng trung hòa tạo ra, còn axit và bazơ đã bị trung hòa hết. Căn cứ vào linh độ cation và anion (λ_{H^+} và λ_{OH^-} là lớn nhất) ta có thể rút ra quy luật : với nồng độ bằng nhau, thì dung dịch axit mạnh hoặc bazơ mạnh có độ dẫn lớn hơn dung dịch muối của chúng ; còn dung dịch axit yếu hay bazơ yếu có độ dẫn điện nhỏ hơn dung dịch muối của chúng. Đó là cơ sở để ta thiết lập đường chuẩn độ axit – bazơ bằng phương pháp đo độ dẫn điện của dung dịch :

Ví dụ : Xác định nồng độ N_A của dung dịch HCl, bằng cách thiết lập đường đo độ dẫn với dung dịch chuẩn là dung dịch NaOH, nồng độ là N_B .

Giải : Lấy một thể tích xác định V_A ml dung dịch HCl, đo độ dẫn của nó. Sau đó lần lượt thêm các thể tích NaOH $V_1, V_2, V_3, \dots$, đi đôi với việc đo độ dẫn dung dịch – ta thấy độ dẫn giảm dần, đến khi HCl bị trung hòa hết là nhỏ nhất (độ dẫn dung dịch NaCl) sau đó lại tăng lên (độ dẫn dung dịch NaOH là chủ yếu) (hình 6.4). Giả sử đến điểm tương đương cần V_B ml NaOH, theo định luật đương lượng ta có :

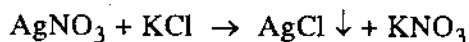
$$V_A \cdot N_B = V_B \cdot N_A$$

và từ đó tính được N_A .

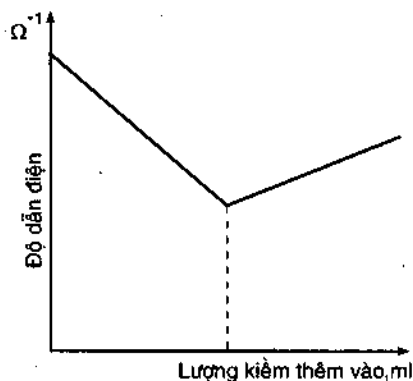
b) Chuẩn độ các dung dịch muối

Yêu cầu của phản ứng chuẩn độ trong trường hợp này là phải tạo thành kết tủa hoặc chất kém điện li, làm thay đổi cơ bản độ dẫn của dung dịch, tạo ra điểm tương đương khi phản ứng kết thúc.

Ví dụ : Xác định nồng độ dung dịch KCl bằng dung dịch AgNO_3 chuẩn dựa vào phản ứng :



Khi phản ứng kết thúc, dung dịch có độ dẫn cực tiểu ; thêm tiếp 1 giọt AgNO_3 sẽ làm độ dẫn tăng nhanh. Việc xác định nồng độ dung dịch KCl cũng dựa vào định luật đương lượng.



Hình 6.4. Đường biến thiên độ dẫn điện của dung dịch khi chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh

§6.3. ĐIỆN CỰC VÀ THẾ ĐIỆN CỰC

6.3.1. Điện cực kim loại

Điện cực kim loại, thường gọi là điện cực, là một hệ thống gồm một bản kim loại nhúng vào dung dịch muối của nó.

Ví dụ điện cực đồng : $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4$; điện cực bạc : $\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3$; điện cực kẽm : $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4$... Một cách tổng quát, một điện cực được kí hiệu là : $\text{Me} \mid \text{Me}_n\text{X}_m$.

Khái niệm về điện cực còn được hiểu rộng hơn : nó có thể chỉ là một thanh kim loại nhúng vào nước, hoặc nhúng vào một dung dịch muối bất kì. Sự xuất hiện điện thế của điện cực gắn liền với sự hình thành lớp điện kép trên bề mặt bản kim loại làm điện cực.

6.3.1.1. Cơ chế xuất hiện điện thế ở điện cực

Ta hãy khảo sát điện cực $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4$. Năng lượng (thế hóa học) của ion đồng trong kim loại và trong dung dịch là khác nhau. Thế hóa học của Cu^{2+} trong dung dịch phụ thuộc vào nồng độ muối. Ở đây xảy ra một trong ba trường hợp sau : nếu hóa thế Cu^{2+} trong dung dịch lớn hơn hóa thế của nó trong kim loại, một số ion Cu^{2+} bị dehydrat hóa (tách lớp vỏ solvat), di chuyển đến bề mặt bản Cu, khiến bề mặt Cu dư điện tích (+). Do lực tương tác tĩnh điện các ion SO_4^{2-} bị hút từ dung dịch về phía bản Cu, tạo nên một lớp điện kép và một cân bằng điện hóa được thiết lập (hình 6.5a). Sự chênh lệch thế giữa hai bản của lớp kép được gọi là *thế điện cực*, kí hiệu là ϵ .

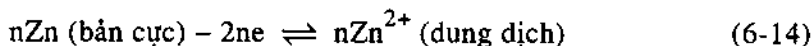
Trường hợp thứ 2, khi nồng độ CuSO_4 đủ nhỏ để cho $\mu_{\text{Cu}^{2+}_{\text{dd}}} < \mu_{\text{Cu}^{2+}_{\text{kl}}}$ thì quá trình sẽ ngược lại – ion Cu^{2+} di chuyển từ bản kim loại Cu vốn trung hòa điện vào dung dịch. Khi đó bản Cu trở nên tích điện (-), đồng thời hình thành một lớp ion trái dấu Cu^{2+} ở lớp dung dịch sát bề mặt bản Cu do lực hút tĩnh điện; kết quả là một lớp điện kép được sinh ra (hình 6.5b), và tương ứng với nó là một điện thế ϵ . Trường hợp thứ 3, nếu $\mu_{\text{Cu}^{2+}_{\text{dd}}} = \mu_{\text{Cu}^{2+}_{\text{kl}}}$, trên bản Cu không tạo ra lớp điện kép.

Như vậy, sự hình thành lớp điện kép trên điện cực là kết quả của quá trình di chuyển các phân tử mang điện (ion) giữa 2 pha rắn (kim loại) và lỏng (dung dịch). Quá trình đó cần phải thực hiện một công điện đồng thời hệ còn phải thực hiện công để cân bằng hóa thế của các ion trong hai pha. Điều đó liên quan đến độ lớn của thế điện cực hình thành.

6.3.1.2. Các yếu tố ảnh hưởng tới thế điện cực

Độ lớn thế điện cực ϵ phụ thuộc vào các yếu tố: bản chất kim loại, nồng độ dung dịch điện cực, nhiệt độ và bản chất dung môi.

Kim loại càng hoạt động, càng dễ tan (ion dễ đi từ pha rắn vào dung dịch), bản kim loại tích càng nhiều điện tích âm và do đó điện thế của điện cực ϵ càng nhỏ. Chẳng hạn, sự hòa tan bản Zn ở điện cực có thể biểu thị:



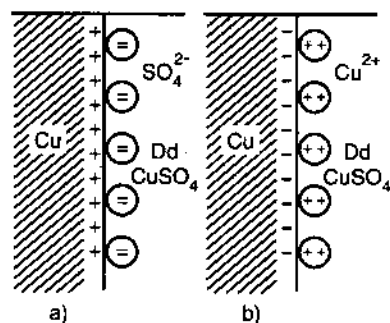
Khi có n mol Zn^{2+} đi vào dung dịch, thì bản cực tích được $2n$ mol electron.

Tính chất dung môi ảnh hưởng nhiều tới sự hòa tan kim loại. Dung môi nào solvat hóa ion kim loại của điện cực càng mạnh thì kim loại dễ hòa tan hơn.

Nhiệt độ tăng làm cho khả năng solvat hóa (hay hydrat hóa) giảm, độ hòa tan của kim loại giảm, số điện tích âm trên bản cực ít, nên thế điện cực ϵ tăng lên.

Nồng độ có ảnh hưởng nhiều đến thế điện cực. Với một điện cực kim loại xác định, dung môi xác định và ở nhiệt độ không đổi, thì nồng độ của dung dịch điện cực là yếu tố quyết định giá trị thế ϵ . Điều này có ý nghĩa lớn trong thực tế.

Ta hãy khảo sát cân bằng (6-14): khi tăng nồng độ Zn^{2+} cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch, nghĩa là độ tan của Zn giảm, làm cho thế điện cực ϵ tăng. Trái lại, giảm nồng



Hình 6.5. Sơ đồ lớp kép (dạng phẳng) trên bản đồng kim loại

a) Hóa thế Cu^{2+} dung dịch > hóa thế Cu^{2+} của kim loại ($M_{\text{Cu}^{2+}_{\text{dd}}} > M_{\text{Cu}^{2+}_{\text{kl}}}$)

b) Hóa thế Cu^{2+} dung dịch < hóa thế Cu^{2+} kim loại ($M_{\text{Cu}^{2+}_{\text{dd}}} < M_{\text{Cu}^{2+}_{\text{kl}}}$)

độ Zn^{2+} , cân bằng (6-14) chuyển dịch theo chiều thuận, nghĩa là Zn tan mạnh hơn, làm giảm điện thế ϵ . Như vậy, thế điện cực kim loại tỉ lệ thuận với nồng độ của dung dịch trong điện cực.

Tại nhiệt độ xác định, khi nồng độ ion chất điện li ở điện cực bằng 1 đơn vị nghĩa là C, hay đúng hơn là $a = 1 \text{ mol/l}$, thì thế điện cực có giá trị xác định, được gọi là thế điện cực tiêu chuẩn, kí hiệu là ϵ_0 . Mỗi kim loại có một thế điện cực tiêu chuẩn xác định (bảng 6.1).

Bảng 6.1. Thế điện cực tiêu chuẩn ϵ_0 của một số kim loại trong dung dịch nước, ở 25°C (dãy điện thế)

Điện cực	Quá trình điện cực	ϵ_0, V
A. Điện cực thuận nghịch với cation		
Li^+ / Li	$\text{Li}^+ + 1e \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3,01
K^+ / K	$\text{K}^+ + 1e \rightleftharpoons \text{K}$	- 2,92
$\text{Ba}^{2+} / \text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	- 2,84
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1,66
$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	- 1,05
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,763
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	- 0,40
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0,23
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0,14
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0,126
H^+ / H	$\text{H}^+ + 1e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$	0
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0,337
$\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}$	$\frac{1}{2}\text{Hg}_2^{2+} + 1e \rightleftharpoons \text{Hg}$	+ 0,807
Ag^+ / Ag	$\text{Ag}^+ + 1e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0,799
Au^+ / Au	$\text{Au}^+ + 1e \rightleftharpoons \text{Au}$	+ 1,7
B. Điện cực thuận nghịch với anion		
S / S^{2-}	$\text{S} + 2e \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	- 0,51
O_2 / OH^-	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	+ 0,40
I_2 / I^-	$\frac{1}{2}\text{I}_2 + 1e \rightleftharpoons \text{I}^-$	+ 0,536
$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 1e \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	+ 1,358

6.3.1.3. Biểu thức tính thế điện cực

Quá trình xảy ra trên điện cực kim loại có thể biểu diễn dưới dạng chung :



Ta xét công đã thực hiện trong quá trình hoạt động của điện cực. Về phương diện điện học, công di chuyển 1 mol ion kim loại từ bản kim loại vào dung dịch hoặc từ dung dịch vào bản kim loại là :

$$A = nF\varepsilon \quad (6-15)$$

Ở đây : n – điện tích ion ; F – số Faraday, culông ; ε – thế điện cực, V.

Về mặt nhiệt động học : sự hòa tan bản cực là một quá trình nhiệt động thuận nghịch, có công hữu ích cực đại, bằng độ giảm thế đẳng áp ΔG , tính cho 1 mol ion là

$$A = -\Delta G = RT \left(\ln K - \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{n+}}} \right) \quad (6-16)$$

Ở đây : R – hằng số khí ; T – nhiệt độ tuyệt đối ; K – hằng số cân bằng của quá trình hòa tan ; a_{Me} – hoạt độ kim loại ở pha rắn ; $a_{\text{Me}^{n+}}$ – hoạt độ ion kim loại Me^{n+} .

Từ phương trình (6-15) và (6-16) ta có :

$$nF\varepsilon = RT \left(\ln K - \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{n+}}} \right)$$

Từ đây rút ra :

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{n+}}} \quad (6-17)$$

Ở nhiệt độ xác định, biểu thức $\frac{RT}{nF} \ln K$ là một hằng số phụ thuộc bản chất điện cực, kí hiệu là ε_0 . Coi hoạt độ kim loại ở pha rắn a_{Me} bằng đơn vị, công thức thế điện cực được viết :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}} \quad (6-18)$$

Phương trình (6-18) gọi là phương trình Nernst biểu thị sự phụ thuộc thế điện cực kim loại vào hoạt độ ion trong dung dịch, vào nhiệt độ và bản chất kim loại.

Nếu thay $R = 8,313 \text{ J/mol}$, $F = 96500 \text{ culông}$ và đổi lôgarit tự nhiên thành lôgarit thập phân, phương trình Nernst có dạng :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 2.10^{-4} \frac{T}{n} \lg a_{Me^{n+}} \quad (6-19)$$

$$\text{Ở } 25^{\circ}\text{C:} \quad \varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}} \quad (6-20)$$

Ở đây ε_0 là thế điện cực tiêu chuẩn, khi $a_{Me^{n+}} = 1$. Đối với dung dịch loãng, người ta dùng nồng độ $C_{Me^{n+}}$ thay cho hoạt độ $a_{Me^{n+}}$.

Các phương trình (6-18), (6-19), (6-20) phản ánh sự phụ thuộc của ε vào bản chất kim loại (ε_0), vào nồng độ và nhiệt độ.

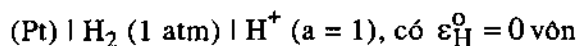
Việc đo điện thế của các điện cực kim loại có ý nghĩa quan trọng. Nó không chỉ giúp ta đánh giá khả năng hoạt động của kim loại, mà còn giúp đánh giá tính chất của dung dịch điện cực... Để đo được điện thế của một điện cực cần có điện cực so sánh hay còn gọi là điện cực tiêu chuẩn.

6.3.2. Điện cực tiêu chuẩn

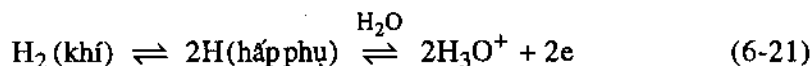
Như đã biết, điện cực tiêu chuẩn nói chung phải là điện cực có hoạt độ ion trong dung dịch điện cực bằng đơn vị, ($a = 1$ ion-gam/l), và thế điện cực phải có giá trị xác định. Nó được sử dụng làm điện cực so sánh để đo điện thế của điện cực cần xác định. Tuy nhiên, mỗi loại điện cực tiêu chuẩn lại có đòi hỏi riêng về cấu tạo, về thiết kế và vận hành.

6.3.2.1. Điện cực hidro tiêu chuẩn

Cấu tạo điện cực gồm : một bản Pt (platin) có phủ lớp muối Pt nhúng vào dung dịch H_2SO_4 có $a_{H^+} = 1$; khí H_2 tinh khiết được bơm vào điện cực dưới áp suất ổn định 1 atm (hình 6.6). Điện cực hidro tiêu chuẩn được kí hiệu :

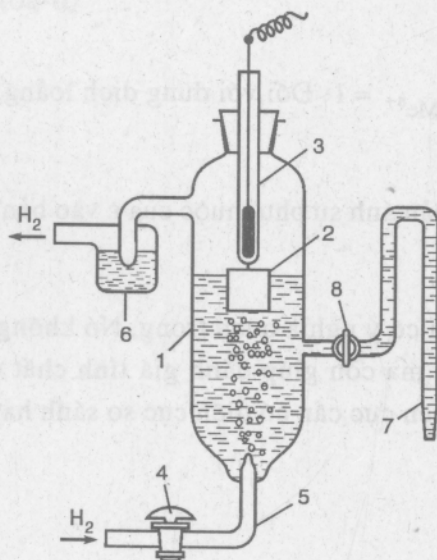


Hoạt động của điện cực hidro : khí H_2 bị hấp phụ lên bề mặt bản Pt, được hoạt hóa trở nên hoạt động, dễ nhường electron (cho bản Pt). Trên bề mặt phân cách giữa platin và dung dịch thiết lập cân bằng :



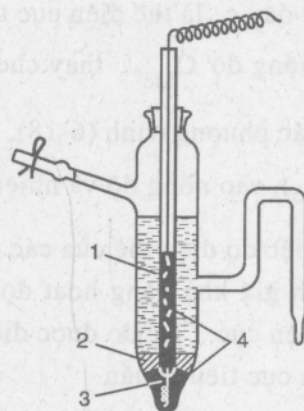
Tương tự như ở điện cực kim loại : lớp điện kép hình thành do cặp $Me | Me^{n+}$, ở đây lớp kép hình thành do cặp cân bằng $H_2 | 2H^+$ tương ứng với 1 điện thế gọi là điện thế của điện cực hidro, kí hiệu là ε_H . Thế điện cực hidro phụ thuộc vào hoạt độ dung dịch axit ở điện cực (H_2SO_4 hoặc HCl) và vào áp suất khí H_2 lên điện cực :

$$\epsilon_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}} \quad (6-22)$$



Hình 6.6. Điện cực hidro

- 1 - Bình điện cực thủy tinh ;
- 2 - Bản platin ;
- 3 - Ống thủy tinh chứa thủy ngân để nối với mạch ngoài ;
- 4, 8 - Khóa ;
- 5 - Ống dẫn khí H_2 ;
- 6 - Van bảo hiểm chứa nước
- 7 - Ống chứa dung dịch để nối điện cực vào mạch nghiên cứu.



Hình 6.7. Điện cực Calomen

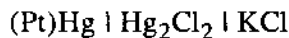
- 1 - Dung dịch KCl
- 2 - Hg_2Cl_2
- 3 - Dây Pt
- 4 - Hg

Ở nhiệt độ xác định, ϵ_H tăng khi hoạt độ axit (a_{H^+}) tăng, và giảm khi áp suất khí H_2 (P_{H_2}) tăng. Điện cực hidro tiêu chuẩn thiết lập với $P_{H_2} = 1$ và $a_{H^+} = 1$, nên $\epsilon_H^0 = 0$ von.

Ưu điểm của điện cực hidro tiêu chuẩn là rất nhạy, với độ chính xác 10^{-5} von. Có thể nói là loại điện cực chính xác nhất. Tuy vậy, các điều kiện thiết lập điện cực rất nghiêm ngặt và khó thực hiện : H_2 phải thật tinh khiết, bản sẽ làm ngộ độc Pt ; $P_{H_2} = 1$ atm, nếu không sẽ ảnh hưởng đến sự hấp phụ, và do đó ảnh hưởng đến ϵ_H^0 dẫn đến $\epsilon_H^0 \neq 0$... Để đảm bảo thực hiện các tiêu chuẩn đó, đòi hỏi phải có hệ thống thiết bị, khiến cho điện cực trở nên cồng kềnh. Vì thế, loại điện này chỉ được dùng cho công việc nghiên cứu, còn để phục vụ sản xuất, người ta dùng các loại điện cực khác thuận tiện hơn, như điện cực Calomen, điện cực quinhidron ...

6.3.2.2. Điện cực Calomen

Cấu tạo : Đáy bình điện cực có thủy ngân kim loại (Hg), trên có lớp muối calomen (Hg_2Cl_2) 1 - 2mm, tiếp theo là dung dịch KCl trong nước. Vật dẫn điện cực là dây Pt (hình 6.7). Điện cực Calomen được kí hiệu :



Calomen là chất khó tan điện li mạnh :



Ion Hg_2^{2+} được hấp phụ lên bề mặt Hg làm cho thủy ngân tích điện (+) (hiện tượng này quyết định dấu của điện cực). Như vậy giữa Hg kim loại và Hg_2^{2+} tồn tại cân bằng :



Do đó hình thành lớp điện kép với điện thế tương ứng. Dựa vào công thức (6-19) ta tính được điện thế của điện cực Calomen :

$$\epsilon_{\text{cal}} = \epsilon_{\text{cal}}^0 + 2.10^{-4} \frac{T}{2} \lg a_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad (6-25)$$

Ta thấy : ϵ_{cal} phụ thuộc $a_{\text{Hg}_2^{2+}}$ tức là phụ thuộc hoạt độ của ion Cl^- , tức a_{Cl^-} , vì theo phương trình (6-23), sự thay đổi của $[\text{Hg}_2^{2+}]$ sẽ làm cho $[\text{Cl}^-]$ thay đổi và ngược lại. Bởi vậy, người ta đã chuyển sự phụ thuộc của ϵ_{cal} vào $a_{\text{Hg}_2^{2+}}$ thành phụ thuộc vào a_{Cl^-} . Điều này rất có lợi, vì trên thực tế có thể làm thay đổi nồng độ Cl^- trong một khoảng lớn dễ dàng hơn nhiều việc làm thay đổi nồng độ Hg_2^{2+} , khiến cho độ chính xác và độ nhạy của điện cực tăng lên.

Theo phương trình (6-23), ta thiết lập tích số hòa tan của Hg_2Cl_2 :

$$T_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 = 2.10^{-18}$$

$$\text{Suy ra : } a_{\text{Hg}_2^{2+}} = \frac{2.10^{-18}}{a_{\text{Cl}^-}^2} \quad (6-26)$$

thay vào phương trình (6-25) được :

$$\epsilon_{\text{cal}} = \epsilon_{\text{cal}}^0 + 2.10^{-4} \cdot \frac{T}{2} \lg \frac{2.10^{-18}}{a_{\text{Cl}^-}^2} \quad (6-27)$$

Biến đổi (6-27) ta được :

$$\varepsilon_{\text{cal}} = \varepsilon_{\text{cal}}^{\circ'} - 2.10^{-4} T \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (6-28)$$

Trong đó $\varepsilon_{\text{cal}}^{\circ'} = \varepsilon_{\text{cal}}^{\circ} - 17,699.10^{-4} .T$, là hằng số ở T xác định ; $\varepsilon_{\text{cal}}^{\circ}$ là thế điện cực tiêu chuẩn, khi $a_{\text{Cl}^-} = 1$. Như vậy, ta thấy ε_{cal} phụ thuộc hoạt độ ion Cl^- (6-28). Trong thực tế người ta dùng một số điện cực Calomen có điện thế khác nhau, do chúng ứng với các giá trị khác nhau của a_{Cl^-} ; khi a_{Cl^-} càng lớn thì ε_{cal} càng nhỏ. Có 3 loại điện cực Calomen phổ biến, thiết lập ở 25°C :

Loại có $\varepsilon_{\text{cal}} = 0,3369$ von, ứng với dung dịch KCl 0,1N.

Loại có $\varepsilon_{\text{cal}} = 0,2819$ von, ứng với dung dịch KCl 1,0N.

Loại có $\varepsilon_{\text{cal}} = 0,2458$ von, ứng với dung dịch KCl bão hòa.

Là loại điện cực có cấu tạo đơn giản, dễ thiết kế, chế tạo, gọn nhẹ dễ di chuyển, điện cực Calomen được sử dụng rất phổ biến trong thực tế nghiên cứu và sản xuất, mặc dù độ nhạy và độ chính xác của nó không bằng điện cực hydro tiêu chuẩn – nhưng cũng có độ chính xác đáng tin cậy.

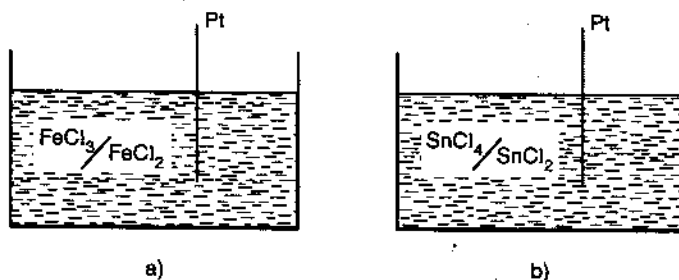
6.3.3. Điện cực oxi hóa – khử

Loại điện cực nào cũng mang bản chất oxi hóa – khử. Ở đây, tên gọi điện cực oxi hóa – khử dùng với nghĩa hẹp, nhằm để chỉ loại điện cực có chứa cặp chất oxi hóa – khử trong dung dịch điện cực, bản cực là các kim loại trơ về mặt hóa học (Pt, Au, Pd) chỉ đóng vai trò vật dẫn điện. Trên bản cực xảy ra quá trình :



Ở đây Ox – dạng oxi hóa ; Kh – dạng khử. Sự tồn tại cặp Ox – Kh là nguyên nhân làm xuất hiện lớp điện kép trên điện cực oxi hóa – khử (điện cực OK).

Ví dụ : nhúng bản Pt vào dung dịch chứa hỗn hợp 2 chất FeCl_3 và FeCl_2 ta được điện cực OK : $\text{Pt} \mid \text{FeCl}_3, \text{FeCl}_2$; nhúng vào hỗn hợp 2 chất SnCl_4 và SnCl_2 được điện cực : $\text{Pt} \mid \text{SnCl}_4, \text{SnCl}_2$ (hình 6.8).

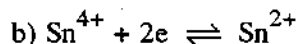
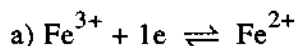


Hình 6.8. Điện cực oxi hóa – khử

a - $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$

b - $\text{Pt} \mid \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$

Theo (6-29), trên mỗi điện cực xảy ra các quá trình oxi hóa – khử :



Mỗi điện cực chứa một cặp oxi hóa – khử, nên việc xác định điện thế của điện cực OK (ε_{OK}) trở thành việc xác định điện thế cặp oxi hóa – khử trong hệ.

Theo phương trình (6-19) ta tính được ε_{OK} :

$$\varepsilon_{\text{OK}} = \varepsilon_{\text{OK}}^{\circ} + 2.10^{-4} \frac{T}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Kh}]} \quad (6-30)$$

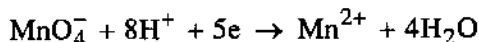
Trong đó : n – số electron trao đổi trong quá trình oxi hóa – khử ;

$\varepsilon_{\text{OK}}^{\circ}$ – điện thế OK tiêu chuẩn là hằng số, khi $[\text{Ox}] = [\text{Kh}]$;

$[\text{Ox}]$, $[\text{Kh}]$ – nồng độ dạng oxi hóa và dạng khử.

Biểu thức (6-30) cho thấy : ε_{OK} phụ thuộc nhiều vào tỉ lệ nồng độ giữa dạng oxi hóa và dạng khử. Nếu $[\text{Ox}] > [\text{Kh}]$ thì ε_{OK} lớn, $[\text{Kh}] > [\text{Ox}]$ thì ε_{OK} nhỏ.

Một số trường hợp, quá trình oxi hóa – khử ở điện cực đòi hỏi pH thích hợp, thì pH môi trường có ảnh hưởng lớn đến ε_{OK} . Chẳng hạn ở điện cực $\text{Pt} | \text{MnO}_4^{-}, \text{Mn}^{2+}$, quá trình điện cực chỉ xảy ra trong môi trường axit (H^{+} cần để loại oxi ra khỏi MnO_4^{-}) :



$$\text{Thì : } \varepsilon_{\text{OK}} = \varepsilon_{\text{OK}}^{\circ} + 2.10^{-4} \frac{T}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^{-}][\text{H}^{+}]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Ở đây coi $[\text{H}_2\text{O}]$ không thay đổi.

Tại điều kiện xác định, mỗi điện cực OK có một thế điện cực oxi hóa – khử tiêu chuẩn xác định (bảng 6.2).

Bảng 6.2. Điện thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn ($\varepsilon_{\text{OK}}^{\circ}$) trong dung dịch nước, ở 25°C

Điện cực	Quá trình điện cực	$\varepsilon_{\text{OK}}^{\circ}, \text{V}$
$\text{Pt} \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	- 0,41
$\text{Pt} \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+ 0,153
$\text{Pt} \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^{+}$	$\text{Cu}^{2+} + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+}$	+ 0,167

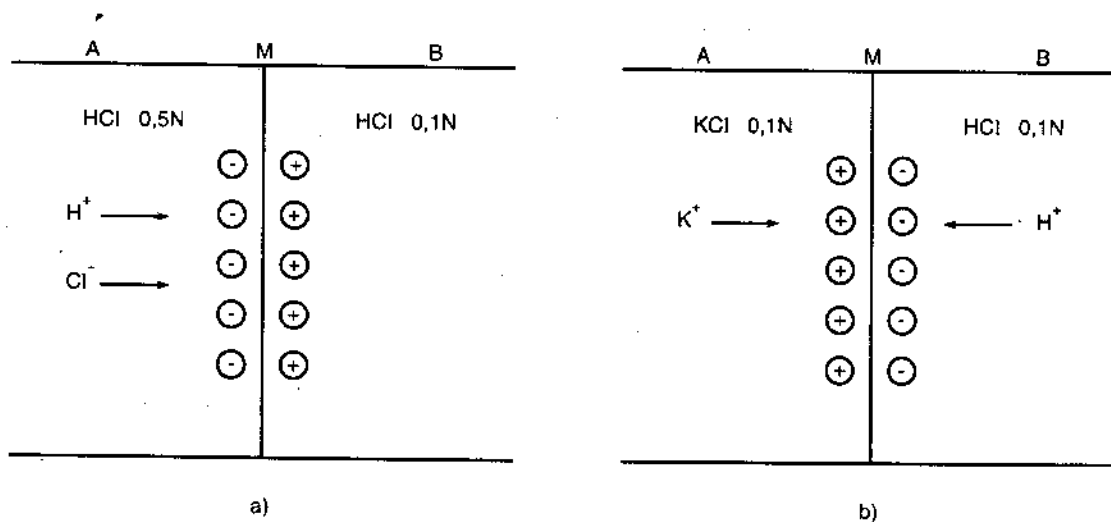
Điện cực	Quá trình điện cực	ε_{OK}^0, V
Pt Fe ³⁺ , Fe ²⁺	Fe ³⁺ + 1e $\rightleftharpoons$ Fe ²⁺	+ 0,783
Pt Mn ³⁺ , Mn ²⁺	Mn ³⁺ + 1e $\rightleftharpoons$ Mn ²⁺	+ 1,51
Pt Pb ⁴⁺ , Pb ²⁺	Pb ⁴⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Pb ²⁺	+ 1,70
Pt Co ³⁺ , Co ²⁺	Co ³⁺ + 1e $\rightleftharpoons$ Co ²⁺	+ 1,82

6.3.4. Điện thế khuếch tán

Điện thế không chỉ hình thành ở điện cực, mà còn xuất hiện cả trong trường hợp hai dung dịch chất điện li tiếp xúc với nhau. Ta khảo sát hai trường hợp :

6.3.4.1. Hai dung dịch cùng thành phần, nhưng nồng độ khác nhau :

Ví dụ : Hai dung dịch HCl 0,5N và 0,1N tiếp xúc với nhau qua một bề mặt tường tượng hay một màng thấm tích M (hình 6.9a). Do sự chênh lệch nồng độ nên có sự khuếch tán ion qua M để san bằng nồng độ. Sự khuếch tán sẽ ưu tiên từ (A) sang (B), nhưng do linh độ của H⁺ ($\lambda_{H^+} = 349,52 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{dlg}^{-1}$) lớn hơn nhiều linh độ của Cl⁻ ($\lambda_{Cl^-} = 76,34 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{dlg}^{-1}$), nên sau một thời gian, lượng H⁺ chuyển từ (A) sang (B) nhiều hơn lượng Cl⁻ chuyển từ (A) sang (B), làm cho hai bên bề mặt tiếp xúc M có sự chênh lệch về điện tích. Một lớp điện kép được hình thành và tương ứng xuất hiện một điện thế gọi là *điện thế khuếch tán*, kí hiệu ε_{Kt} .



Hình 6.9. Sự hình thành lớp kép và điện thế khuếch tán ở bề mặt tiếp xúc giữa hai dung dịch điện li

6.3.4.2. Hai dung dịch điện li có cùng nồng độ, nhưng thành phần khác nhau

Ví dụ : Dung dịch KCl 0,1N tiếp xúc với dung dịch HCl 0,1N qua mặt M (hình 6.9b). Nồng độ ion hai bên M như nhau : $[Cl^-]_A = [Cl^-]_B$, $[K^+]_A = [H^+]_B$, nhưng linh độ H^+ lớn hơn nhiều linh độ K^+ ($\lambda_{K^+} = 73,52 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{đl}^{-1}$), nghĩa là trong một đơn vị thời gian lượng ion H^+ chuyển từ (B) sang (A) nhiều hơn lượng ion K^+ từ (A) sang (B). Kết quả cũng xuất hiện một lớp điện kép và một điện thế khuếch tán ε_{Kl} .

Vậy : Điện thế khuếch tán là thế xuất hiện ở bề mặt tiếp xúc giữa hai dung dịch chất điện li chứa các ion có linh độ khác nhau hay có nồng độ khác nhau.

Điện thế khuếch tán tuy có giá trị nhỏ biến đổi từ 0 đến 30 mV, nhưng có ý nghĩa thực tế đáng phải lưu ý. Trước hết, khi thiết lập một pin nếu để hai dung dịch điện cực tiếp xúc nhau sẽ xuất hiện thế khuếch tán trong pin, làm cho việc xác định suất điện động của pin bị sai lệch. Để loại trừ thế khuếch tán, người ta dùng cầu nối aga (thạch aga + KCl) hình chữ U thay cho màng thấm tích trong các pin (xem phần Pin).

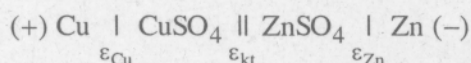
Điện thế khuếch tán cũng xuất hiện trong cơ thể sinh vật do sự chênh lệch nồng độ chất điện li giữa các bộ phận trong cơ thể, là một nguyên nhân làm phát sinh dòng điện sinh học.

§6.4. PIN VÀ SUẤT ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN

Nói chung, pin là một hệ thống gồm 2 điện cực ghép lại với nhau, tạo nên một mạch kín. Tùy theo đặc điểm của điện cực, người ta chia pin thành một số loại.

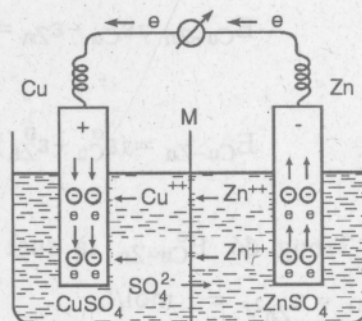
6.4.1. Pin gồm hai điện cực kim loại : Là pin được tạo thành do ghép hai điện cực kim loại với nhau để tạo ra một mạch kín.

Ví dụ : Pin Cu – Zn do 2 điện cực : Cu | $CuSO_4$ và Zn | $ZnSO_4$ ghép lại với nhau (hình 6.10) ; mạch ngoài nối với nhau bằng dây dẫn, mạch trong do 2 dung dịch tiếp xúc với nhau qua màng thấm tích M. Pin Cu – Zn được kí hiệu :



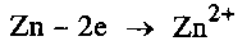
Trong đó : ε_{Zn} : điện thế cực Zn ; ε_{Cu} : điện thế cực Cu ; ε_{kt} : điện thế khuếch tán. Để loại trừ ε_{kt} , người ta lập cầu nối giữa hai điện cực bằng cầu aga – KCl hình chữ U (hình 6.11).

Hoạt động của pin Cu – Zn :



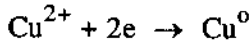
Hình 6.10. Pin Cu – Zn

Cực Zn : Zn tan mạnh, nó là cực (-) :

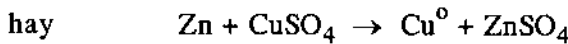


Ion Zn^{2+} đi vào dung dịch, bản Zn tan dần và tích điện âm vì dư electron ; dung dịch trở nên thiếu SO_4^{2-} để trung hòa Zn^{2+} .

Cực Cu : Cu hoạt động kém, không tan mà hấp phụ Cu^{2+} từ dung dịch lên bề mặt, cực Cu là cực (+). Ion Cu^{2+} dễ thực hiện quá trình :



Dung dịch trở nên thừa SO_4^{2-} . Nối 2 cực lại sẽ có mạch kín (hình 6.10). Năng lượng cung cấp cho quá trình di chuyển điện tích giữa 2 cực do phản ứng xảy ra trong pin :



Ta nói : hóa năng đã biến thành điện năng. Mỗi điện cực có một điện thế khác nhau. Hiệu số điện thế giữa hai cực gọi là suất điện động của pin, kí hiệu là E

$$E = \varepsilon_{\oplus} - \varepsilon_{\ominus} \quad (6-31)$$

Ở đây $\varepsilon_{\oplus}$ - điện thế cực dương ; $\varepsilon_{\ominus}$ - điện thế cực âm.

Theo công thức (6-20) và (6-31), ta tính được $E_{\text{Cu-Zn}}$ ở 25°C :

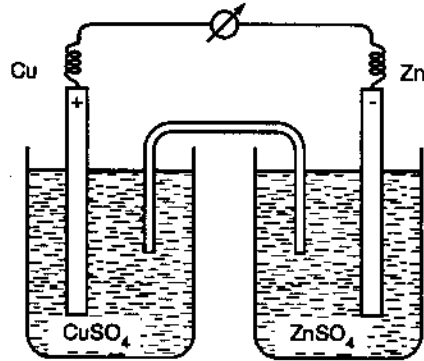
$$E_{\text{Cu-Zn}} = \varepsilon_{\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{Zn}} = \left(\varepsilon_{\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \right) - \left(\varepsilon_{\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \right)$$

$$E_{\text{Cu-Zn}} = (\varepsilon_{\text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}}^0) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} = E_{\text{Cu-Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

Trong đó $E_{\text{Cu-Zn}}^0$ là suất điện động (SĐĐ) tiêu chuẩn của pin Cu-Zn, ứng với $a_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{Zn}^{2+}} = 1 \text{ mol/l}$.

Biểu thức tổng quát tính SĐĐ ở 25°C của 1 pin trong trường hợp 2 kim loại làm điện cực có cùng hóa trị :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\oplus}}{a_{\ominus}} \quad (6-32)$$



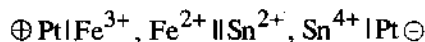
Hình 6.11. Cầu aga-KCl để loại trừ thế khuếch tán trong pin

Ở đây : $a_{\oplus}$ – hoạt độ ion ở cực dương ; $a_{\ominus}$ – hoạt độ ion ở cực âm ; E° – SĐĐ tiêu chuẩn của pin ; n – hóa trị kim loại.

6.4.2. Pin oxi hóa - khử

Pin oxi hóa - khử (pin OK) là một hệ thống gồm 2 điện cực OK ghép lại với nhau tạo thành mạch kín.

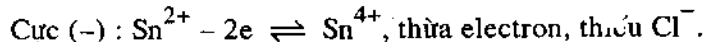
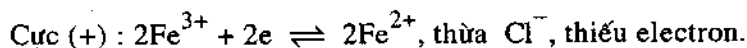
Ví dụ : pin OK Fe - Sn (hình 6.12), được kí hiệu



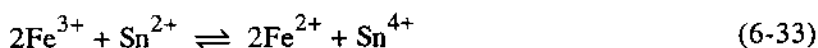
Ở 25°C , $\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} = +0,77\text{V}$; $\varepsilon_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}}^{\circ} = +0,15\text{V}$.

SĐĐ của pin được tính theo công thức (6-30) và (6-31). Khi nồng độ các dạng [Ox] và [Kh] không lớn lắm, thì dấu của điện cực được xét theo các giá trị thế tiêu chuẩn $\varepsilon_{\text{OK}}^{\circ}$.

Khi pin hoạt động, phản ứng xảy ra ở các điện cực :



Nối 2 cực lại sẽ được dòng điện trong pin. Phản ứng sản sinh năng lượng trong pin :



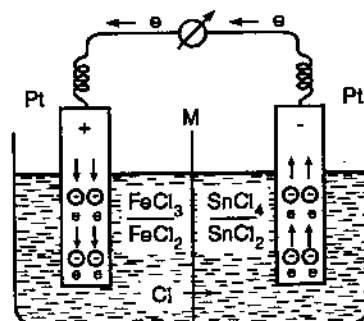
$$\text{Và} \quad E_{\text{Fe-Sn}} = \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - \varepsilon_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}} \quad (6-34)$$

Tính điện thế mỗi cực ở 25°C , theo (6-30) ta được :

$$E_{\text{Fe-Sn}} = (\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}}^{\circ}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot a_{\text{Sn}^{4+}}}$$

$$E_{\text{Fe-Sn}} = E_{\text{Fe-Sn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot a_{\text{Sn}^{4+}}} \quad (6-35)$$

Khi quá trình oxi hóa - khử còn diễn ra ở các điện cực, điện thế của các điện cực còn khác nhau thì dòng điện trong pin còn duy trì. Khi điện thế 2 điện cực bằng nhau, SĐĐ của pin bằng 0, pin ngừng hoạt động, lúc đó quá trình oxi hóa - khử ở các điện cực đạt trạng thái cân bằng. Khi đó, biểu thức (6-35) được viết :



Hình 6.12. Pin oxi hóa - khử Fe - Sn

$$E_{OK}^0 = -\frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Fe^{3+}}^2 \cdot a_{Sn^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}^2 \cdot a_{Sn^{4+}}} = -\frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{K_C}$$

K_C là hằng số cân bằng của phản ứng (6-33). Quá trình san bằng điện thế 2 cực có thể nhận xét qua hằng số cân bằng K_C .

$$K_C = 10^{\frac{2E_{OK}^0}{0,059}} = K_{OK} \quad (6-36)$$

Khi pin đạt trạng thái cân bằng, K_C không thay đổi theo thời gian, nghĩa là phản ứng (6-33) đã cân bằng. Đồng thời, qua (6-36) còn cho thấy : nếu biết thế điện cực tiêu chuẩn của các cặp chất oxi hóa - khử, ta có thể biết được hằng số cân bằng của phản ứng khi các cặp chất phản ứng với nhau. Qua mức độ chênh lệch các ϵ_{OK}^0 có thể đánh giá mức độ triệt để của phản ứng.

Rõ ràng SĐĐ tiêu chuẩn ($E_{OK}^0 = \Delta\epsilon_{OK}^0$) của pin OK càng lớn, nghĩa là điện thế tiêu chuẩn của hai cặp chất oxi hóa - khử càng chênh lệch nhau, thì K_{OK} càng lớn, phản ứng thuận càng chiếm ưu thế và ngược lại. Việc xác định được K_{OK} còn giúp cho việc chọn chất chỉ thị phù hợp trong phân tích định lượng các chất bằng phương pháp chuẩn độ oxi hóa - khử.

Ở đây, cần ghi nhớ rằng : khi các chất phản ứng có ϵ_{OK}^0 chênh lệch nhau, thì phản ứng hóa học sẽ diễn ra theo chiều san bằng điện thế, tức làm giảm điện thế của cặp oxi hóa - khử có ϵ_{OK}^0 lớn hơn. Chẳng hạn, phản ứng (6-33) diễn ra theo chiều thuận vì $\epsilon_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 > \epsilon_{Sn^{4+}, Sn^{2+}}^0$.

Ví dụ khác : Khi cho Zn kim loại tác dụng với HNO_3 đặc, có thể tạo ra những sản phẩm nào ? Cho : $\epsilon_{Zn^{2+}, Zn}^0 = -0,76V$; và các cặp oxi hóa - khử của HNO_3 : $\epsilon_{HNO_3, NO_2}^0 = 0,775V$, $\epsilon_{HNO_3, HNO_2}^0 = 0,934V$, $\epsilon_{HNO_3, NO}^0 = 0,957V$, $\epsilon_{HNO_3, N_2O}^0 = 1,116V$; $\epsilon_{HNO_3, N_2}^0 = 1,246V$.

Giải : Ta thấy các cặp oxi hóa - khử của HNO_3 đều có ϵ_{OK}^0 lớn và chênh lệch nhiều so với $\epsilon_{Zn^{2+}, Zn}^0$. Vì thế khi cho Zn tác dụng với HNO_3 đặc có thể thu được cả 5 sản phẩm : NO_2 , HNO_2 , NO , N_2O , N_2 . Tuy nhiên N_2 là sản phẩm chủ yếu vì $\Delta\epsilon_{OK}^0$ so với Zn là lớn hơn cả.

Việc nghiên cứu về điện cực OK và pin OK còn giúp chúng ta hiểu biết thêm về nguồn gốc các điện thế sinh học và dòng điện trong sinh vật, như đã biết ở trên. Điện thế OK trong đất, nước và cơ thể sống tuy có giá trị nhỏ bé, nhưng ảnh hưởng nhiều đến quá

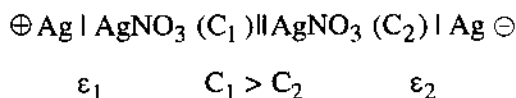
trình sống của sinh vật. Chẳng hạn, đất trồng có $\varepsilon_{OK} = 200 \div 700 \text{ mV}$, tùy loại đất và pH của đất. Mỗi loại cây trồng thích hợp với một ε_{OK} nhất định của đất để thuận lợi cho sinh trưởng phát triển của chúng. Điện thế đất cũng cho ta hiểu biết phần nào đặc tính của đất. Chẳng hạn, đất có ε_{OK} lớn thường chứa nhiều chất oxi hóa như NO_3^- , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Al^{3+} , O_2 ... thì có pH thấp. Ở đây quá trình oxi hóa đã chiếm ưu thế. Trái lại, ε_{OK} của đất nhỏ thì đất thường chứa nhiều mùn, các ion kim loại hóa trị thấp như Fe^{2+} , Mn^{2+} , AlO^+ , ... Ở đó pH thường cao và quá trình khử đã chiếm ưu thế.

Mỗi giai đoạn sinh trưởng phát triển của sinh vật đều có liên quan đến sự tồn tại của một vài cặp chất oxi hóa - khử chủ yếu trong cơ thể, nghĩa là liên quan đến các giá trị điện thế oxi hóa - khử trong sinh vật. Nghiên cứu ε_{OK} nói riêng và điện thế sinh học nói chung có ý nghĩa to lớn trong nghiên cứu về sự sống.

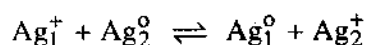
6.4.3. Pin nồng độ

Pin nồng độ là một hệ thống gồm hai điện cực cùng loại, nhưng dung dịch ở hai điện cực có nồng độ chất điện li khác nhau.

Ví dụ : pin nồng độ Ag (hình 6.13), được kí hiệu



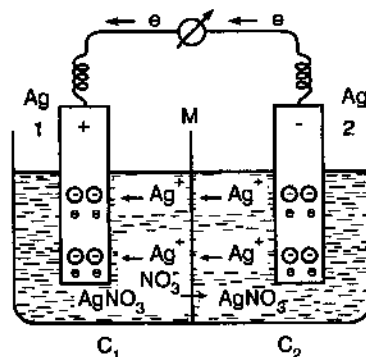
Cực có nồng độ lớn là cực dương vì bản cực khó tan hơn cực có nồng độ nhỏ. Ở đây $C_1 > C_2$ và do đó $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$. Ở mạch ngoài, electron chuyển từ cực 2 sang cực 1, còn ở mạch trong, các ion NO_3^- di chuyển từ cực 1 sang cực 2, tạo thành dòng điện trong pin. Về hình thức, sự chênh lệch nồng độ dung dịch chất điện li giữa 2 cực là nguyên nhân phát sinh dòng điện trong pin, nhưng xét đến cùng đó cũng là kết quả chuyển hóa năng lượng thành điện năng :



SĐĐ của pin ở 25°C :

$$E_{\text{Ag}-\text{Ag}} = \varepsilon_{\oplus} - \varepsilon_{\ominus} = \left(\varepsilon_{\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg a_{\text{Ag}_1^+} \right) - \left(\varepsilon_{\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg a_{\text{Ag}_2^+} \right)$$

$$E_{\text{Ag}-\text{Ag}} = 0,059 \lg \frac{a_{\text{Ag}_1^+}}{a_{\text{Ag}_2^+}}$$



Hình 6.13. Pin nồng độ Ag

Ở đây $a_{\text{Ag}^+ \oplus}$ là hoạt độ ion Ag^+ ở cực dương, $a_{\text{Ag}^+ \ominus}$ là hoạt độ ion Ag^+ ở cực âm.

Công thức tổng quát tính SĐĐ của pin nồng độ ở 25°C :

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\oplus}}{a_{\ominus}} \quad (6-37)$$

Với dung dịch loãng, thay hoạt độ a bằng nồng độ C .

Việc nghiên cứu về dòng điện trong pin nồng độ giúp ta biết thêm một nguyên nhân làm phát sinh dòng điện sinh vật : đó là sự chênh lệch nồng độ giữa các bộ phận trong cơ thể sống.

6.4.4. Ứng dụng việc đo suất điện động của pin

Công thức tổng quát tính SĐĐ của pin viết :

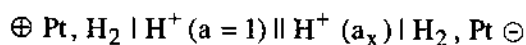
$$E = E_0 + 2 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T}{n} \lg \frac{C_{\oplus}}{C_{\ominus}} \quad (6-38)$$

Từ đây ta thấy : nếu đo được E ta có thể suy ra E_0 (bản chất của pin, mức độ hoạt động của các kim loại điện cực), suy ra T đặc biệt là nhiệt độ rất cao (đó là nguyên tắc của pin nhiệt điện, giúp ta xác định được T_{cao} , mà tại đó nhiệt kế thủy tinh không đo được), suy ra được hóa trị thực của ion tồn tại trong dung dịch cuối cùng. Đặc biệt, từ E suy ra được nồng độ C của dung dịch điện cực có ý nghĩa quan trọng đối với hóa học, mà phổ biến là xác định nồng độ ion H^+ hay xác định pH của dung dịch nghiên cứu.

Xác định pH dung dịch bằng phương pháp đo SĐĐ (còn gọi là phương pháp điện thế) tiến hành như sau : thiết lập một pin, trong đó một cực là điện cực tiêu chuẩn, cực kia là điện cực chứa dung dịch nghiên cứu cần xác định pH. Thông thường, người ta thiết lập hai loại pin sau :

6.4.4.1. Xác định pH bằng điện cực hidro

Pin gồm một điện cực hidro tiêu chuẩn ($a_{\text{H}^+} = 1$) và một điện cực chứa dung dịch cần xác định pH ($a_{\text{H}^+} < 1 \text{ mol/l}$), đóng vai trò cực âm.



Ở 25°C , SĐĐ của pin này :

$$E = E_{(=0)}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{H}^+ \oplus}}{a_{\text{H}^+ \ominus}}$$

$$E = 0,059 \lg \frac{1}{a_x} = -0,059 \lg [\text{H}^+]$$

$$pH = \frac{E}{0,059} \quad (6-39)$$

6.4.4.2. Xác định pH dung dịch bằng điện cực Calomen

Pin gồm một điện cực Calomen là cực dương, một điện cực khảo sát cần xác định pH là cực âm.

Ở 25°C, SDD của pin :

$$E = \varepsilon_{cal.} - 0,059 \lg[H^+] = \varepsilon_{cal.} + 0,059 pH$$

Suy ra :

$$pH = \frac{E - \varepsilon_{cal.}}{0,059} \quad (6-40)$$

Việc xác định pH dung dịch theo (6-39) và (6-40) là nguyên tắc thiết kế các máy đo pH – pH mét, được sử dụng rất phổ biến trong thực tế sản xuất và nghiên cứu khoa học.

6.4.5. Phép đo von - ampe và ứng dụng trong nghiên cứu sinh học

Đây là một phương pháp phân tích hóa lí dựa trên cơ sở đường cực phổ tự ghi, là đường biểu thị sự phụ thuộc của dòng vào điện áp của hệ mạch gồm dung dịch nghiên cứu và hai điện cực nhúng vào nó (điện cực phân cực và điện cực không phân cực).

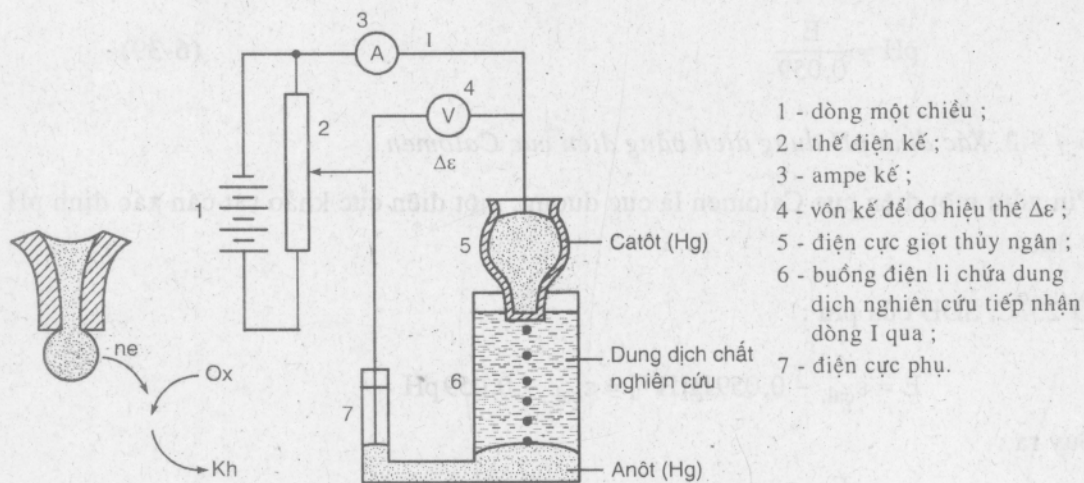
Phương pháp này do nhà bác học người Sec là Hayrovski (1890 – 1967) nêu lên năm 1922.

Các chất trong dung dịch có thể bị oxi hóa hoặc bị khử trên điện cực phân cực, thường là điện cực giọt thủy ngân. Điện cực thứ hai là điện cực phụ thủy ngân không phân cực có bề mặt lớn.

Phép đo von - ampe có sử dụng điện cực giọt thủy ngân gọi là phương pháp *phân tích cực phổ*. Đường cực phổ có được nhờ máy ghi cực phổ, hay cực phổ kí (hình 6.14).

Phân tích cực phổ có độ nhạy lớn, cho phép xác định được nồng độ chất rất nhỏ trong dung dịch (tới 0,0001%). Để tiến hành phân tích chỉ cần 3ml dung dịch nghiên cứu trong thời gian là 10 phút.

Phương pháp này được sử dụng rộng rãi trong các nghiên cứu y – sinh học để xác định định tính hay định lượng các chất điện li sinh học khác nhau, các protein, hormon, vitamin, men và các chất khác ; để xác định mức bão hòa oxi trong máu, thành phần không khí hô hấp (nghiên cứu trao đổi khí ở người và động vật) ; để xác định các chất độc hại trong nước thải và trong không khí ở các xí nghiệp công nghiệp. Người ta cũng đã xác nhận rằng có thể dùng phương pháp von - ampe trong chẩn đoán và đánh giá hiệu quả điều trị đối với nhiều bệnh, như nhiễm xạ, u ác tính ...



Hình 6.14. Sơ đồ máy ghi cực phổ

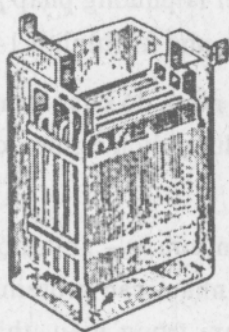
§6.5. ACQUY

Acquy là một loại thiết bị tích lũy điện năng. Các phản ứng hóa học là nguyên nhân sản sinh ra nguồn năng lượng dự trữ của acquy.

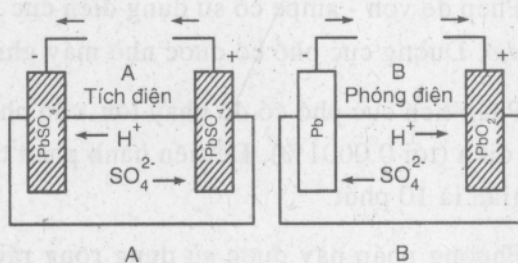
6.5.1. Acquy chì - acquy axit

Acquy chì (hình 6.15a) được làm từ những tấm lưới Pb tráng kín bằng bột PbO trộn với nước, và được nhúng vào dung dịch H_2SO_4 30% ($d = 1,2$). Trên bề mặt các tấm có một lớp PbSO_4 khó tan tạo thành do phản ứng : $\text{PbO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Nạp điện : Khi cho dòng điện 1 chiều qua acquy (hình 6.15b.A) trên các tấm cực xảy ra các phản ứng :

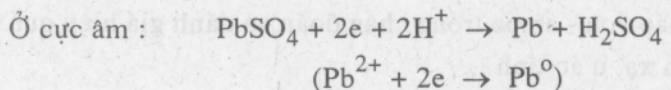


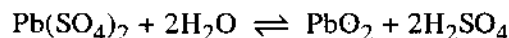
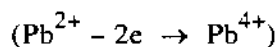
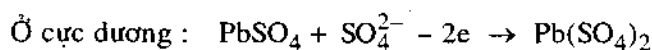
Hình 6.15a. Acquy chì



Hình 6.15b. Sơ đồ hoạt động của acquy chì

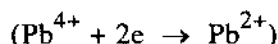
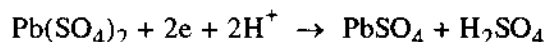
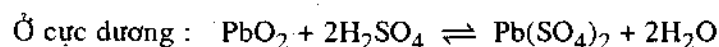
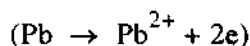
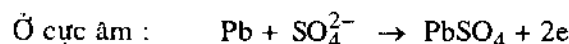
A - nạp điện ; B - phóng điện



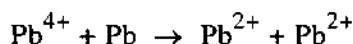


Như vậy, khi tích điện vào acquy, những tấm cực âm sẽ biến thành các tấm xốp bằng Pb kim loại ; những tấm cực dương biến thành tấm PbO₂, và nồng độ H₂SO₄ trong dung dịch tăng lên.

Phóng điện : Khi nối hai cực acquy lại, dòng điện sinh ra chạy theo chiều mũi tên (hình 6.15b.B). Dòng điện phát sinh do các phản ứng xảy ra ở các cực :



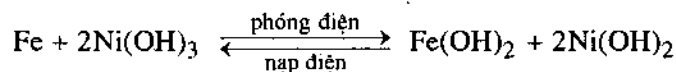
Các quá trình này ngược với quá trình nạp acquy. Nếu trong quá trình tích điện, electron chuyển từ ion Pb²⁺ này sang ion Pb²⁺ khác, có thu năng lượng : Pb²⁺ + Pb²⁺ → Pb⁰ + Pb⁴⁺, thì khi phóng điện sẽ tự xảy ra quá trình ion Pb⁴⁺ lấy electron ở các nguyên tử Pb trung hòa, có phát năng lượng :



Khi phóng điện, acquy chỉ có điện thế gần 2V. Ghép một dãy acquy chì với nhau ta sẽ được bộ acquy có điện thế cần thiết. Acquy chì thuộc loại acquy axit.

6.5.2. Acquy kiềm

Acquy kiềm (Fe - Ni) hay (Cd - Ni) được chế tạo trên cơ sở tính oxi hóa mạnh của Ni (III) hidroxit Ni(OH)₃ ở nhiệt độ thường có thể bị khử thành Ni(OH)₂ bền hơn. Acquy (Fe - Ni) gồm một cực làm bằng bột Fe kim loại nén, cực kia làm bằng niken sesquioxit hidrat hóa ; cả 2 cực đều ngâm trong dung dịch KOH 23%. Quá trình xảy ra khi acquy phóng điện và nạp điện được biểu diễn qua sơ đồ :

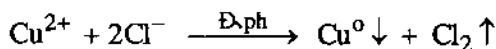


Hiệu điện thế giữa các cực của acquy kiềm xấp xỉ 1,3V khi phóng điện, và 1,8V khi nạp điện. Sau này người ta đã thay Fe bằng Cd trong sản xuất acquy kiềm.

§6.6. SỰ ĐIỆN PHÂN

Điện phân là hiện tượng các phản ứng oxi hóa - khử xảy ra trên điện cực khi dòng điện một chiều qua dung dịch chất điện li.

Ví dụ : Khi điện phân dung dịch CuCl_2 , ion Cu^{2+} về cực âm và thực hiện phản ứng : $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$; ion Cl^- về cực dương, và thực hiện phản ứng : $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2^0$. Quá trình điện phân được biểu thị bằng phương trình :



Kết quả ở cực âm thu được Cu kim loại, còn ở cực dương thu được khí clo.

Khối lượng các chất giải phóng trên mỗi điện cực tỉ lệ với điện lượng đi qua dung dịch và đương lượng của chất.

$$m = \frac{A.I.t}{n.96500} \quad (6-41)$$

Trong đó : m – khối lượng chất, g

A – khối lượng mol nguyên tử hay mol phân tử chất, g

I – cường độ dòng điện đi qua dung dịch, A

t – thời gian điện phân, s

n – số electron mà ion thu vào hay nhường đi

96500 – số Faraday (tính theo coulông), biểu thị điện lượng cần thiết để

1 mol ion hoá trị 1 (cation hay anion) biến thành nguyên tử hay phân tử trung hòa.

Trong quá trình điện phân có thể xuất hiện các hiệu điện thế : *hiệu thế nguồn ngoài* đối với dung dịch điện phân ; *thế phân cực điện hóa*, đó là thế xuất hiện do sự hình thành các cặp oxi hóa - khử ở các cực trong quá trình điện phân. Ví dụ, trong thí nghiệm trên : cặp Cu^{2+}/Cu ở cực âm, cặp $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ ở cực dương, tương tự như hai điện cực của một pin, với suất điện động ngược chiều với hiệu điện thế mạch ngoài, ảnh hưởng đến sự điện phân. Để sự điện phân diễn ra thì hiệu thế mạch ngoài phải lớn hơn thế phân cực điện hóa.

Thế cần thiết để xảy ra hiện tượng điện phân được gọi là *thế phân tích*. Mỗi chất có một thế phân tích riêng. Trên cơ sở đó người ta có thể tách mỗi kim loại ra khỏi hỗn hợp nhiều cation kim loại bằng cách bố trí thế mạch ngoài phù hợp với thế phân tích của mỗi nguyên tố. Đó là nguyên tắc của phương pháp phân tích điện trọng lượng.

Hiện tượng dương cực tan trong quá trình điện phân cũng có ý nghĩa thực tế để tinh chế kim loại và tiến hành mạ điện. Ví dụ trong thí nghiệm điện phân dung dịch CuCl_2 , ta không dùng điện cực trơ (Pt) mà dùng Cu làm cực dương thì ở đây xảy ra hai phản ứng đồng thời : $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$ và $\text{Cu} - 2e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. Các ion Cu^{2+} về cực âm thu electron, giải phóng Cu có độ tinh khiết cao trên điện cực.

Chương 7

HÓA KEO

§7.1. ĐỐI TƯỢNG CỦA HÓA KEO

Hóa keo là khoa học nghiên cứu về đặc điểm cấu tạo, về tính chất hóa lí của các hệ phân tán bao gồm các hạt có kích thước trung gian từ 10^{-7} đến 10^{-4} cm.

Về kích thước, người ta có thể phân chia vật chất thành : thế giới vi mô gồm các hạt có kích thước (đường kính ϕ) nhỏ hơn 10^{-7} cm (nguyên tử, phân tử, các hạt cơ bản...), thế giới vĩ mô gồm các hạt, các vật có kích thước lớn hơn 10^{-4} cm (các hạt, các vật thể có thể nhận biết trực tiếp).

Hệ keo gồm các hạt có kích thước trung gian giữa hệ vi mô và vĩ mô :



Hệ keo là một trạng thái tồn tại của vật chất gồm hai thành phần chính là hạt keo (hạt phân tán) và môi trường nhất định (môi trường phân tán).

Hạt keo có thể ở dạng bột khí, hạt lỏng, hạt rắn phân bố trong môi trường khí, lỏng hoặc rắn. Ví dụ : các hạt mây mù trong không khí, các hạt bụi trong chất khí, các hạt khí trong chất lỏng, chất rắn (bột khí trong dung dịch, trong thủy tinh, trong kim loại...), các hạt rắn lơ lửng trong chất lỏng, trong dung dịch, các phân tử chất cao phân tử (protein, glucit...) trong nước.

Tuy nhiên, trong thực tế có một số hệ phân tán gồm các hạt có kích thước lớn hơn 10^{-4} cm cũng được xếp vào hệ keo được gọi là hệ phân tán thô hay dung dịch thô. Đó là huyền phù, gồm các hạt rắn phân bố trong môi trường lỏng (như nước phù sa, dung dịch đất...) và nhũ tương, là dung dịch thô gồm các hạt lỏng phân bố trong môi trường lỏng (ví dụ như dung dịch sữa, dung dịch thuốc trừ sâu lỏng, dung dịch các hạt mỡ trong nước...). Dung dịch thô thường đục, trái lại dung dịch keo mặc dù là hệ dị thể (siêu vi dị thể) nhưng bằng mắt thường không nhận thấy được.

Như vậy hệ phân tán keo và hệ phân tán thô rất phổ biến trong tự nhiên và trong sản xuất. Sự hiểu biết về hệ thống này làm cho hiểu biết về thế giới vật chất toàn diện hơn, đồng thời góp phần giải quyết những ứng dụng có liên quan đến chúng.

Hóa keo ra đời từ giữa thế kỉ XIX. Ngày nay, Hóa keo đã trở thành ngành độc lập của Hóa lí. Sự hiểu biết về Hóa keo sẽ góp phần làm cho chúng ta hiểu biết thế giới vật chất theo quan điểm hóa học đầy đủ hơn.

Bề mặt dị thể – đặc trưng cơ bản của hệ keo. Các hạt vi mô (nguyên tử, phân tử ...) không cảm giác trực quan được, chúng không có bề mặt dị thể mà tạo thành hệ đồng thể. Các hạt lớn hay các vật thể có bề mặt dị thể, nhưng diện tích tỉ đối của chúng so với khối lượng là nhỏ bé, có nghĩa là phần năng lượng dư do diện tích bề mặt đem lại không đáng kể, vì vậy không gây ra những biến đổi đáng kể nào cho tính chất của hệ.

Trái lại, ở hệ keo với kích thước hạt từ 10^{-4} đến 10^{-7} cm, mỗi hạt đều có bề mặt phân biệt với môi trường (bề mặt dị thể). Với một khối lượng vật chất nhất định, càng chia nhỏ thì số lượng hạt càng lớn, tổng diện tích bề mặt dị thể càng tăng nhanh và đạt được diện tích cực đại khi hệ gồm các hạt có kích thước 10^{-7} cm (bảng 7.1). Tất nhiên, bề mặt dị thể sẽ biến mất nếu tiếp tục chia nhỏ các hạt.

Như vậy, tổng diện tích bề mặt dị thể của hệ keo là cực đại. Với diện tích bề mặt lớn như vậy, hệ keo có một năng lượng dư ở bề mặt đáng kể. Đó là đặc trưng quan trọng nhất của hệ keo. Mọi tính chất hóa lí của hệ, như tính hấp phụ, tính điện, tính bền, tính đông tụ... đều bắt nguồn từ tính chất bề mặt này của hệ keo. Do đó ta cũng có thể nói hóa keo là hóa lí về bề mặt dị thể của hệ phân tán.

Bảng 7.1. Sự biến thiên diện tích bề mặt của hệ ứng với 1 cm^3 chất phân tán khi chia nhỏ thành các hạt lập phương có kích thước giảm dần

Kích thước của hạt lập phương (cm)	Số hạt của hệ (n)	Thể tích 1 hạt (cm^3)	Diện tích bề mặt 1 hạt (s, cm^2)	Tổng diện tích bề mặt của hệ (S, cm^2)
1	1	1	6	6
10^{-1}	10^3	10^{-3}	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10$
10^{-2}	10^6	10^{-6}	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^2$
10^{-3}	10^9	10^{-9}	$6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^3$
10^{-4}	10^{12}	10^{-12}	$6 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^4$
10^{-5}	10^{15}	10^{-15}	$6 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^5$
10^{-6}	10^{18}	10^{-18}	$6 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^6$
10^{-7}	10^{21}	10^{-21}	$6 \cdot 10^{-14}$	$6 \cdot 10^7$ (6000 m^2)

Ý nghĩa thực tế của hóa keo. Việc nghiên cứu và sử dụng các hệ phân tán theo hai hướng : hoặc làm tăng khả năng phân bố (lơ lửng) của các hạt trong môi trường, hoặc làm

chúng đông tụ lại tách khỏi môi trường để đáp ứng những nhu cầu cụ thể của sản xuất và đời sống.

Trong Thiên văn, Khí tượng người ta quan tâm nhiều tới trạng thái phân tán của các hạt mây mù, vì nó có ảnh hưởng đến khí hậu thời tiết của một vùng ; sự thay đổi trạng thái đó có thể gây mưa nhân tạo... Các nhà y học thì quan tâm nhiều tới hệ bụi - khói trong bầu khí quyển thành phố, khu công nghiệp... việc điều chế nhiều loại thuốc chữa bệnh, như thuốc mỡ, thuốc bôi ngoài da, thuốc nước có chứa các chất khó tan... rất cần thiết đến trạng thái keo của chúng. Công nghiệp thủy tinh, luyện kim, sản xuất bánh mì lại có nhu cầu rất khác nhau về độ phân tán bột, khí trong sản phẩm. Công nghiệp nhuộm, công nghiệp giấy ảnh đòi hỏi các hệ phân tán có tính phân bố cao, tính kết dính lớn từ các chất khó hòa tan. Các ngành công nghiệp cao su, xà phòng, sản xuất sơn, sản xuất vật liệu xây dựng (xi măng, sành sứ, vôi vữa, gạch, ngói)... và cả khai khoáng cũng đòi hỏi sự góp phần tích cực của hóa keo.

Trong Sinh học và Nông học, Hóa keo đóng vai trò quan trọng. Các bộ phận cấu tạo nên cơ thể sống đều liên quan đến trạng thái keo. Môi trường sống : nước tự nhiên, đất canh tác đều là hệ keo. Sự hiểu biết về Hóa keo sẽ giúp chúng ta hiểu thêm về nguồn gốc và cơ chế của sự sống, về quá trình trao đổi chất, về một số cơ sở của các biện pháp kỹ thuật nhằm cải tạo môi trường sống và nâng cao năng suất trong nông nghiệp. Vai trò của môn Hóa keo sẽ sáng tỏ hơn trong quá trình nghiên cứu môn học này và các môn học thuộc các ngành Nông – Sinh học như Sinh lý động, thực vật, Thổ nhưỡng, Nông hóa, Thủy nông, Khoáng vật học, Dược lý, Bảo vệ thực vật...

§7.2. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN

7.2.1. Phân loại hệ phân tán

Các hệ phân tán được phân loại theo ba cách sau đây :

Dựa vào kích thước hạt phân tán :

Hệ thật – dung dịch thật – gồm các hạt chất tan có kích thước nhỏ hơn 10^{-7} cm (phân tử, nguyên tử, ion).

Hệ keo – dung dịch keo – gồm các hạt có kích thước trong khoảng từ 10^{-7} đến 10^{-4} cm.

Hệ thô – dung dịch thô – gồm các hạt phân tán có kích thước lớn hơn 10^{-4} cm. Hai loại dung dịch thô quan trọng là huyền phù và nhũ tương.

Trong thực tế, huyền phù và nhũ tương bền có bản chất của dung dịch keo, nên có trường hợp được sử dụng như các dung dịch keo.

Dựa vào trạng thái tập hợp của môi trường phân tán :

Môi trường phân tán là khí gọi là aerosol (aero - khí ; sol - keo) chất phân tán có thể là khí (K), lỏng (L) hay rắn (R). Thí dụ : mây mù (L - K), bụi, khói (R - K)...

Môi trường phân tán lỏng, hệ được gọi là lyosol (lyo - chất lỏng). Chất phân tán có thể là (K), (L) hay (R). Ví dụ : bột khí trong chất lỏng (K - L) ; nhũ tương (L - L) ; các dung dịch keo vô cơ (R - L), loại này rất phổ biến. Môi trường lỏng là nước gọi là hydrosol, là rượu gọi là alcolsol...

Môi trường phân tán là rắn gọi là xerosol (xero - chất rắn). Chất phân tán có thể là (K), (L) hay (R). Ví dụ : bột khí trong thủy tinh, trong hợp kim... (K - R) ; các hạt nước trong quặng, các giọt lỏng trong mô động thực vật... (L - R) ; hợp kim, thủy tinh màu... là hệ xerosol gồm các hạt rắn phân bố trong môi trường rắn (R - R).

Dựa vào tương tác giữa tương phân tán và môi trường

Dung dịch keo ghét dung môi (ghét lưu, kỵ lưu ; nếu môi trường là nước thì gọi là keo kỵ nước). Đó thường là các dung dịch keo vô cơ như keo hidroxit kim loại, keo sunfua kim loại, keo oxit kim loại, keo kim loại... Ở đây hạt keo không liên kết với các phân tử dung môi ; tính chất vi dị thể của hệ rõ nét ; bề mặt dị thể lớn (phụ thuộc vào kích thước hạt) ; lớp điện kép của hạt keo hình thành hoàn chỉnh ; tính bền nhiệt động học rất kém.

Dung dịch keo ưa dung môi (ưa lưu - lyophile ; nếu môi trường là nước thì gọi là keo ưa nước). Đó thường là các dung dịch keo hữu cơ - dung dịch cao phân tử, như các dung dịch protein, dung dịch tinh bột, dung dịch các chất cao phân tử khác... Ở đây các đại phân tử liên kết chặt chẽ với các phân tử dung môi. Mỗi hạt đại phân tử - hạt keo - được bao bọc bởi một lớp dung môi. Dung dịch keo ưa lưu là đồng thể ; lớp điện kép không rõ nét ; tính bền nhiệt động học rất cao ; tính bền động học lớn.

Dung dịch bán keo (một nửa keo), đó thường là các dung dịch chất hoạt động bề mặt, ví dụ như xà phòng. Chúng vừa là dung dịch thật (dung dịch phân tử nhỏ, dung dịch chất điện li) vừa có thể là dung dịch keo, tùy thuộc vào nồng độ chất phân tán.

Tính chất bề mặt dị thể của hệ bán keo có vị trí trung gian giữa hệ keo ghét lưu (dị thể) và hệ keo đồng thể - keo ưa lưu. Lớp điện kép ở đây không đặc trưng như hệ ghét lưu.

7.2.2. Mức độ phân tán

Để so sánh diện tích bề mặt dị thể và khả năng phân tán của hệ phân tán, người ta dùng đại lượng bề mặt riêng và độ phân tán.

Bề mặt riêng S_r của hệ phân tán là tổng bề mặt của các hạt ứng với một thể tích chất phân tán đã nghiền nhỏ thành hạt.

$$S_r = \frac{S}{V} \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (7-1)$$

S : tổng diện tích bề mặt của hạt phân tán (cm^2)

V : thể tích của chất phân tán đã nghiền nhỏ (cm^3).

Đa số các hạt phân tán có hình dạng khác nhau. Để thuận tiện cho tính toán người ta thường chấp nhận 2 loại hạt có dạng phổ biến là dạng lập phương và dạng hình cầu để tính S_r của hệ.

Giả sử hệ có n hạt dạng lập phương cạnh l (cm) thì :

$$S_r = \frac{6nl^2}{nl^3} = \frac{6}{l} (\text{cm}^{-1})$$

Nếu hệ gồm n hạt hình cầu bán kính hạt là r thì :

$$S_r = \frac{S}{V} = \frac{4n\pi r^2}{\frac{4}{3}n\pi r^3} = \frac{3}{r} (\text{cm}^{-1})$$

Rõ ràng bề mặt riêng của hệ tỉ lệ nghịch với kích thước của hạt phân tán (bảng 7-1).

Trong thực tế việc xác định V không dễ dàng, nên bề mặt riêng của hệ được tính là bề mặt của các hạt ứng với 1 gam chất phân tán đã nghiền.

$$S'_r = \frac{S}{m} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \right) \quad (7-2)$$

Độ phân tán (D_r) hay mức độ phân tán của hệ được đặc trưng bằng bề mặt riêng hay bằng đại lượng nghịch đảo của kích thước hạt.

Với cùng một khối lượng chất phân tán được chia nhỏ, nếu kích thước hạt càng nhỏ, tổng số hạt càng nhiều, bề mặt riêng càng lớn thì độ phân tán D_r càng cao. Trái lại, kích thước hạt lớn, thì độ phân tán của hệ nhỏ (bảng 7-1).

Một dung dịch keo chỉ gồm các hạt có kích thước giống nhau gọi là hệ đơn phân tán, nếu gồm các hạt có kích thước khác nhau gọi là hệ đa phân tán ; hạt có hình dạng khác nhau gọi là hệ phân tán đa dạng. Thông thường ta hay gặp các hệ đa phân tán, còn hệ đơn phân tán rất hiếm. Một hệ đa phân tán gồm nhiều cấp hạt.

Cấp hạt là một tập hợp nhiều hạt phân tán có kích thước nằm trong khoảng nào đó. Chẳng hạn, một hệ đa phân tán gồm các hạt có bán kính $r = 10^{-2} \mu$ đến 5μ ($1 \mu = 10^{-4} \text{cm}$) ; chia thành các cấp sau :

Cấp 1 : hạt có $r = 10^{-2} \div 5.10^{-2} \mu$

Cấp 2 : hạt có $r = 5.10^{-2} \div 10^{-1} \mu$

Cấp 3 : hạt có $r = 10^{-1} \div 5.10^{-1} \mu$

Cấp 4 : hạt có $r > 5.10^{-1} \mu$

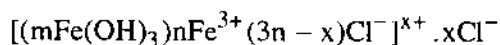
Cần nhớ rằng mỗi cấp hạt cũng là một hệ đa phân tán hẹp hơn mà thôi.

Việc tách các cấp hạt được tiến hành bằng nhiều phương pháp. Đối với các cấp thô, thường dùng phương pháp rây với các rây có kích thước mắt sàng thích hợp. Đối với các hệ có độ phân tán tương đối cao, người ta dùng phương pháp phân tích sa lắng để tách các cấp hạt.

7.2.3. Điều chế và tinh chế dung dịch keo

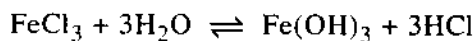
Có hai phương pháp chính điều chế dung dịch keo : phương pháp phân tán và phương pháp ngưng tụ.

Phương pháp phân tán, nhằm chuyển các hạt thô (đường kính $\phi > 10^{-4}$ cm) thành hạt keo ($10^{-7} - 10^{-4}$ cm). Để thực hiện, người ta có thể dùng cách nghiền, xay, giã, dùng hồ quang điện, siêu âm hay dùng chất điện li để keo tán hệ thô... Ví dụ dùng FeCl_3 để keo tán (peptidơ hóa) chất rắn $\text{Fe}(\text{OH})_3$ thành các hạt keo có công thức :

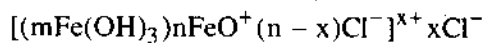


Phương pháp ngưng tụ, ngược lại, nhằm tập hợp các hạt thật (phân tử, ion, nguyên tử) thành các hạt keo. Để thực hiện có thể dùng các biện pháp như thay thế dung môi, tiến hành các phản ứng hóa học, thay đổi pH môi trường... Các phản ứng hóa học (thủy phân, trao đổi, oxi hóa - khử, trung hòa), phải tạo ra các chất khó tan đóng vai trò nhân của hạt keo.

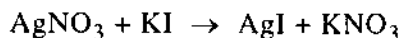
Ví dụ : - Khi thủy phân FeCl_3 :



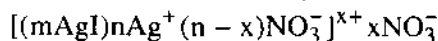
Hạt keo (+) tạo thành :



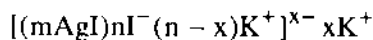
- Khi thực hiện phản ứng trao đổi :



Hạt keo (+) tạo thành khi dư AgNO_3 :



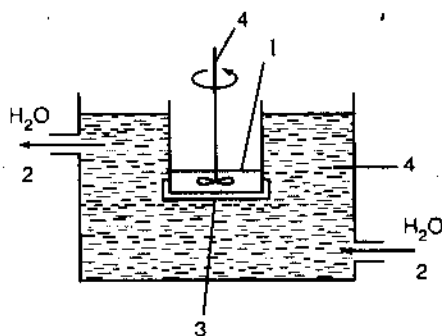
Hạt keo (-) tạo thành khi dư KI :



Phương pháp tinh chế dung dịch keo :

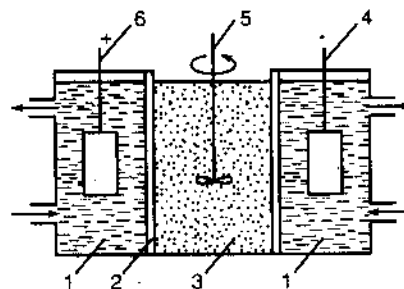
Trong quá trình điều chế keo, ngoài nguyên liệu đã dùng ta phải đưa thêm các chất làm bền vào nên các dung dịch keo thu được thường không sạch. Tinh chế keo nhằm tách

các chất bẩn, đặc biệt là các ion chất điện giải ảnh hưởng nhiều đến tính chất của keo, ra khỏi dung dịch keo. Các chất điện giải được tách ra khỏi hệ bằng phương pháp thẩm tích (hình 7.1) hay điện thẩm tích (7.2). Nguyên tắc chung là : bình chứa keo được ngăn cách với nước rửa keo qua một màng thẩm tích chỉ cho các ion điện giải đơn giản mà không cho hạt keo đi qua. Các ion chất điện giải khuếch tán qua màng và bị nước lôi cuốn đi (hình 7.1), keo được làm sạch. Tuy nhiên, sự thẩm tích thường diễn ra chậm chạp, để tăng tốc độ thẩm tích người ta đặt bình chứa keo vào điện trường một chiều. Đó là nguyên tắc của điện thẩm tích (hình 7.2).



Hình 7.1. Sơ đồ thẩm tích

1 - Dung dịch keo ; 2 - Nước tuần hoàn ;
3 - Màng thẩm tích



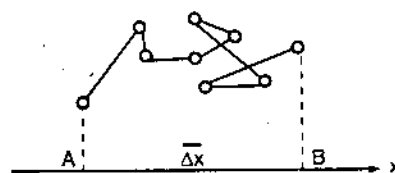
Hình 7.2. Sơ đồ điện thẩm tích

1 - Nước tuần hoàn ; 2 - Màng thẩm tích ;
3 - Dung dịch keo ; 4 - Catốt ;
5 - Máy khuấy ; 6 - Anốt

§7.3. TÍNH CHẤT ĐỘNG HỌC PHÂN TỬ CỦA DUNG DỊCH KEO

7.3.1. Đặc trưng tính động học phân tử của hệ keo

Chuyển động Brown. Trong dung dịch thật, chuyển động của các hạt chất tan là chuyển động nhiệt, do yếu tố nhiệt độ quyết định. Còn trong dung dịch keo, do có kích thước và khối lượng lớn, chuyển động nhiệt của các hạt keo không lớn. Ở đây chuyển động của hạt keo chủ yếu do tác động của các phân tử dung môi từ những hướng khác nhau, với mức độ khác nhau, do đó hạt keo luôn đổi hướng chuyển động. Đường đi của hạt là đường gấp khúc phức tạp, đó là chuyển động Brown (hình 7.3). Thuyết động học phân tử cho biết trong một giây hạt keo có thể đổi chiều chuyển động của nó 10^{20} lần. Việc xác định đường đi thực của hạt keo là cực kì khó khăn. Tuy nhiên, có thể xác định được độ rời trung bình $\overline{\Delta x}$ của hạt trong một đơn vị thời gian tương đối dễ dàng. Hình 7.3 là sơ đồ tượng trưng chuyển động Brown của một hạt keo từ A đến B quan sát qua kính siêu hiển vi. $\overline{\Delta x}$ - độ rời trung bình của hạt, được xác định bằng hình chiếu của đường chuyển động của hạt trên trục tọa độ.



Hình 7.3. Sơ đồ chuyển động Brown của một hạt từ A $\rightarrow$ B.

Δx - hình chiếu đường chuyển động

Để diễn tả sát hơn tính phức tạp của chuyển động Brown trong không gian, người ta dùng giá trị bình phương trung bình của độ rời $\overline{\Delta x}^2$.

Theo Einstein :

$$\overline{\Delta x}^2 = 2Dt \quad (7-3)$$

D : hệ số khuếch tán

t : thời gian hạt keo chuyển động giữa 2 điểm quan sát.

Hệ số khuếch tán D. Khi hai dung dịch tiếp xúc với nhau, các chất sẽ khuếch tán sang nhau qua bề mặt tiếp xúc. Để đặc trưng khả năng khuếch tán của dung dịch người ta dùng đại lượng độ khuếch tán D, biểu thị lượng vật chất chuyển qua một đơn vị bề mặt trong một đơn vị thời gian khi gradient (độ chênh) nồng độ là 1 đơn vị.

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{B} \quad (7-4)$$

R - hằng số khí,

T - nhiệt độ tuyệt đối,

N - số Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$)

Đối với các hạt dạng cầu hoặc gần cầu ta có :

$$B = 6\pi\eta r$$

η - hệ số nhớt của môi trường phân tán,

r - bán kính hạt keo

Thay B vào (7-4), có :

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta N} \cdot \frac{1}{r} = \frac{K}{r} \quad (7-5)$$

Với một hệ xác định, K là hằng số.

Từ (7-5) ta thấy : ở nhiệt độ xác định, hệ số khuếch tán (đặc trưng cho khả năng chuyển động của hạt) tỉ lệ nghịch với kích thước của hạt. Đo được D, ta xác định được kích thước r và độ rời trung bình $\overline{\Delta x}$ của hạt.

Do kích thước hạt keo lớn hơn kích thước của phân tử, ion, nên khả năng khuếch tán của các dung dịch keo nhỏ bé hơn nhiều so với các dung dịch thật.

Áp suất thẩm thấu của dung dịch keo

Đối với các dung dịch thật, áp suất thẩm thấu Π có dạng :

$$\Pi = R.T.C \quad (7-6)$$

C : nồng độ dung dịch, mol/l.

Ở một nhiệt độ xác định, áp suất thẩm thấu tỉ lệ thuận với nồng độ dung dịch, tức là tỉ lệ với số phân tử chất tan trong một đơn vị thể tích dung dịch.

Đối với dung dịch keo thì nồng độ tính bằng số mol hạt keo có trong một lít dung dịch, kí hiệu là γ (nuy). Với cùng khối lượng chất phân tán như dung dịch thật, thì nồng độ dung dịch keo nhỏ hơn nồng độ dung dịch thật rất nhiều, vì hạt keo là tập hợp của rất nhiều phân tử, ion : $\gamma \ll C$. Do vậy áp suất thẩm thấu của các dung dịch keo nói chung thường nhỏ hơn nhiều so với các dung dịch thật có cùng khối lượng chất tan

$$\Pi = RT.\gamma \quad (7-7)$$

7.3.2. Cân bằng màng Donnalđ (Đônan)

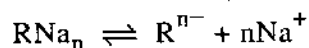
Đây là một đặc trưng quan trọng bậc nhất về tính động học phân tử của các dung dịch keo.

Đối với dung dịch thật. Giả sử cho hai dung dịch thật có nồng độ khác nhau, tiếp xúc với nhau qua một màng thấm tích. Quá trình thẩm tích sẽ diễn ra theo xu hướng san bằng nồng độ giữa 2 dung dịch. Sau một thời gian nồng độ hai bên màng bằng nhau, và lúc đó màng ở vào trạng thái cân bằng. Ở đây cân bằng màng được thiết lập không có gì đặc biệt.

Đối với dung dịch keo. Nếu ta cho một dung dịch keo tiếp xúc với một dung dịch qua màng thấm tích - màng chỉ cho các phân tử dung môi và các ion có kích thước nhỏ đi qua, còn hạt keo và ion keo không đi qua được. Sự thẩm tích qua màng cuối cùng cũng đạt trạng thái cân bằng, gọi là cân bằng màng Donnalđ. Điều đặc biệt của cân bằng này là : cân bằng màng được thiết lập ngay cả khi nồng độ của các ion thẩm tích trong dung dịch keo lớn hơn trong dung dịch thật tiếp xúc với nó. Điều này có ý nghĩa vô cùng quan trọng đối với các quá trình sinh lí, vì quá trình trao đổi chất giữa cơ thể sinh vật và môi trường thực chất là sự chuyển chất giữa một bên là dung dịch keo của cơ thể sống với một bên là dung dịch các chất điện li khác nhau của môi trường (dung dịch đất).

Để thấy rõ điều đó, ta xét thí nghiệm sau : cho một hệ gồm một dung dịch keo RNa_n nồng độ C_1 tiếp xúc với một dung dịch thật $NaCl$ nồng độ C_2 qua màng thấm tích M (hình 7.4).

Một cách tổng quát biểu diễn công thức của hạt keo là RNa_n , trong đó R^{n-} là ion keo, còn nNa^+ là các ion thẩm tích. Hạt keo phân li như sau :



Vì chịu ảnh hưởng của ion keo mang n điện tích âm R^{n-} , ion Na^+ kém linh động hơn Na^+ trong dung dịch $NaCl$.

Nồng độ các ion thẩm tích (Na^+ , Cl^-) và các ion không thẩm tích (R^{n-}) phân bố hai bên màng M khi chưa thẩm tích được trình bày trên hình 7.4b.

Sau một thời gian, giả sử có x mol ion Na^+ và Cl^- khuếch tán từ (2) sang (1), nghĩa là từ dung dịch thật vào dung dịch keo. Sự phân bố nồng độ các ion hai bên màng thẩm tích được trình bày trên hình 7.4c. Ở đây ta đã coi sự thẩm tích của Na^+ từ (1) sang (2) là không đáng kể, vì Na^+ bị giữ bởi điện trường rất lớn của các ion keo mang điện trái dấu (R^{n-}).

Theo quan điểm động học, có thể tính được tốc độ khuếch tán của các ion thẩm tích giữa dung dịch keo và dung dịch thật qua màng M :

Từ (1) $\rightarrow$ (2) :

$$V_{1-2} = K(C_{\text{Na}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-})_1 \quad (\text{a})$$

Từ (2) $\rightarrow$ (1) :

$$V_{2-1} = K(C_{\text{Na}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-})_2 \quad (\text{b})$$

Khi $V_{1-2} = V_{2-1}$ thì sự khuếch tán đạt tới trạng thái cân bằng, lúc đó cân bằng màng được thiết lập, nghĩa là :

$$K(C_{\text{Na}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-})_1 = K(C_{\text{Na}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-})_2$$

Hay

$$(C_{\text{Na}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-})_1 = (C_{\text{Na}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-})_2 \quad (7-8)$$

Từ đó ta có thể kết luận rằng : *Cân bằng màng trong dung dịch keo được thiết lập khi tích số nồng độ của các ion thẩm tích hai bên màng bằng nhau.*

Về mặt toán học ta đã biết : Khi tích của các số khác nhau mà bằng nhau thì tổng của chúng khác nhau. Do đó từ (7-8) còn cho phép ta kết luận : *Cân bằng màng Donnalđ được thiết lập ngay khi nồng độ các ion thẩm tích ở hai bên màng khác nhau.*

Thay nồng độ của từng ion vào (7-8) ta có :

$$(nC_1 + x)x = (C_2 - x)(C_2 - x) \quad (7-9)$$

		M	
1			2
Dung dịch keo		Dung dịch thật	
RNa_n		NaCl	
C_1		C_2	

a)

		M	
1			2
R^{n-}	$n\text{Na}^+$	Na^+	Cl^-
C_1	nC_1	C_2	C_2

b)

		M	
1			2
R^{n-}	Na^+	Na^+	Cl^-
C_1	$(nC_1 + x)x$	$(C_2 - x)$	$(C_2 - x)$

c)

Hình 7.4. Sự thẩm tích giữa dung dịch keo và dung dịch thật

- a - Dung dịch keo tiếp xúc với dung dịch thật qua màng thẩm tích M.
- b - Sự phân bố các ion 2 bên màng khi chưa thẩm tích
- c - Sự phân bố các ion 2 bên màng khi đã có x mol ion thẩm tích từ 2 $\rightarrow$ 1. Hệ đạt trạng thái cân bằng.

Phương trình này cho phép tính được lượng ion thẩm tích từ dung dịch thật (bên ngoài) vào dung dịch keo (bên trong) là :

$$x = \frac{C_2^2}{nC_1 + 2C_2} \quad (7-10)$$

Từ đây giúp ta tính được tổng nồng độ các ion thẩm tích ở mỗi bên màng khi cân bằng. Kết quả tính toán cho thấy : Ở trạng thái cân bằng, tổng nồng độ các ion thẩm tích trong dung dịch keo lớn hơn trong dung dịch thật tiếp xúc với nó.

Ý nghĩa cân bằng Donnalđ

Khi cân bằng màng được thiết lập, nồng độ các chất điện li trong dung dịch keo (cơ thể sống) lớn hơn bên ngoài (môi trường), điều này đảm bảo cho dung dịch keo của cơ thể sống luôn có áp suất thẩm thấu lớn hơn bên ngoài – một yếu tố cần thiết để cho nước và các chất dinh dưỡng được vận chuyển từ ngoài vào các bộ phận của cơ thể sống ngay cả ở trạng thái cân bằng, một điều tưởng như không thể xảy ra.

Mặt khác, sự chênh lệch nồng độ các chất điện li ở đây còn là điều kiện cần thiết làm phát sinh một điện thế khuếch tán ở bề mặt màng tế bào ngay khi màng đã ở trạng thái cân bằng – một yếu tố quan trọng trong quá trình vận chuyển và trao đổi chất.

Để rõ thêm ý nghĩa quan trọng của trạng thái cân bằng màng ở các dung dịch keo, ta hãy tính khả năng vận chuyển các chất điện li qua màng vào dung dịch keo trong một số trường hợp, cũng chính là khả năng vận chuyển các chất dinh dưỡng từ môi trường vào cơ thể sống qua màng tế bào.

Khi nồng độ chất điện li bên ngoài (2) rất nhỏ so với dung dịch keo (1) : $C_1 \gg C_2$, thì phương trình (7-10) có dạng :

$$x \rightarrow 0$$

Có nghĩa là lượng chất điện li chuyển qua màng không đáng kể. Điều đó giải thích vì sao mặc dù nước rất cần cho sự sống, nhưng một môi trường quá nghèo chất dinh dưỡng (C_2 nhỏ) thì không đáp ứng được yêu cầu của sự sống.

Khi $C_1 = C_2$, phương trình (7-10) có dạng :

$$x = \frac{C_2}{n+2}$$

lượng vật chất chuyển qua màng vào dung dịch keo tùy thuộc vào n.

Ví dụ : với $n = 1$, thì $x = \frac{1}{3}C_2$

$$\text{với } n = 2, \text{ thì } x = \frac{1}{4}C_2 \dots$$

$$\text{với } n \text{ lớn, thì } x = \frac{1}{n}C_2$$

Nghĩa là quá trình hấp thu dinh dưỡng của sinh vật vẫn diễn ra ngay cả ở trạng thái có sự “cân bằng nồng độ giữa cơ thể và môi trường”.

Khi nồng độ các chất điện li bên ngoài rất lớn so với dung dịch keo : $C_2 \gg C_1$, phương trình (7-10) có dạng :

$$x \rightarrow \frac{1}{2}C_2$$

Điều đó có nghĩa là lượng vật chất có khả năng vận chuyển qua màng M tối đa là 50%. Điều này cũng khác với sự suy luận thông thường của chúng ta về sự san bằng nồng độ trong các dung dịch thật. Đặc trưng trên của các hệ keo sinh học, khiến chúng ta phải nghiên cứu một chế độ cung cấp dinh dưỡng cho cây trồng, vật nuôi sao cho hợp lí, vừa có năng suất cao vừa tiết kiệm được các chất dinh dưỡng.

7.3.3. Cân bằng sa lắng

Dưới tác dụng của trọng lực (F_T) các hạt phân tán sa lắng xuống. Theo định luật Archimede

$$F_T = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_o)g \quad (7-11)$$

F_T : trọng lực,

r : bán kính hạt,

ρ : khối lượng riêng của hạt,

ρ_o : khối lượng riêng của môi trường phân tán,

g : gia tốc trọng trường.

Trong môi trường nhớt, sự chuyển động của hạt bị làm hãm do lực ma sát. Theo định luật Stock, lực ma sát (F_m) tác động lên hạt cầu tỉ lệ thuận với bán kính hạt r , tốc độ chuyển động v và độ nhớt môi trường η :

$$F_m = 6\pi r\eta v \quad (7-12)$$

Sự sa lắng diễn ra với tốc độ không đổi, khi trọng lực cân bằng với lực ma sát ($F_T = F_m$) :

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_o)g = 6\pi r\eta v \quad (7-13)$$

Giải phương trình (7-13) với v , ta được :

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho - \rho_0)}{\eta} \cdot r^2 \cdot g \quad (7-14)$$

Đây là phương trình tính tốc độ sa lắng của hạt trong môi trường đã cho. Từ (7-14) cho thấy : tốc độ sa lắng của hạt phân tán dưới tác dụng của trọng lực tỉ lệ thuận với bình phương bán kính hạt, với sự chênh lệch giữa khối lượng riêng của tương phân tán và môi trường phân tán, và tỉ lệ nghịch với độ nhớt của môi trường. Các hạt thô có r lớn sẽ sa lắng với tốc độ rõ rệt. Các hạt keo có r nhỏ dưới tác dụng của trọng lực thực tế không sa lắng. Ví dụ sự sa lắng của hạt thạch anh SiO_2 với kích thước khác nhau :

r	10^{-3} cm	10^{-5} cm	10^{-7} cm
Thời gian cần để sa lắng 1 cm	31 giây	86,2 giờ	100 năm

Vì vậy, để tăng tốc độ sa lắng đối với các hệ có độ phân tán cao người ta thường dùng máy li tâm hay siêu li tâm.

Việc xác định tốc độ sa lắng là cơ sở của phép phân tích sa lắng giúp ta xác định được kích thước hạt keo, tách các cấp hạt của hệ keo. Phân tích sa lắng được sử dụng rộng rãi để đánh giá định tính về trạng thái hoạt động của hồng cầu. Tốc độ sa lắng hồng cầu thay đổi đáng kể khi người hoặc động vật lâm các bệnh khác nhau. Điều đó phần nào giúp bác sĩ trong việc chẩn đoán bệnh.

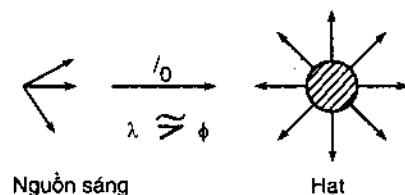
§7.4. TÍNH CHẤT QUANG HỌC CỦA CÁC HỆ PHÂN TÁN

Sự khuếch tán ánh sáng của dung dịch keo. Khi cho tia sáng qua một hệ phân tán, thì một phần ánh sáng bị hấp thụ, một phần bị khuếch tán. Tùy theo mối quan hệ giữa kích thước hạt phân tán (đường kính ϕ) và độ dài bước sóng tia tới (λ) mà có các hiệu ứng khác nhau.

Đối với dung dịch thật : Do $\phi_{\text{hạt}} \ll \lambda_{\text{tới}}$, ánh sáng truyền qua dung dịch một cách dễ dàng (bị hấp thụ một phần tùy thuộc vào bản chất dung dịch).

Với hệ phân tán thô, do hạt thô có kích thước lớn hơn bước sóng ánh sáng tới, $\phi_{\text{hạt}} > \lambda_{\text{tới}}$, ánh sáng bị hắt trở lại theo một phương xác định, đó là hiện tượng *phản xạ ánh sáng*.

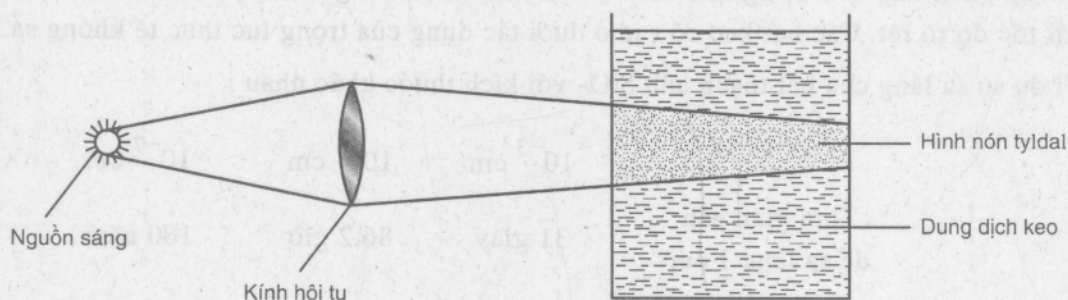
Đối với dung dịch keo mà hạt keo có kích thước xấp xỉ bước sóng ánh sáng, $\phi_{\text{hạt}} \approx \lambda$, ánh sáng tia tới bị nhiễu xạ hắt về mọi phương, hạt keo trở thành nguồn sáng thứ cấp. Hiện tượng này được gọi là sự *khuếch tán ánh sáng* (hình 7.5). Như vậy, các



Hình 7.5. Hiện tượng khuếch tán ánh sáng

dung dịch keo có tính chất khuếch tán ánh sáng. Đó là một đặc trưng quan trọng nhất của dung dịch keo.

Hiện tượng Tyldal (1820 – 1893). Thí nghiệm của Tyldal là chiếu một chùm sáng qua kính hội tụ vào một dung dịch keo chứa trong một bình có hai thành song song (hình 7.6). Quan sát thấy trong dung dịch keo xuất hiện một dải sáng hình nón cụt, đó là hình nón Tyldal, dải sáng Tyldal, hay hiệu ứng Tyldal.



Hình 7.6. Dải sáng Tyldal

Có hiện tượng đó vì mỗi hạt keo sau khi nhận ánh sáng trở thành một điểm sáng thứ cấp khuếch tán ánh sáng về mọi phía. Tập hợp các điểm sáng ta được một dải sáng. Hiện tượng Tyldal là một biểu hiện đặc trưng của các dung dịch keo, nó giúp ta nhận ra các dung dịch keo.

Cường độ ánh sáng phụ thuộc vào nhiều yếu tố và được biểu diễn bằng công thức sau :

$$I = K \cdot \frac{nV^2}{\lambda^4} \quad (7-15)$$

Ở đây I - cường độ ánh sáng khuếch tán,

K - hằng số phụ thuộc vào cường độ tia tới, vào chiết suất của môi trường phân tán và tương phân tán,

n - số hạt keo trong 1 đơn vị thể tích,

V - thể tích của mỗi hạt phân tán,

λ - bước sóng tia sáng tới.

Biểu thức cho thấy : cường độ ánh sáng khuếch tán tỉ lệ thuận với bình phương thể tích hạt. Do vậy, đối với dung dịch thật, ϕ hạt nhỏ bé nên hiện tượng khuếch tán ánh sáng rất yếu, thậm chí không đáng kể. I sẽ tăng dần khi kích thước hạt tăng dần ($10^{-7} \div 10^{-4}$ cm) và tới kích thước hệ thô ($> 10^{-4}$ cm) thì I khuếch tán trở thành I phản xạ.

Biểu thức (7-15) còn cho thấy : I tỉ lệ thuận với số hạt n , tức là với nồng độ của dung dịch keo. Nếu đo được I có thể suy ra được nồng độ dung dịch keo. Đó chính là nguyên tắc của việc xác định nồng độ của các máy Tyldalmetre và các máy đo độ đục Nephelometre đối với dung dịch keo.

Nguyên tắc xác định nồng độ của Nephelometre dựa vào cường độ khuếch tán I như sau : điều chế một dung dịch keo tiêu chuẩn nồng độ C_0 chứa trong một cuvet A có bề dày cột dung dịch là h_0 . Đổ dung dịch keo cùng loại có nồng độ chưa biết C_x vào cuvet B khác, bề dày cột dung dịch là h . Chiếu vào hai cuvet trên bằng cùng một nguồn sáng, điều chỉnh bề dày cột dung dịch trong cuvet B sao cho thu được hai tia ló (tia khuếch tán) có cường độ như nhau (có thể quan sát bằng mắt thường hay tế bào quang điện), lúc đó ta có :

$$C_x \cdot h = C_0 \cdot h_0$$

Hay
$$C_x = \frac{C_0 h_0}{h} \quad (7-16)$$

Công thức (7-16) cho phép ta tính được nồng độ dung dịch keo khảo sát.

Đối với dung dịch keo loãng, người ta có thể dùng kính siêu hiển vi, đếm số điểm sáng – chính là số hạt keo trong một đơn vị thể tích, từ đó suy ra nồng độ keo. Chụp ảnh các điểm sáng bằng kính hiển vi điện tử cho phép xác định hình dạng, kích thước của hạt keo. Khảo sát tính chất quang học hệ keo làm sáng tỏ thêm chuyển động Brown, chuyển động nhiệt của các hệ phân tán, củng cố cho thuyết động học phân tử.

Tính chất quang học của các hệ phân tán cho phép ta giải thích màu sắc của hệ keo, các hiện tượng màu sắc trong tự nhiên của Bầu Trời, Đại Dương... Tính chất đó được ứng dụng rất nhiều trong các ngành Thiên văn, Hàng hải, Hàng không... trong việc tạo tín hiệu sáng, chụp ảnh, dự tính dự báo thời tiết...

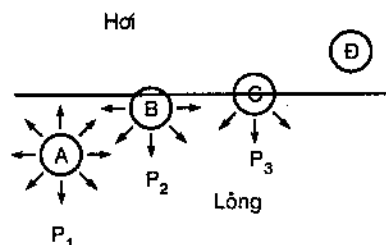
§7.5. HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT VÀ SỰ HẤP PHỤ

7.5.1. Năng lượng bề mặt và sức căng bề mặt

Hiện tượng bề mặt phát sinh trên ranh giới phân chia giữa các tướng của hệ dị thể, có ảnh hưởng đến tính chất của toàn hệ. Hóa lí về các hiện tượng bề mặt xét đến các quá trình : thấm ướt, nhuộm màu, tuyển nổi, nghiền vụn vật rắn, xúc tác dị thể, sự hấp phụ, tác dụng tẩy rửa, nhũ hóa, sự làm bền các hệ keo ...

Như đã biết : hệ phân tán keo có tổng bề mặt dị thể lớn nên có năng lượng bề mặt lớn, điều đó quyết định các tính chất quan trọng của hệ keo.

Để hiểu rõ về năng lượng bề mặt ta hãy khảo sát hiện tượng xảy ra trên bề mặt của một chất lỏng tiếp xúc với chất khí (hình 7.7).



Hình 7.7. Sơ đồ về sự xuất hiện năng lượng bề mặt của chất lỏng

Phân tử A (có dạng hình cầu) trong lòng chất lỏng được bao quanh bởi các phân tử khác, chịu lực tác động đồng đều về mọi phía, tổng hợp lực tác động lên phân tử A là $P_1 = 0$.

Phân tử ở gần bề mặt B, khối lượng vật chất của các phân tử phân bố xung quanh nó không đồng đều về mọi phía : Phía gần mặt thoáng số lượng các phân tử ít hơn phía trong lòng chất lỏng, do đó tổng hợp lực tác động lên phân tử B là $P_2 \neq 0$ và có chiều hướng vào phía trong lòng chất lỏng.

Phân tử trên bề mặt chất lỏng C, khối lượng vật chất phân bố xung quanh càng mất cân đối : phần trên là thể khí có khối lượng rất nhỏ so với phần dưới là chất lỏng. Tổng hợp lực tác động lên phân tử C là P_3 có giá trị lớn hơn P_2 , hút nó về phía trong lòng chất lỏng.

Qua đó ta thấy : các phân tử càng ở gần bề mặt càng chịu một sức hút vào bên trong lòng lớn hơn. Lực này tạo cho chất một nội áp suất rất lớn có tác dụng duy trì một trạng thái xác định (lỏng hoặc rắn) cho chất.

Như vậy, muốn đưa một phân tử từ trong lòng lên bề mặt phải tiêu tốn một năng lượng để chống lại sức hút vào phía trong. Nói một cách khác : mỗi phân tử ở trên bề mặt có dự trữ năng lượng lớn hơn các phân tử trong lòng vật thể, gọi là năng lượng bề mặt.

Vậy : *Phần năng lượng dư của các phân tử ở bề mặt so với năng lượng trung bình của các phân tử trong lòng vật thể được gọi là năng lượng bề mặt tự do E, gọi tắt là năng lượng bề mặt.*

Khi diện tích bề mặt càng lớn, năng lượng bề mặt càng lớn :

$$E = \sigma \cdot S \quad (7-17)$$

Khi $S = 1\text{cm}^2$, $E = \sigma$, hệ số tỉ lệ σ chính là năng lượng của một đơn vị diện tích bề mặt, được gọi là sức căng bề mặt.

Sức căng bề mặt là năng lượng bề mặt của 1cm^2 bề mặt. Có thể đo sức căng bề mặt bằng công cần tiêu tốn để tăng bề mặt chất lỏng lên 1cm^2 , biểu thị bằng erg/cm^2 .

Sức căng bề mặt của một chất cũng được đo bằng lực tác dụng trên một đơn vị chiều dài ở bề mặt chất đó, lực này có trị số bằng số đo năng lượng trên 1 đơn vị diện tích bề mặt chất đó, nghĩa là $\text{đin/cm} = \text{erg/cm}^2$.

Ví dụ : Ở 20°C , $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,75$, ta hiểu theo hai nghĩa : trên 1cm chiều dài bề mặt, nước chịu tác dụng một lực là $72,75$ đin, hay trên 1cm^2 bề mặt nước có một năng lượng dư là $72,75$ erg.

Ta thấy lực gây ra sức căng bề mặt của chất chính là lực tương tác giữa các phân tử chất. Lực này phụ thuộc vào bản chất của chất và nhiệt độ, nên sức căng bề mặt cũng phụ thuộc vào hai yếu tố trên (bảng 7.2).

Theo quy luật về lực tương tác giữa các phân tử, ta rút ra :

$$\sigma_{\text{chất rắn}} > \sigma_{\text{chất lỏng}} > \sigma_{\text{khí}}$$

$$\sigma_{\text{ion}} > \sigma_{\text{chất phân cực}} > \sigma_{\text{chất không phân cực}}$$

Bảng 7.2. Sức căng bề mặt của chất lỏng trên giới hạn với không khí

Chất lỏng	Nhiệt độ, °C	σ , đin/cm
Etylic	0	24,0
-	20	22,0
-	50	19,8
Benzen	20	27,7
Anilin	20	42,9
Glixerin	20	63,0
Nước	20	72,5
Thủy ngân	20	471,6

Những chất có sức căng bề mặt nhỏ, dễ bị hấp phụ lên bề mặt chất khác, được gọi là chất hoạt động bề mặt. Khi nhiệt độ tăng, lực tương tác giữa các phân tử yếu đi, nên sức căng bề mặt giảm.

Để có cái nhìn chung về các hiện tượng bề mặt, từ biểu thức (7-17) ta rút ra nhận xét : Những hệ có sức căng bề mặt σ lớn, hoặc diện tích bề mặt S lớn, thì có năng lượng bề mặt E lớn. Quá trình tự diễn sẽ xảy ra với hệ theo khuynh hướng đưa E về giá trị tối thiểu. Khuynh hướng này chiếm ưu thế đối với các dung dịch keo vì chúng có tổng diện tích bề mặt dị thể lớn.

Sự giảm năng lượng bề mặt có thể thực hiện theo hai cách : hoặc giảm diện tích bề mặt S , hoặc giảm sức căng bề mặt σ .

Những hiện tượng gắn liền với sự giảm diện tích bề mặt của hệ : sự kiện toàn khối cầu của các giọt lỏng ; sự ngưng tụ mây mù để tạo thành mưa ; sự tan nhanh chóng của các hạt kết tinh nhỏ để bồi đắp cho các kết tinh lớn xảy ra trong quá trình kết tinh ; sự kết dính của các hạt phân tán nhỏ thành các hạt lớn khi hệ keo bị phá vỡ...

Tuy nhiên, đối với các vật, nhất là vật rắn có một diện tích bề mặt xác định, thì sự giảm năng lượng bề mặt chỉ có thể tiến hành dễ dàng bằng cách giảm sức căng bề mặt – một hiện tượng gắn liền với sự hấp phụ ở bề mặt của hệ.

Hấp phụ là một quá trình bề mặt tự diễn nhằm tập trung các phân tử (phân tử, ion) của một chất này lên bề mặt của một chất khác, thường làm giảm năng lượng bề mặt của hệ. Chất có bề mặt để thu hút là chất hấp phụ, chất bị thu hút tập trung lên bề mặt gọi là chất

bị hấp phụ. Khác với sự hấp phụ – hiện tượng chỉ xảy ra trên bề mặt vật hấp phụ, *hấp thụ* là quá trình diễn ra cả trong chiều sâu của chất hấp thụ, chẳng hạn Ca(OH)_2 hấp thụ khí CO_2 : CO_2 thâm nhập vào bề sâu khối Ca(OH)_2 và phản ứng với Ca(OH)_2 .

7.5.2. Sự hấp phụ hóa học

Hấp phụ hóa học là sự hấp phụ kèm theo hiện tượng tạo thành các hợp chất hóa học bền trên bề mặt chất hấp phụ. Các phân tử bị thu hút có thể là các phân tử hay ion.

Hấp phụ hóa học mang tính chất của phản ứng hóa học và có những đặc điểm sau :

Lực hấp phụ thường là lực tương tác giữa các ion hay giữa các lưỡng cực. Lực này tương đối lớn, làm cho tầng hấp phụ gắn chắc với bề mặt vật hấp phụ, do vậy quá trình khử hấp phụ khó thực hiện – hấp phụ hóa học có tính bất thuận nghịch.

Hấp phụ hóa học có tính chọn lọc. Bề mặt vật hấp phụ chỉ hấp phụ những ion có điện tích trái dấu với điện tích bề mặt. *Đối với các ion có cùng hóa trị, sự hấp phụ ưu tiên đối với các ion có trong thành phần cấu trúc bề mặt vật hấp phụ để kiện toàn cấu trúc bề mặt, bảo đảm trạng thái bền nhiệt động cho bề mặt.* Sau đó hấp phụ tới các ion gần giống có cùng điện tích, trong đó ion nào có bán kính solvat hóa nhỏ sẽ được ưu tiên hấp phụ trước, vì nó có cường độ điện trường lớn. *Đối với các ion có hóa trị khác nhau, ion nào có hóa trị cao hơn, bán kính solvat hóa nhỏ hơn, sẽ dễ bị hấp phụ hơn.*

Tuy nhiên, ranh giới giữa hấp phụ hóa học với hấp phụ vật lý chỉ là tương đối. Do sự hấp phụ ion mà bề mặt các hạt phân tán mang điện (cũng có trường hợp ion là do bề mặt các hạt phân tán tự phân li ra), làm cho các dung dịch keo có tính chất điện, sẽ được nghiên cứu ở phần sau.

7.5.3. Sự hấp phụ vật lý

Thực chất hấp phụ vật lý là hấp phụ phân tử, nghĩa là vật hấp phụ thu hút chất bị hấp phụ lên bề mặt của nó dưới dạng các phân tử, mà không phải là ion.

Do đó, hấp phụ vật lý có các đặc điểm : lực hấp phụ là lực hút phân tử nhỏ bé ; quá trình hấp phụ là thuận nghịch – phân tử đã bị hấp phụ dễ dàng tách khỏi bề mặt, tức là dễ xảy ra quá trình khử hấp phụ ; quá trình hấp phụ là tỏa nhiệt, vì khi bị hấp phụ số bậc tự do của phân tử giảm, do đó sự tăng nhiệt độ làm giảm độ hấp phụ.

Độ hấp phụ : Là lượng chất (tính theo mol hay gam) được hấp phụ trên một đơn vị diện tích bề mặt (cm^2) hay trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ (gam) ở trạng thái cân bằng hấp phụ. Khi độ hấp phụ đạt giá trị tối đa, không còn phụ thuộc nồng độ chất bị hấp phụ, ta có *độ hấp phụ cực đại*. Ở một điều kiện xác định mỗi cặp chất hấp phụ và bị hấp phụ có một độ hấp phụ cực đại xác định.

Nếu tầng hấp phụ ở bề mặt chỉ có một lớp phân tử (hoặc ion) chất bị hấp phụ, ta có hấp phụ đơn phân tử ; có từ hai lớp trở lên gọi là hấp phụ lưỡng phân tử hay đa phân tử.

Hấp phụ mang tính chọn lọc : những chất có tính chất tương tự nhau dễ hấp phụ nhau ; những phần có tính phân cực giống nhau hoặc gần giống nhau xếp sắp hướng vào nhau. Về phương diện nhiệt động học, quá trình hấp phụ có tính chất tương tự quá trình hòa tan.

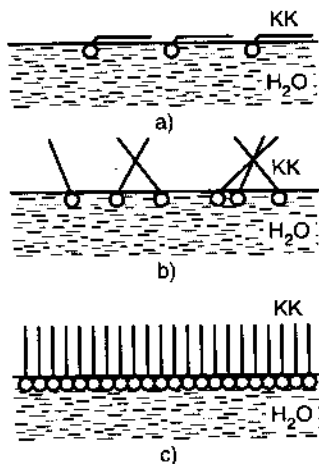
Hấp phụ vật lí dễ dàng xảy ra trên cả bề mặt chất lỏng và chất rắn.

7.5.3.1. Sự hấp phụ trên bề mặt chất lỏng. Phương trình Gibbs

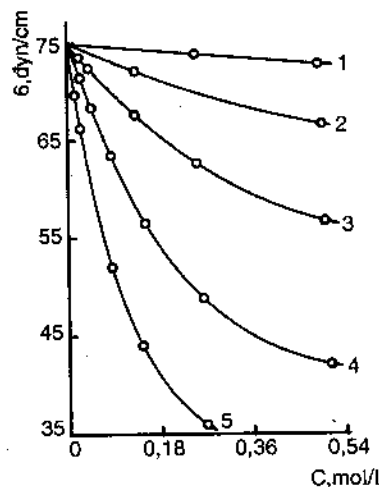
Mỗi chất lỏng có một sức căng bề mặt xác định, chúng luôn có khuynh hướng hấp phụ các chất có sức căng bề mặt nhỏ hơn lên bề mặt của chúng để làm giảm sức căng bề mặt.

Chẳng hạn, nước dễ dàng hấp phụ các chất hữu cơ có sức căng bề mặt nhỏ hơn nó. Những chất hữu cơ có mạch cacbon càng dài, thì sức căng bề mặt càng nhỏ. Thường thì mạch cacbon là phần không phân cực của phân tử, các nhóm chức thuộc phần phân cực. Những chất hữu cơ mà phân tử có một phần phân cực, một phần không phân cực và có sức căng bề mặt σ nhỏ gọi là các chất hoạt động bề mặt (CHĐBM). Đó là các alcol, các axit béo, xà phòng, cacbon-hidrohalogenua, ankyl sunfat... Khi hòa tan vào nước, các CHĐBM bị hấp phụ lên bề mặt nước, khiến nồng độ ở bề mặt lớn hơn nồng độ trong lòng dung dịch (hấp phụ dương). Các phân tử bị hấp phụ sắp xếp định hướng trên bề mặt dung dịch tuân theo quy tắc hòa tan : phần phân cực hướng vào môi trường phân cực (nước), phần không phân cực hướng vào môi trường không phân cực (không khí). Chẳng hạn hòa tan rượu $R-OH$ vào nước (hình 7.8) : Phần phân cực ($-OH$) hướng vào nước, phần không phân cực ($-R$) hướng vào không khí. Tùy theo nồng độ rượu mà lớp hấp phụ ở bề mặt chưa bão hòa (a, b) hay đã bão hòa (c).

Traube đã nghiên cứu mối quan hệ giữa sức căng bề mặt của dung dịch nước với nồng độ và độ dài mạch cacbon của các axit béo, kết quả cho thấy : sức căng bề mặt σ giảm dần với sự tăng nồng độ và độ dài mạch cacbon của các axit béo (hình 7.9). Nghiên cứu với các CHĐBM



Hình 7.8. Sự định hướng của các phân tử $R-OH$ trên bề mặt nước



Hình 7.9. Sự phụ thuộc của sức căng bề mặt σ vào nồng độ C và độ dài mạch cacbon của các axit béo

1. ax. formic ; 2- ax. axetic ; 3- ax. propionic ;
4- ax. butiric ; 5- ax. valerionic

khác nhau, ông nêu ra quy tắc : *Khả năng bị hấp phụ của các hợp chất hữu cơ phân cực trong dãy đồng đẳng trên mặt nước tăng lên theo độ dài mạch cacbon.*

Các chất điện li vô cơ có sức căng bề mặt lớn, chẳng hạn NaCl , K_2SO_4 , CaCl_2 , KNO_3 ... khi tan vào nước phân li thành ion, và bị hút vào trong lòng khối nước. Điều này làm cho nồng độ các ion ở bề mặt nhỏ hơn ở trong lòng dung dịch. Tuy nhiên, sự hòa tan chúng cũng làm tăng sức căng bề mặt của nước lên chút ít. Đó là hiện tượng *hấp phụ âm*.

Trên cơ sở nhiệt động học, Gibbs đã thiết lập mối quan hệ giữa độ hấp phụ G trên bề mặt thoáng của dung dịch với nồng độ C và sức căng bề mặt σ của dung dịch qua phương trình

$$G = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (7-18)$$

Ở đây : G - độ hấp phụ, biểu thị số mol dư của chất tan ở lớp bề mặt so với lớp bên trong trên 1 đơn vị diện tích bề mặt, mol/cm^2 ; C - nồng độ chất tan (chất bị hấp phụ) trong dung dịch loãng ở trạng thái cân bằng ; R - hằng số khí ; T - nhiệt độ tuyệt đối ; $\frac{d\sigma}{dC}$ - biến thiên sức căng bề mặt σ của dung dịch theo sự thay đổi nồng độ chất bị hấp phụ ở lớp bề mặt so với lớp bên trong trong quá trình hấp phụ, được gọi là độ hoạt động bề mặt.

Theo (7-18), nếu $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, thì $G > 0$, có nghĩa là chất hòa tan làm giảm sức căng bề mặt bị hấp phụ dương (nồng độ của nó ở lớp bề mặt lớn hơn trong dung dịch). Ngược lại đối với chất không hoạt động bề mặt, $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, và $G < 0$, bị hấp phụ âm - nồng độ của nó ở lớp bề mặt nhỏ hơn trong dung dịch.

Hiện tượng hấp phụ dương, đặc biệt là sự hấp phụ định hướng các hợp chất hữu cơ sinh lí có mạch cacbon dài có ý nghĩa sinh học to lớn. Nó giúp ta nghiên cứu mối quan hệ giữa các quá trình hấp phụ - hòa tan - vận chuyển chất trong cơ thể sống.

7.5.3.2. Sự hấp phụ trên bề mặt chất rắn

Như đã biết : $\sigma_{\text{chất rắn}} > \sigma_{\text{chất lỏng}}$, nên chất rắn dễ dàng hấp phụ chất lỏng và chất khí để giảm sức căng bề mặt.

Khả năng hấp phụ tùy thuộc vào bản chất của chất rắn và chất bị hấp phụ (theo quy tắc chọn lọc) ; phụ thuộc vào diện tích bề mặt riêng của vật rắn, vào nhiệt độ, vào nồng độ chất bị hấp phụ... Cần lưu ý rằng : diện tích bề mặt riêng lớn là đặc trưng cơ bản của hệ keo, liên quan chặt chẽ đến khả năng hấp phụ của hệ keo.

Thuyết hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Đây là thuyết về sự hấp phụ trên bề mặt chất rắn được đánh giá cao hơn cả. Vì bề mặt của vật rắn rất phức tạp, nên để thiết lập phương

trình hấp phụ, Langmuir đã đưa ra giả thiết về sự hấp phụ như sau : Bề mặt vật rắn là đồng nhất ; khả năng hấp phụ ở mọi điểm trên bề mặt là như nhau, hấp phụ là đơn phân tử ; quá trình hấp phụ là thuận nghịch, đẳng nhiệt.

Trên cơ sở đó ông thiết lập được phương trình :

$$G = G_{\max} \cdot \frac{C}{C + a} \quad (7-19)$$

gọi là phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, biểu diễn mối quan hệ giữa độ hấp phụ G của chất rắn đối với chất bị hấp phụ có nồng độ C tại một nhiệt độ xác định. Trong đó, $G_{\max}$ - độ hấp phụ cực đại ; a là hằng số đối với một hệ hấp phụ xác định. Đường đẳng nhiệt hấp phụ có dạng cong.

Khi nồng độ chất bị hấp phụ rất nhỏ, nghĩa là $C \ll a$, thì phương trình (7-19) có dạng :

$$G = \frac{G_{\max}}{a} \cdot C = K \cdot C \quad (7-19a)$$

Đường đẳng nhiệt hấp phụ có dạng tuyến tính qua gốc tọa độ.

Khi nồng độ chất bị hấp phụ rất lớn, nghĩa là $C \gg a$, phương trình (7-19) có dạng :

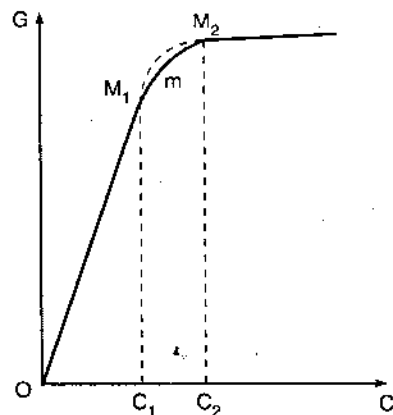
$$G = G_{\max} \quad (7-19b)$$

Đường biểu diễn là một đường thẳng song song với trục hoành. Khi đó độ hấp phụ độc lập với nồng độ, vì khi đó toàn bộ bề mặt vật hấp phụ đã được phủ một lớp phân tử chất bị hấp phụ, không còn khả năng hấp phụ tiếp tục, mặc dù nồng độ dung dịch tăng lên.

Ở khoảng nồng độ trung bình (từ $C_1 - C_2$), người ta thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir không phù hợp với đường cong thực nghiệm : nó là đường gãy M_1M_2 , mà không phải là đường cong M_1mM_2 như thực nghiệm (hình 7.10).

Như vậy, phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir chỉ nghiệm đúng khi nồng độ chất bị hấp phụ ở phạm vi nhỏ hoặc lớn ; khoảng nồng độ trung bình không phù hợp. Hạn chế này bắt nguồn từ giả thiết gán đúng ban đầu của tác giả. Thực tế bề mặt vật rắn không đồng nhất, và hấp phụ có thể là đa phân tử.

Đối với hấp phụ đa phân tử thì người ta sử dụng phương trình B.E.T (viết tắt từ tên ba tác giả : Brunauer, Emmett, Teller). Đây là lý thuyết tốt nhất về hấp phụ vật lý.



Hình 7.10. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

Khi nồng độ chất bị hấp phụ có giá trị trung bình, người ta sử dụng phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich (Freundlich) :

$$G = \frac{x}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{n}} \quad (7-20)$$

G - độ hấp phụ, mol/g

x - lượng chất bị hấp phụ, mol

m - khối lượng vật hấp phụ, g

C - nồng độ chất bị hấp phụ ở trạng thái cân bằng hấp phụ, mol/l

K và n - hằng số đối với một hệ hấp phụ.

Khi $C = 1$, $K = G$, nghĩa là K là độ hấp phụ ứng với trạng thái cân bằng hấp phụ có $C = 1$ mol/l.

7.5.3.3. Sự ngưng tụ mao quản

Sự ngưng tụ mao quản là quá trình chuyển chất từ thể hơi sang thể lỏng trong mao quản ở điều kiện đẳng nhiệt. Chỉ có chất lỏng thấm ướt thành mao quản thì hơi của nó mới dễ dàng ngưng tụ trong mao quản.

Khi nhúng mao quản M vào một chất lỏng thấm ướt, chất lỏng dâng lên trong mao quản với chiều cao h, tạo thành một mặt lõm. Áp suất hơi bão hòa trên mặt lõm P nhỏ hơn áp suất hơi bão hòa trên mặt thoáng phẳng P_0 (hình 7.11).

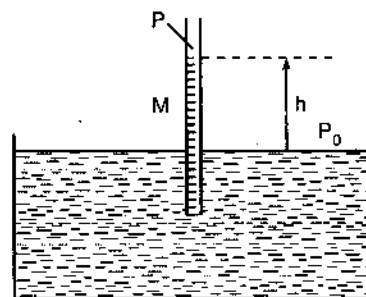
$$P = P_0 - dg \cdot h \quad (7-21)$$

Trong đó :

d - khối lượng riêng trung bình của hơi hóa lỏng

g - gia tốc trọng trường

h - chiều cao cột chất lỏng.



Hình 7.11. Hiện tượng ngưng tụ mao quản

Đạt tới áp suất hơi bão hòa là điều kiện cho sự ngưng tụ từ hơi thành lỏng. Ở cùng một điều kiện, áp suất hơi bão hòa trong mao quản nhỏ hơn trên bề mặt thoáng phẳng, có nghĩa là : sự ngưng tụ từ thể hơi thành thể lỏng trong mao quản xảy ra dễ dàng hơn trên bề mặt thoáng phẳng. Chính sự hấp phụ các phân tử hơi trên bề mặt thành mao quản là nguyên nhân của hiện tượng trên.

Mao quản có kích thước nhỏ bé, chỉ cỡ vài chục micron. Tầng hấp phụ đa phân tử gắn chặt vào thành mao quản làm cho “kích thước mao quản” càng nhỏ hơn, tạo điều kiện cho các phân tử hơi dễ dàng ngưng tụ lấp đầy mao quản.

Chiều cao của cột chất lỏng h dâng lên trong mao quản được tính theo công thức :

$$h = \frac{2\sigma}{rgd}$$

Trong đó σ là sức căng bề mặt, r là bán kính mao quản. Biểu thức (7-21) có thể viết :

$$P = P_0 - \frac{2\sigma}{r} \quad (7-22)$$

Ta thấy : khi sức căng bề mặt của chất lỏng càng lớn, bán kính mao quản càng nhỏ, thì áp suất hơi bão hòa P trong mao quản càng nhỏ, nghĩa là hiện tượng ngưng tụ trong mao quản càng dễ xảy ra. Nước có sức căng bề mặt lớn nên dễ dàng ngưng tụ trong các hệ mao quản trong lòng đất. Do đó đất tơi xốp có hệ thống mao quản tốt có khả năng giữ ẩm cao. Quá trình ngưng tụ hơi là quá trình giải phóng năng lượng. Vì thế hệ thống mao quản (đặc biệt hệ mao quản gel) có khả năng giữ nhiệt tốt.

Trong nông nghiệp, một chế độ canh tác tốt (bao gồm các biện pháp cày bừa, chăm bón...) sẽ làm tăng hệ mao quản, tăng tính phân tán với độ phân tán hợp lí của đất, làm cho đất chẳng những giàu không khí, giàu chất dinh dưỡng mà còn có tác dụng chống hạn, chống rét cho cây trồng.

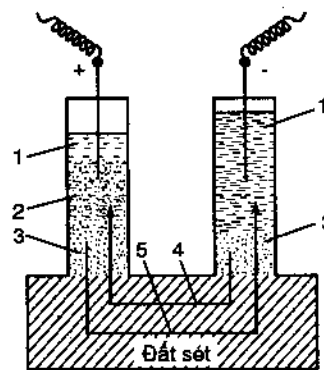
Trong cơ thể sống, hệ mao quản phổ biến trong các mô, các bộ phận của cơ thể, tính cấu trúc theo kiểu phân tán dị thể của lá phổi và hệ hồng cầu ... đã đáp ứng tối đa yêu cầu trao đổi chất của cơ thể sống. Nhờ có diện tích bề mặt dị thể lớn mà phổi và hệ hồng cầu đã đáp ứng được nhu cầu trao đổi oxi và các chất dinh dưỡng của cơ thể động vật.

§7.6. TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA HỆ KEO

7.6.1. Hiện tượng điện động

Đặt dung dịch keo vào một điện trường sẽ xảy ra hiện tượng : các ion keo mang điện chuyển dịch về điện cực trái dấu với điện tích của chúng, có thể làm cho môi trường ở đây vẫn đục, mức nước hạ xuống ; các ion đơn giản solvat hóa của môi trường phân tán chạy về điện cực đối lập với điện cực trên, ở đây lớp dung môi được dâng lên chút ít (hình 7.12).

Trên hình vẽ là sơ đồ thí nghiệm của Reiss (1807), gồm hai ống thủy tinh cắm vào khối đất sét ẩm, thêm nước cất, cát, điều chỉnh sao cho mức nước hai bên bằng nhau rồi cho dòng điện một chiều chạy qua.



Hình 7.12. Sơ đồ thí nghiệm về hiện tượng điện động của hệ keo

- 1 - nước ; 2 - huyền phù sét ; 3 - cát ;
- 4 - sự di chuyển của hạt sét ;
- 5 - sự di chuyển của nước

Sau một thời gian thấy : bên cực dương vẫn đục, mức nước hạ xuống ; bên cực âm không bị đục, mức nước dâng lên.

Điều đó có thể giải thích : Hạt keo trong đất sét mang điện (-) di chuyển về cực (+) làm hệ vẫn đục ; các ion làm nhiệm vụ trung hòa điện tích ion keo sét di chuyển về cực âm ; do bán kính solvat hóa của các ion này lớn nên làm cho mực nước dâng lên.

Hiện tượng các hạt phân tán đi về một điện cực gọi là *điện di*, còn dung môi đi về điện cực khác gọi là *điện thẩm*, gọi chung là hiện tượng điện động.

Điện di và điện chuyển được ứng dụng rộng rãi trong các nghiên cứu y - sinh học. Điện di dùng trong nghiên cứu thực hành để chẩn đoán bệnh (hình 7.13), để tách các aminoaxit, chất kháng sinh, men ; để xác định độ tinh khiết của các chế phẩm protein...

7.6.2. Cấu tạo hạt keo

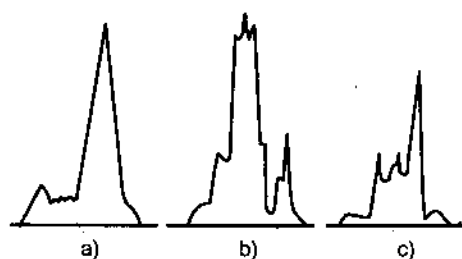
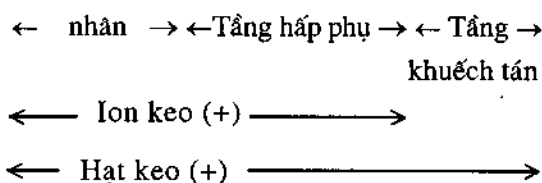
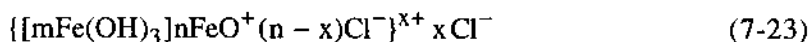
Hạt keo gồm 2 thành phần chính : nhân hạt keo và lớp điện kép. Nhân keo là bộ phận có khối lượng vật chất dày đặc, ổn định, hầu như không biến đổi trong các quá trình biến động của hệ. Lớp điện kép xuất hiện do nhân keo điện li hoặc hấp phụ ion.

Nhân keo hấp phụ hóa học các ion từ môi trường hoặc tự điện li hình thành lớp ion quyết định thế và tạo nên tầng hấp phụ của lớp điện kép.

Nhân keo + tầng hấp phụ = ion keo ; dấu của ion quyết định thế là dấu của ion keo. Phía ngoài tầng hấp phụ là tầng khuếch tán gồm các ion có dấu điện tích trái ngược với dấu điện tích của ion hấp phụ. Tầng khuếch tán ở xa nhân keo, là bộ phận linh động hơn cả trong hạt keo.

Hạt keo vô cơ - keo ghét lưu. Hạt keo ghét lưu có thành phần cấu tạo phân biệt rõ rệt, lớp điện kép hình thành hoàn chỉnh.

Ví dụ : Hạt keo dương của $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hình thành khi thủy phân FeCl_3 , có thành phần như sau :

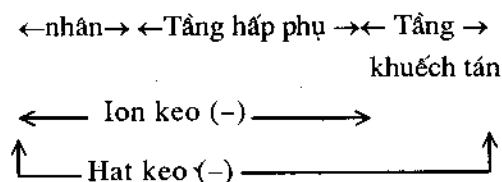
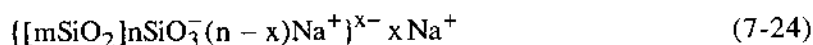


Hình 7.13. Giản đồ điện di của protein

a - Huyết thanh bình thường

b, c - Huyết thanh máu của bệnh nhân hư thận

Hạt keo âm SiO_2 điều chế từ Na_2SiO_3 có thành phần, cấu tạo như sau :

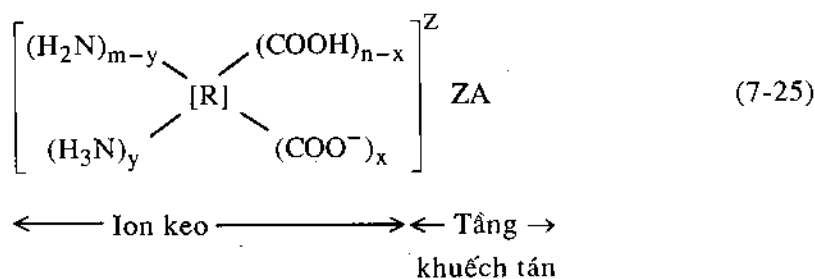


Cấu trúc rõ nét của hạt keo vô cơ : keo $(+)$ (7-23) và keo $(-)$ (7-24) là do tính chất siêu vi dị thể của các hạt keo vô cơ tạo nên.

Đối với các hạt keo cao phân tử - keo ưa lưu và hạt bán keo, sự hình thành nhân hạt keo và lớp điện kép phải có điều kiện, và ranh giới không rõ ràng như ở các hạt keo vô cơ - hạt keo kinh điển.

Hạt keo cao phân tử. Ở điều kiện thích hợp về nồng độ, môi trường (pH, tính chất dung môi...) hạt keo mới được hình thành tương đối rõ nét. Chỉ ở các polime phân cực hoặc đa điện tích (do có các nhóm $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_3^+$...) lớp điện kép mới xuất hiện. Ở đây các mạch polime có thể cuộn lại thành hạt, các nhóm phân cực hoặc ion hướng vào môi trường (nước) tạo nên lớp điện kép.

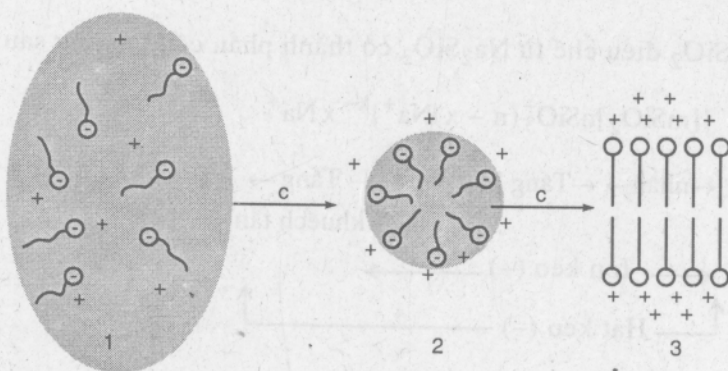
Chẳng hạn, mô hình hạt keo protein có dạng sau :



Hạt keo này mang điện tích Z là dương (Z^+) hay âm (Z^-) tùy theo giá trị của x và y . Lớp điện kép xuất hiện, nhưng ranh giới giữa tầng hấp phụ và tầng khuếch tán không rõ ràng ; trong hạt keo (7-25), điện $(+)$ và $(-)$ đan xen nhau. Tầng khuếch tán gồm Z ion A, có thể là $(+)$ hoặc là $(-)$ tùy thuộc điện tích hạt keo là $(-)$ hay $(+)$.

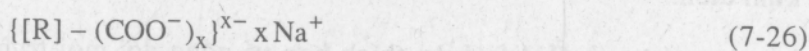
Hạt bán keo. Ở đây, các phân tử chất tạo keo có sức căng bề mặt (SCBM, σ) nhỏ, phân không phân cực là mạch cacbon kí hiệu là $\sim$, phân phân cực là nhóm chức kí hiệu là $\oplus$ hoặc $\ominus$. Ví dụ phân tử xà phòng $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ (RCOONa) kí hiệu là $\sim\ominus$

Trong điều kiện thích hợp (môi trường, nồng độ CHĐBM, nhiệt độ...) các phân tử CHĐBM tập hợp lại tạo thành hạt keo. Hình 7.14 thể hiện sự hình thành hạt keo trong môi trường nước.



Hình 7.14. Sự hình thành hạt keo trong dung dịch CHĐBM nồng độ C
1 - nồng độ thấp ; 2 - nồng độ trung bình ; 3 - nồng độ cao

Công thức hạt keo xà phòng có thể viết :



← Ion keo → ← Tầng khuếch tán →

Ở đây các nhóm ion hoặc phân phân cực hướng vào phía môi trường nước, các gốc hidrocarbon hướng vào nhau. Hạt keo xuất hiện, nhưng tầng hấp phụ và tầng khuếch tán không rõ ràng, còn lớp điện kép là có thật.

Như vậy, dù là hạt keo vô cơ, hữu cơ, hay bán keo thì đều bao gồm một nhân hạt keo và một lớp điện kép (hoàn chỉnh hay không hoàn chỉnh). Ngoài ra, còn một số hạt vừa vô cơ vừa hữu cơ cũng có cấu tạo tương tự.

7.6.3. Điện thế bề mặt hạt keo

Bề mặt hạt keo có 2 điện thế : thế nhiệt động ϵ và thế điện động ζ (jeta). Các thế này xuất hiện liên quan chặt chẽ với cấu tạo của lớp điện kép trên bề mặt hạt keo. Tầng hấp phụ có cấu tạo dày đặc, còn tầng khuếch tán có cấu tạo khuếch tán, mật độ điện tích càng ở xa bề mặt nhân keo càng giảm (hình 7.14a, b).

Thế nhiệt động ϵ . Thế nhiệt động ϵ xuất hiện trong tầng hấp phụ giữa bề mặt nhân (pha rắn) và dung dịch. Nguyên nhân hình thành ϵ tương tự như ở các điện cực – do những yếu tố nhiệt động gây nên. Nó tương tự như điện thế ở tụ điện phẳng.

Nói chung, thế nhiệt động ϵ không phụ thuộc bề dày tầng khuếch tán, chủ yếu phụ thuộc nồng độ (hoạt độ) của ion quyết định thế. Có thể nói thế nhiệt động ϵ là sự nhảy thế từ tương rắn ra dung dịch (hình 7.14b, c), nó có giá trị tương đối ổn định. Sự thay đổi nồng độ các chất điện li không chứa ion quyết định thế nhiệt động ít làm thay đổi ϵ . Thế nhiệt động ϵ ít ảnh hưởng đến tính chất của dung dịch keo và được tính theo công thức :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln C \quad (7-27)$$

trong đó : C là nồng độ ion quyết định thế nhiệt động.

Thế điện động ζ (jeta). Do lớp điện kép có cấu tạo khuếch tán, nên giữa ion keo (nhân keo + tầng hấp phụ gắn chặt với nhân keo) và tầng khuếch tán có sự chuyển động trượt tương đối so với nhau. Đó là sự chuyển động trượt của hai tầng điện tích (kết quả của tính động học phân tử). Do vậy, ở ranh giới giữa 2 tầng này xuất hiện một điện thế gọi là thế điện động ζ (hình 7.15b, c).

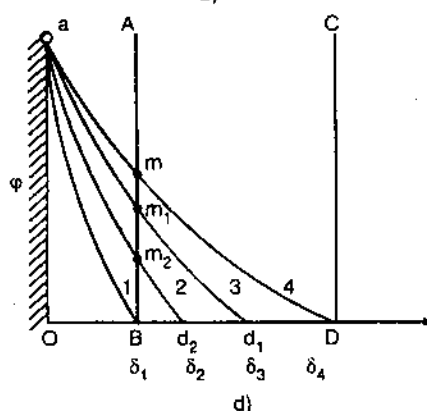
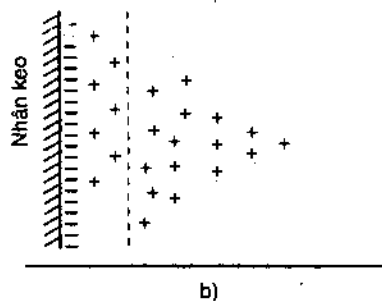
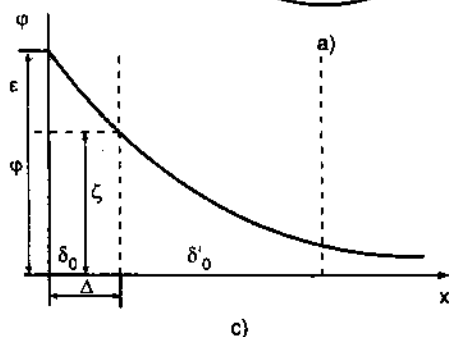
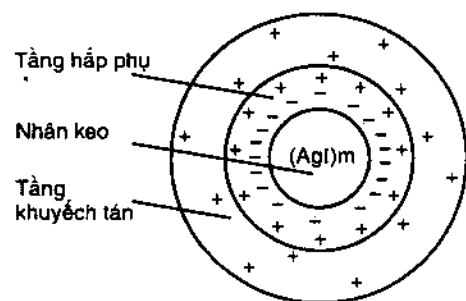
Thế ζ gắn liền với tính chuyển động của các hạt, tức tính phân tán của hạt và gắn liền với tính linh động của tầng khuếch tán.

Thế ζ tỉ lệ thuận với bề dày của lớp điện kép - khoảng cách tính từ bề mặt pha rắn của nhân keo đến giới hạn của tầng khuếch tán với dung dịch :

$$\zeta = K \cdot \delta \quad (7-28)$$

Ở đây, K - hằng số ; δ - bề dày lớp kép, bằng tổng bề dày tầng hấp phụ δ_0 và bề dày tầng khuếch tán δ'_0 (hình 7.15c).

Tuy nhiên, do tầng hấp phụ có cấu tạo dày đặc và ổn định, nên bề dày lớp kép δ chủ yếu do bề dày tầng khuếch tán δ'_0 quyết định : $\delta = \delta_0 + \delta'_0$



Hình 7.15. Cấu tạo hạt keo và lớp điện kép

- a - Sơ đồ cấu tạo hạt keo âm AgI ; b - Sự phân bố điện tích trong lớp kép
c - Thế ε và thế ζ ; d - Sự phụ thuộc thế ζ vào bề dày lớp kép

Khi bề dày tầng khuếch tán δ càng lớn, các ion khuếch tán càng linh động, sự chuyển động tương đối giữa 2 tầng càng mạnh, thế điện động ζ càng lớn (hình 7.14d). Qua đó thấy : ứng với các bề dày lớp kép $\delta_1, \delta_2, \delta_3, \delta_4$, các thế ζ tăng dần $\zeta_1 < \zeta_2 < \zeta_3 < \zeta_4$, trong đó $\zeta_1 = 0, \zeta_2 = Bm_2 ; \zeta_3 = Bm_1 ; \zeta_4 = Bm$. Đường Oa chỉ giới hạn bề mặt nhân keo ; BA - giới hạn tầng hấp phụ. DC - giới hạn tầng khuếch tán. Ở đây thế điện động ζ có thể thay đổi, còn thế chung ϕ của hệ không đổi.

Bề dày lớp kép phụ thuộc vào lực ion của dung dịch ; khi nồng độ ion cao, điện tích ion lớn, thì lực ion mạnh, làm cho lớp điện kép bị nén lại (chủ yếu do tầng khuếch tán bị nén - các ion khuếch tán bị ép vào tầng hấp phụ) và bề dày lớp kép δ giảm. Bề dày lớp kép tỉ lệ nghịch với lực ion :

$$\delta = \sqrt{\frac{K}{2\mu}} = \sqrt{\frac{K}{\sum C_i Z_i^2}} \quad (7-29)$$

K - hằng số ; C_i, Z_i - nồng độ và hóa trị của ion i.

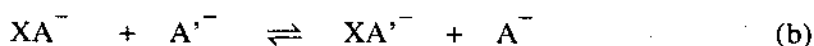
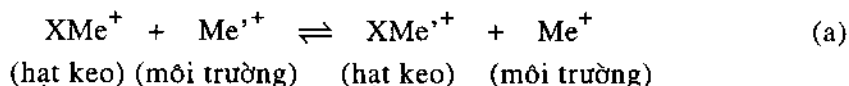
Từ công thức (7-28) và (7-29) ta suy ra : thế điện động ζ tỉ lệ nghịch với lực ion μ .

Nếu làm thay đổi lực ion μ (thay đổi nồng độ C và hóa trị Z) đến một lúc nào đó ta có $\zeta = 0$, và bề dày lớp điện kép tiến tới bề dày tầng hấp phụ. Trạng thái thế điện động $\zeta = 0$ gọi là trạng thái đẳng điện của hệ keo, lúc này tính linh động và khả năng phân tán của hệ keo là kém nhất.

Thế điện động ζ chỉ là một phần của thế bề mặt, nhưng nó ảnh hưởng rất lớn đến các tính chất cơ bản (tính điện, tính phân tán...) của dung dịch keo. Điều này sẽ rõ hơn khi ta nghiên cứu đến tính bền của hệ keo ở phần sau. Có thể xác định thế ζ bằng cách dựa vào việc đo điện thế sa lắng, điện thế dòng, điện thẩm, điện di... Trong đó điện di là phương pháp được dùng phổ biến.

7.6.4. Sự hấp phụ trao đổi ion

Các ion ở tầng khuếch tán của hạt keo hoặc các ion bị hấp phụ trên bề mặt vật rắn có khả năng hấp phụ trao đổi với các ion cùng dấu trong dung dịch, tức là các ion ngược dấu với điện tích hạt keo (dấu của ion quyết định thế). Đó là sự hấp phụ trao đổi ion. Chẳng hạn, kí hiệu ion keo là X, ion ở tầng khuếch tán là Me^+ (nếu hạt keo (-)), là A^- (nếu keo là (+)), còn các ion trong môi trường là Me'^+ và A'^- , thì sự trao đổi giữa chúng có thể biểu diễn như sau :



Các cân bằng (a) (b) chuyển dịch cũng tuân theo nguyên lí Le Chatelier. Chúng chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố như nồng độ của mỗi phân tử, hóa trị ion, bán kính solvat hóa ion, nhiệt độ, pH môi trường và vào bản chất của vật hấp phụ (keo).

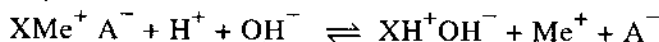
Những chất chỉ có khả năng trao đổi cation gọi là *cationit*, những chất chỉ trao đổi anion gọi là *anionit*; những chất vừa trao đổi cation vừa trao đổi anion gọi là chất trao đổi lưỡng tính hay *ionit*. Đó có thể là những hợp chất vô cơ (aluminosilicat...), cũng có thể là các chất polime hữu cơ ion hóa. Những chất này không tan, có độ bền cơ học cao, thường xốp, có khả năng trao đổi hấp phụ.

Những keo có khả năng trao đổi với cả cation và anion gọi là keo lưỡng tính. Keo đất và nhiều keo ưa dung môi, các dung dịch cao phân tử có tính chất sinh lí, thuộc loại này. Các ion H^+ và OH^- có tính linh động lớn hơn các cation và anion khác, nên chúng thường chiếm vị trí ưu tiên trong hấp phụ trao đổi. Bởi vậy sự trao đổi ion ở tầng khuếch tán thường phụ thuộc vào pH môi trường, đồng thời cũng gây ra sự biến đổi pH của môi trường. Chẳng hạn :



Rõ ràng sự chuyển dịch cân bằng (c) và (d) do tăng hay giảm nồng độ H^+ và OH^- sẽ làm thay đổi pH môi trường.

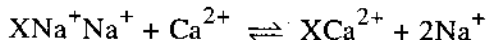
Đối với keo lưỡng tính sự trao đổi cũng xảy ra tương tự. Chẳng hạn :



Có thể điều chỉnh pH môi trường để cho sự trao đổi cation và anion của keo lưỡng tính bằng nhau. Giá trị pH đó là điểm đẳng điện của keo. Tại đó điện tích hạt keo bị trung hòa.

Hấp phụ trao đổi ion có ý nghĩa thực tiễn lớn. Nó là cơ sở cho phương pháp phân tích ion, được ứng dụng để làm mềm nước, làm ngọt nước hoặc làm sạch nước...

Hấp phụ trao đổi ion còn là cơ sở cho các biện pháp kĩ thuật canh tác : bón phân, cải tạo đất chua, đất mặn v.v... Chẳng hạn, để cải tạo đất mặn chứa nhiều Na^+ , đất bị chặt, khó thấm nước..., người ta thêm vôi vào :



Đất mặn xấu được chuyển thành đất đen thoáng, xốp..., thích hợp cho cây trồng.

§7.7. ĐẶC TÍNH KEO CỦA DUNG DỊCH CÁC CHẤT CAO PHÂN TỬ

Đặc tính chung. Như đã biết, hệ keo ưa lưu thường là dung dịch các chất cao phân tử. Ở đây hạt keo chính là các phân tử phân bố trong môi trường thích hợp. Về bản chất, dung dịch cao phân tử là hệ đồng thể, có mọi tính chất của các dung dịch thật (dung dịch phân

tử nhỏ, ion nhỏ). Tuy nhiên, do kích thước của phân tử chất cao phân tử rất lớn (so với phân tử nhỏ), nên một số tính chất động học như : tính khuếch tán, tính thẩm thấu, tính nhớt... của dung dịch cao phân tử tương tự với dung dịch keo ghét lưu. Ngoài ra keo ghét lưu và dung dịch cao phân tử còn tác dụng tương hỗ với nhau (xem phần sau). Vì thế dung dịch cao phân tử cũng là một đối tượng nghiên cứu của hóa keo.

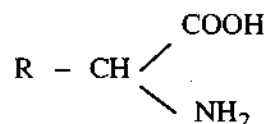
Dung dịch cao phân tử bao gồm nhiều loại, dung dịch các polime, các dung dịch cao phân tử đã điện li trong nước, các dung dịch cao phân tử có tính chất sinh lí như dung dịch protein, glucit, lipit...

Đặc tính keo của dung dịch protein. Dung dịch protein là hệ keo ưa lưu điển hình. Mỗi đại phân tử protein được xem như một hạt keo. Xung quanh mỗi phân tử protein được bao bằng một lớp dung môi dày đặc, tạo thành hệ đồng thể với môi trường.

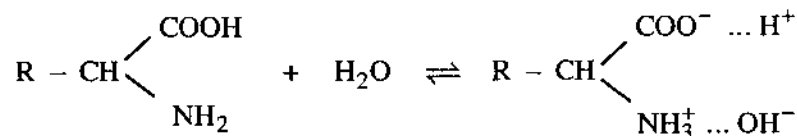
Protein được hình thành từ các axit amin, phân tử của nó có chứa nhóm cacboxyl – COOH (mang tính axit) và nhóm amin – NH₂ (mang tính bazơ). Do đó keo protein là keo lưỡng tính.

Dưới đây là một vài đặc điểm của dung dịch keo protein :

Công thức đơn giản nhất của một axit amin có thể viết :

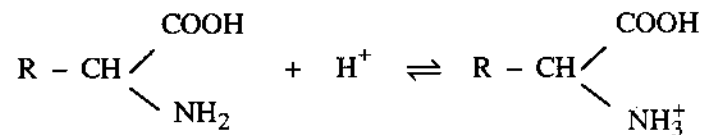


Trong dung dịch nước, nó tương tác với nước và phân li như sau :



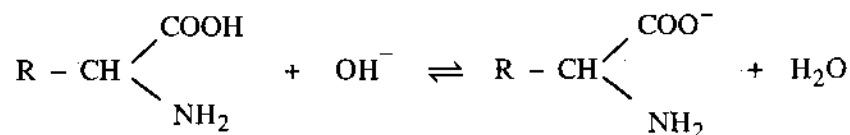
Kết quả là protein gồm cả nhóm mang điện âm, cả nhóm mang điện dương.

Trong môi trường axit (đúng hơn, môi trường có pH nhỏ hơn điểm đẳng điện), protein có tương tác sau :



lúc đó phân tử protein mang điện dương.

Trong môi trường bazơ (đúng hơn, môi trường có pH lớn hơn điểm đẳng điện), thì protein có tương tác :



trường hợp này protein mang điện âm.

Đối với protein mà phân tử có nhiều nhóm cacboxyl thì tính axit trội, nó thường mang điện âm. Protein có nhiều nhóm amin thì tính bazơ trội, nó thường mang điện tích dương. Tuy nhiên, điện tích của nó còn phụ thuộc vào môi trường như đã thấy ở trên. Có thể điều chỉnh pH của môi trường để cho trong một phân tử protein, số điện tích dương bằng số điện tích âm – protein trung hòa về điện. Đó là trạng thái đẳng điện của protein, pH tương ứng được gọi là *điểm đẳng điện* của hệ. Mỗi protein có một điểm đẳng điện riêng. Do protein có tính axit trội, nên điểm đẳng điện của chúng nằm trong môi trường axit với $pH < 7$. Chẳng hạn, pH đẳng điện của casein là 4,6 ; gielatin - 4,7 ; albumin trứng - 4,8 ; hemoglobin - 6,7...

Tính mang điện của hạt keo ưa lưu có ảnh hưởng đến nhiều tính chất của dung dịch protein nói riêng và các dung dịch cao phân tử có tính chất sinh lí nói chung :

Ở pH khác điểm đẳng điện : Protein mang điện, lực đẩy xuất hiện giữa các phân tử protein, hoặc giữa các nhánh hay các đầu mạch của một phân tử. Kết quả là các phân tử đẩy nhau ra xa, tồn tại chủ yếu ở dạng đơn phân tử, nồng độ được tính bằng số phân tử protein có mặt. Bởi vậy các đại lượng phụ thuộc nồng độ như áp suất thẩm thấu π , hệ số khuếch tán D... càng tăng khi pH môi trường càng ở xa điểm đẳng điện – càng nhỏ hơn hoặc càng lớn hơn pH đẳng điện...

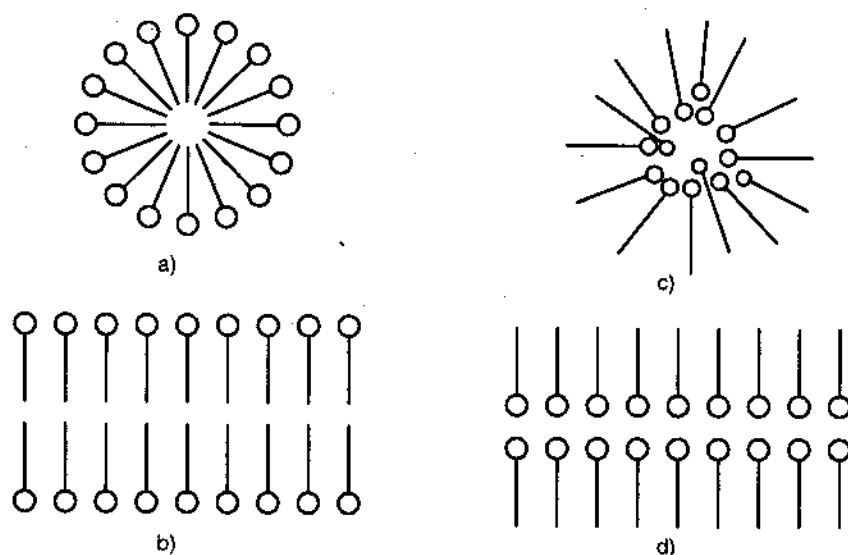
Ở pH đẳng điện : Protein trung hòa điện, lực đẩy không còn nữa, lực hút chiếm ưu thế. Kết quả là phân tử protein, một phân tử hay nhiều phân tử, cuộn lại thành một hạt ; nồng độ dung dịch giảm. Điều đó làm cho áp suất thẩm thấu, hệ số khuếch tán, độ nhớt của dung dịch giảm đến cực tiểu. Ở điểm đẳng điện protein sẽ đông vón ; Nhờ tính chất đó người ta tách được các protein ra khỏi hỗn hợp.

Do có tính mang điện, keo protein tạo lớp kép, có thế điện động ζ đặc trưng, đồng thời có tính ưa lưu cao do khả năng solvat hóa mạnh. Trạng thái mang điện của protein nói riêng và các keo ưa lưu có tính sinh lí nói chung có ý nghĩa to lớn trong quá trình vận chuyển, trao đổi chất... của sinh vật.

§7.8. TÍNH CHẤT VÀ ỨNG DỤNG CỦA BÁN KEO

Tính chất cơ bản. Dung dịch chất hoạt động bề mặt (CHĐBM) ở nồng độ thấp là dung dịch thật, hạt phân tán tồn tại dưới dạng phân tử đơn giản (phân tử hoặc ion), có mọi tính chất của dung dịch thật. Nếu tăng dần nồng độ, đến một giá trị nào đó (thường là tới khi dung dịch bắt đầu bão hòa), các phân tử CHĐBM tự sắp xếp theo quy tắc “chọn lọc, định hướng” tạo nên các hạt bán keo hay còn gọi là mixen bán keo (hình 7.16). Nồng độ dung dịch ở đó mixen bắt đầu xuất hiện gọi là *nồng độ mixen tới hạn* - C_p . Nồng độ tới hạn mixen phụ thuộc độ tan của CHĐBM : trong một dãy đồng đẳng, nếu mạch cacbon càng dài, khả năng hòa tan trong nước càng kém, nồng độ tới hạn càng nhỏ. Hình dạng và kích thước mixen bán keo phụ thuộc vào nhiều yếu tố : nồng độ CHĐBM, pH môi trường, nhiệt độ, ... Hai dạng phổ biến là hình cầu và hình tấm (hình 7.16). Nhờ tạo thành các mixen,

nên mặc dù dung dịch là bão hòa hay quá bão hòa, CHĐBM không kết tinh mà tạo thành các hạt phân bố trong hệ dưới dạng hệ phân tán keo.



Hình 7.16. Các dạng mixen bán keo

a, b - dạng cấu và dạng tấm trong môi trường phân cực
c, d - dạng cấu và dạng tấm trong môi trường không phân cực.

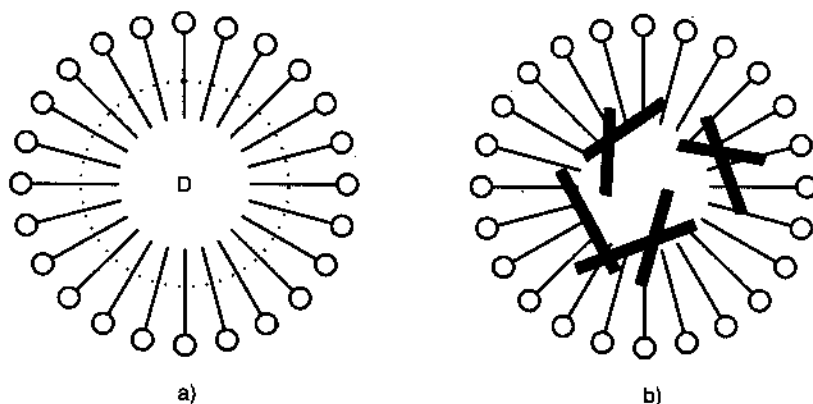
Các mixen bán keo có bề mặt tương đối rõ nét, có lớp điện kép đơn giản xuất hiện ở bề mặt mixen, làm cho hệ bán keo gần với keo ghét lưu về phương diện điện động.

Ở nồng độ tới hạn C_l , dung dịch bán keo có sự nhảy vọt về tính chất: chuyển từ đồng thể sang dị thể, nồng độ dung dịch giảm đột ngột, và đến nồng độ tới hạn thì đạt giá trị cực tiểu. Bởi vậy, áp suất thẩm thấu, hệ số khuếch tán, độ dẫn... nói chung là những đại lượng phụ thuộc nồng độ, cũng đạt giá trị cực tiểu. Như vậy, nồng độ tới hạn của hệ bán keo là ranh giới giữa hệ thật và hệ keo. Khi $C < C_l$ có hệ thật, khi $C \geq C_l$ có hệ keo (bán keo). Đó là nguyên nhân để ta gọi các dung dịch CHĐBM là những dung dịch *bán keo - một nửa keo*.

Tác dụng tẩy rửa và nhũ hóa của bán keo

Các CHĐBM có sức căng bề mặt rất nhỏ nên dễ bị hấp phụ, dễ tạo mixen. Điều đó gắn liền với tác dụng tẩy rửa và nhũ hóa của chúng. Tẩy rửa và nhũ hóa là quá trình làm cho các chất vốn khó hòa tan hay không hòa tan (dầu mỡ, thuốc trừ sâu... khó tan trong nước) trở thành dễ tan, dễ phân bố trong một môi trường nào đó, nhờ CHĐBM làm tăng khả năng thấm ướt của chúng. Chẳng hạn, dầu (D) không hòa tan trong nước, nhưng khi thêm xà phòng vào, dầu dễ dàng phân bố trong nước. Cơ chế của hiện tượng hòa tan đó được giải thích theo hai cách như sau:

Cơ chế hấp phụ: Giọt dầu hấp phụ các phân tử xà phòng, phần không phân cực hướng vào dầu, phần phân cực (hoặc phần ion hóa) hướng vào nước. Như vậy, giọt dầu bị phân cực hóa, thấm ướt tốt, dễ tan và bị nước cuốn đi (hình 7.17a).



Hình 7.17. Cơ chế tẩy rửa của bán keo

a - Giọt dầu bị phân cực hóa,

b - Dầu bị hòa tan trong lòng mixen bán keo.

Cơ chế nội hòa tan : mixen bán keo hòa tan dầu (dưới dạng từng phân tử dầu hay hạt dầu cực nhỏ) ngay trong lòng mixen, do vậy dầu được hòa tan dễ dàng trong nước (hình 7.17b). Cơ chế hấp phụ chiếm ưu thế khi nồng độ xà phòng nhỏ ($C < C_l$), cơ chế nội hòa tan chiếm ưu thế khi $C > C_l$.

Quá trình nhũ hóa, chẳng hạn khi điều chế nhũ tương từ các chất lỏng vốn ít hòa tan vào nhau, có thêm CHĐBM cũng được giải thích tương tự như trên.

Ranh giới giữa hai cơ chế là tương đối, chúng tồn tại đồng thời trong một hệ. Cơ chế nào chiếm ưu thế là tùy thuộc vào nồng độ tương đối của CHĐBM so với lượng dầu mỡ trong hệ, vào tính chất dung môi, nhiệt độ...

Tác dụng tẩy rửa và nhũ hóa của CHĐBM được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực : tẩy rửa, nhuộm, chế thuốc bôi ngoài da, hòa tan thuốc trừ sâu... Các cơ chế hòa tan nêu trên còn là hình thức vận chuyển, trao đổi và tích lũy các chất trong một số bộ phận của cơ thể sống.

§7.9. TÍNH BỀN CỦA CÁC HỆ KEO

Tính bền của một dung dịch keo được đánh giá bằng khả năng phân tán, lơ lửng của các hạt trong môi trường. Tính bền gắn liền với tính phân tán của hệ. Thời gian mà các hạt phân bố đồng đều trong hệ càng dài thì tính bền của hệ phân tán càng cao.

Ngược lại với tính bền là tính đông tụ. Sự tách hệ phân tán thành hai pha rõ rệt : pha tụ (rắn) chỉ gồm các hạt, pha lỏng chỉ gồm môi trường, gọi là *sự keo tụ*. Lúc đó tính bền và tính phân tán biến mất, trái lại, tính sa lắng, kết dính, đông vón, tập hợp chiếm ưu thế.

Căn cứ vào bản chất của keo, tính bền của chúng có hai loại :

Tính bền động học, còn gọi là tính bền phân bố, đo bản chất động học của các hạt keo quyết định, là khả năng chống lại sự sa lắng của các hạt. Nếu hạt có tính phân tán trội, lơ lửng lâu dài trong hệ, thì dung dịch keo bền. Trái lại, nếu tốc độ sa lắng của các hạt lớn thì tính bền động học kém.

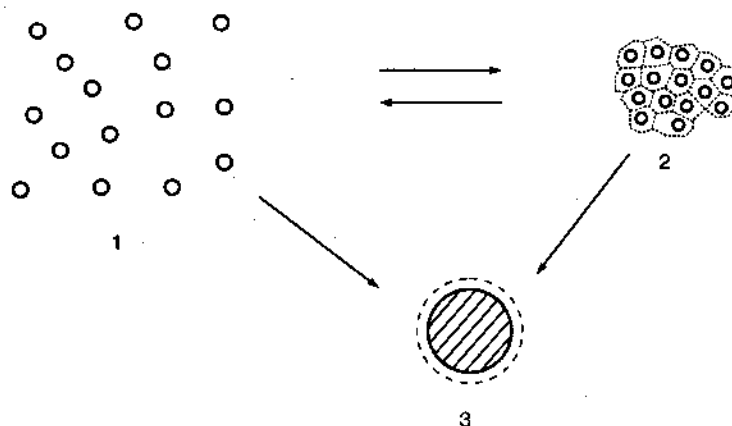
Tính bền nhiệt động học, còn gọi là tính bền tập hợp, là khả năng chống lại sự kết dính, tập hợp của các hạt. Yếu tố nào tăng cường khả năng chống lại sự kết dính và tập hợp của hạt, yếu tố đó cũng có tác dụng làm tăng tính bền nhiệt động học của hệ.

Tính bền động học và tính bền nhiệt động học mâu thuẫn với nhau. Nếu các hạt có kích thước càng nhỏ, tính bền động học càng cao thì tính bền nhiệt động học càng kém. Về mặt nhiệt động học, keo ghét lưu có tính bền tập hợp rất thấp, còn các keo ưa lưu (đồng thể) có tính bền động học và nhiệt động học đều cao. Các dung dịch bán keo có tính bền trung gian giữa ghét lưu và ưa lưu.

Tính bền là một trong các tính chất quan trọng nhất của hệ keo. Việc nghiên cứu nó gồm cả hai khâu : làm tăng tính bền hoặc làm giảm tính bền (làm keo tụ) của hệ keo, tùy thuộc vào mục đích thực tế của nghiên cứu.

7.9.1. Tính bền của dung dịch keo ghét lưu

Hệ keo ghét lưu có bề mặt riêng lớn, năng lượng bề mặt lớn. Vì thế, theo nguyên lí II của Nhiệt động học, thì keo ghét lưu *không bền về mặt nhiệt động học* : các hạt liên kết lại thành hạt lớn hơn để sa lắng... Kết quả là tổng diện tích bề mặt dị thể của hệ giảm, keo đông tụ (hình 7.18).



Hình 7.18. Sự giảm tính bền nhiệt động học của keo ghét lưu

- 1 - hạt keo còn lơ lửng,
- 2 - tập hợp các hạt sơ cấp còn ngăn cách nhau bằng vỏ solvat,
- 3 - hạt to được hình thành (keo tụ).

Nhưng, như đã biết (mục 7.3) : hệ keo ghét lưu có tính động học phân tử – hạt keo chuyển động nhiệt và chuyển động Brown. Do vậy, keo ghét lưu có tính bền động học.

Để làm tăng tính bền tập hợp - tính bền nhiệt động học của dung dịch keo, người ta thêm vào hệ *chất làm bền*. Chất này có khả năng dễ bị hấp phụ lên bề mặt hạt keo, có tác dụng làm thay đổi tính chất bề mặt hạt (điện tích, thế ζ , mức độ ưa lưu...) sẽ có tác dụng làm thay đổi tính bền tập hợp. Chất làm bền có thể là keo ưa lưu, là chất hoạt động bề mặt, hay chính bản thân dung môi thích hợp có tác dụng làm bền keo... Nhờ vậy, một số hệ keo, cả hệ thô như dung dịch sữa, thuốc trừ sâu đã nhũ hóa, các thuốc ở dạng nhũ tương... có tính bền tương đối cao.

Khi các yếu tố duy trì tính bền giảm đi, tính bền của hệ giảm, tiến tới keo tụ. Có nhiều biện pháp để gây keo tụ như thay thế dung môi, thay đổi nhiệt độ, thêm chất điện li... Đối với keo ghét lưu cách dùng chất điện li gây keo tụ đóng vai trò quan trọng.

Keo tụ keo ghét lưu bằng chất điện li :

Như đã biết, hệ ghét lưu khi có thế điện động ζ càng lớn, hạt keo càng linh động, tính bền càng cao và ngược lại. Theo công thức (7-28) và (7-29), nếu tăng nồng độ chất điện li, hoặc tăng hóa trị ion, thì bề dày lớp điện kép δ giảm, thế ζ giảm, và khi $\zeta = 0$, thì keo bị keo tụ. Như vậy có thể dùng chất điện li để gây keo tụ hệ keo.

Các ion điện li gây keo tụ phải có các tính chất sau : Ion gây keo tụ phải có điện tích trái dấu với ion keo, nghĩa là cùng dấu với ion khuếch tán : anion gây keo tụ keo dương, cation gây keo tụ keo âm.

Nồng độ tối thiểu của chất điện li cần thêm vào làm cho dung dịch keo bắt đầu keo tụ được gọi là *ngưỡng keo tụ* C_n của chất điện li đối với hệ keo. C_n tính bằng milimol chất điện li có trong một lít dung dịch keo (m.M/l). Thời điểm bắt đầu keo tụ của dung dịch keo có thể nhận biết bằng sự thay đổi màu sắc, sự xuất hiện tính đục... Với một chất điện li, hệ keo có nồng độ khác nhau sẽ có ngưỡng keo tụ khác nhau.

Đối với các ion có cùng hóa trị, ion nào có bán kính solvat hóa càng nhỏ khả năng gây keo tụ càng lớn, ngưỡng keo tụ càng thấp. Đối với các ion gây keo tụ trong cùng một phân nhóm trong bảng tuần hoàn thì tác dụng gây keo tụ tăng theo chiều tăng khối lượng nguyên tử của nguyên tố. Ví dụ, khi gây keo tụ keo âm As_2S_3 bằng các chất LiCl, NaCl, KCl (các cation gây keo tụ) thì $C_n (Li^+) = 58 \text{ mM/l}$; $C_n (Na^+) = 51 \text{ mM/l}$; $C_n (K^+) = 49,5 \text{ mM/l}$. Ngưỡng keo tụ giảm dần.

Đối với các ion gây keo tụ có hóa trị khác nhau, ion nào có hóa trị z càng lớn thì ngưỡng keo tụ càng thấp (có thể giải thích bằng công thức (7-26) và (7-27)).

Quy tắc H.Schulze - W.D. Hardy (Sundze - Hacıđı) : *ngưỡng keo tụ tỉ lệ nghịch với lũy thừa sáu hóa trị của ion gây keo tụ.*

$$C_n = \frac{K}{z^6} \quad (7-30)$$

K - hằng số

z - hóa trị ion gây keo tụ.

Quy tắc này không nghiêm ngặt với các chất điện li hữu cơ, vì cơ chế làm keo tụ phức tạp hơn.

Theo công thức (7-30) thì ngưỡng keo tụ của các ion gây keo tụ hóa trị 1 ($C_n(1)$), 2 ($C_n(2)$), 3 ($C_n(3)$) hơn kém nhau hàng chục, hàng trăm lần. Ví dụ khi dùng các chất KCl, K_2SO_4 và $K_3[Fe(CN)_6]$ (các anion gây keo tụ) để gây keo tụ keo dương $Al(OH)_3$ thì lần lượt : $C_n(Cl^-) = 46 \text{ mM/l}$; $C_n(SO_4^{2-}) = 0,30 \text{ mM/l}$; $C_n([Fe(CN)_6]^{3-}) = 0,080 \text{ mM/l}$.

Nguyên nhân chất điện li gây keo tụ hệ keo có thể giải thích : nồng độ ion tăng khuếch tán tăng, lớp điện kép bị nén lại đến tầng hấp phụ, bề dày lớp kép $\delta \rightarrow 0$, $\zeta \rightarrow 0$, hệ keo bị keo tụ.

Hiện tượng bất thường : Thông thường, khi nồng độ chất điện li tăng đến ngưỡng keo tụ, thì sự keo tụ bắt đầu. Tiếp tục tăng nồng độ chất điện li thì sự keo tụ tiếp diễn cho đến keo tụ hoàn toàn. Đó là trường hợp xảy ra khi keo tụ bằng ion hóa trị thấp.

Khi dùng các ion hóa trị cao (3, 4) có thể xảy ra hiện tượng : thêm tiếp tục chất điện li vào hệ keo đã keo tụ thì hệ lại chuyển thành hệ phân tán keo với hạt keo đổi dấu ; tiếp tục thêm chất điện li, nó lại bị keo tụ lần 2. Đó là hiện tượng keo tụ bất thường hay keo tụ xen kẽ : các vùng keo tụ xen kẽ với các vùng keo tán.

Trường hợp dùng hỗn hợp chất điện li gây keo tụ, sự tương tác trong hệ sẽ trở nên phức tạp hơn nhiều.

7.9.2. Sự keo tụ của keo ưa lưu và bán keo

Sự đông tụ của hai loại keo này xảy ra với những điều kiện không giống keo ghét lưu.

Đối với keo ưa lưu : về nguyên tắc, khi lớp vỏ dung môi bao quanh hạt keo bị phá bỏ thì hệ ưa lưu sẽ keo tụ. Có nhiều cách để loại trừ lớp vỏ dung môi, như tăng nhiệt độ, thay thế dung môi, thay đổi pH dung môi, dùng chất điện li... Khi tăng nhiệt độ, lớp vỏ solvat bị phá vỡ vì chuyển động nhiệt tăng. Ví dụ : đun nóng albumin (lòng trắng trứng) làm cho nó vón lại. Thêm rượu etylic vào cũng có thể làm albumin đông vón do rượu hydrat hóa mạnh, lấy đi một số phân tử nước xung quanh albumin làm cho nó đông vón... Thêm NaCl vào albumin cũng làm albumin đông vón. Trong trường hợp này, chất điện li đóng vai trò khử lớp dung môi (do hiện tượng solvat hóa của các ion) là chủ yếu. Vì thế ngưỡng keo tụ ở đây rất lớn so với trường hợp keo ghét lưu.

Đối với các keo ưa lưu là các dung dịch cao phân tử đa điện tích (lipit, protein...), việc điều chỉnh pH môi trường để tạo ra trạng thái đẳng điện sẽ dễ dàng làm chúng keo tụ.

Đối với bán keo : Tính bền của bán keo phụ thuộc vào nồng độ mixen, nhiệt độ và thế ζ . Tăng nhiệt độ làm cho mixen bị phá vỡ, do chuyển động nhiệt tăng, hệ bị phân lớp. Việc thêm chất điện li vào bán keo có tác dụng làm giảm nồng độ mixen tới hạn, làm giảm thế ζ , dẫn đến phá vỡ hệ. Chẳng hạn, thêm NaCl vào dung dịch xà phòng sẽ làm các mixen bị phá vỡ, tạo nên lớp xà phòng dày đặc trên bề mặt. Việc thay thế dung môi có tính phân cực khác nhau cũng làm thay đổi tính phân tán của hệ bán keo.

7.9.3. Sự tác động qua lại giữa các hệ keo

7.9.3.1. Sự tác động giữa hai keo có điện tích trái dấu

Dem trộn hai dung dịch keo âm và keo dương với nhau, cả hai keo đều bị keo tụ, người ta gọi đó là sự keo tụ tương hỗ. Lực hút tĩnh điện đã làm các hạt keo trái dấu tập hợp và sa lắng nhanh hơn. Chẳng hạn, khi trộn dung dịch keo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dương với keo As_2S_3 âm với tỉ lệ thích hợp thì sự keo tụ sẽ xuất hiện.

Hiện tượng keo tụ tương hỗ gặp nhiều trong tự nhiên. Chẳng hạn, hệ keo đất có thành phần phức tạp là do kết quả của sự tương tác giữa các loại keo đơn giản trong đất, gây nên sự keo tụ lẫn nhau, mà sinh ra hệ keo đất phức tạp. Việc đánh phèn để làm trong nước đục tự nhiên cũng dựa trên nguyên tắc sự keo tụ tương hỗ. Các hạt huyền phù, keo đất trong nước thường mang điện tích âm, nhôm sunfat trong phèn chua $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ thủy phân tạo nên keo $\text{Al}(\text{OH})_3$ dương (ở pH < 8,1) ; chúng trung hòa điện tích lẫn nhau, cùng bị keo tụ, có tác dụng làm trong nước một cách nhanh chóng.

7.9.3.2. Sự tác động giữa keo ưa lưu và ghét lưu

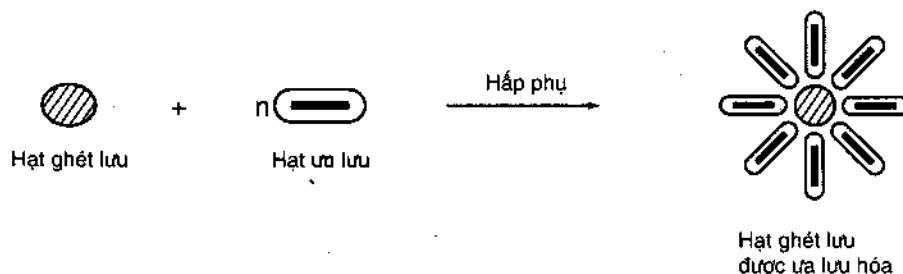
Tác dụng làm bền keo ghét lưu : Khi ta thêm một lượng đủ lớn keo ưa lưu vào keo ghét lưu thì tính bền của keo ghét lưu được tăng lên. Ta nói : keo ưa lưu đã có tác dụng bảo vệ keo ghét lưu.

Chẳng hạn, để làm tăng tính bền của keo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ người ta có thể thêm vào hệ keo một trong các keo ưa lưu : gielatin, albumin, dextrin...

Tác dụng bảo vệ đó được giải thích như sau : keo ưa lưu bị hấp phụ lên bề mặt các hạt keo ghét lưu, làm cho các hạt keo ghét lưu được ưa lưu hóa. Do đó khoảng cách giữa các hạt ghét lưu tăng lên, tính liên tục giữa hạt keo và môi trường tăng, tính bền của hệ tăng lên (hình 7.19).

Hiện tượng bảo vệ như thế khá phổ biến trong tự nhiên và sản xuất. Nếu đất có một lượng keo mùn khá lớn (keo ưa lưu), nó sẽ bảo vệ cho các hệ keo ghét lưu, chống lại sự

keo tụ, sự kết dính, làm cho đất trông tươi xốp... Nhiều loại keo vô cơ như Ag, AgX... được sử dụng làm thuốc chữa bệnh (agerol, collargol, protargol...), trong kĩ nghệ giấy ảnh (nhũ tương AgBr) có độ phân tán tốt là nhờ tác dụng bảo vệ của gielatin, albumin...

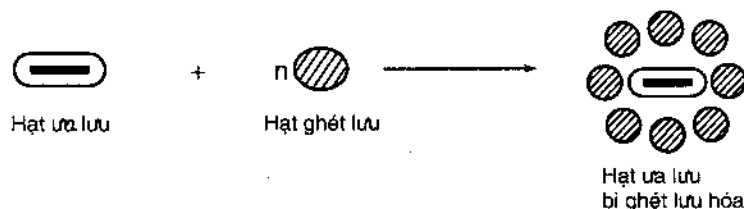


Hình 7.19. Cơ chế bảo vệ keo ghét lưu

Tác dụng bảo vệ còn được dùng trong kĩ nghệ làm sơn, thực phẩm, khai khoáng...

Tác dụng làm keo tụ nhạy cảm

Nếu chỉ thêm một lượng rất nhỏ keo ưa lưu vào keo ghét lưu, thì tính bền của keo ghét lưu chẳng những không được tăng cường, mà còn bị giảm đi, keo dễ bị keo tụ hơn. Đó là hiện tượng keo tụ nhạy cảm của keo ưa lưu đối với keo ghét lưu. Điều đó được giải thích : các hạt keo ghét lưu với số lượng nhiều bị hấp phụ lên các hạt ưa lưu (số lượng ít), các hạt ưa lưu bị ghét lưu hóa (hình 7.20).



Hình 7.20. Cơ chế keo tụ nhạy cảm keo ghét lưu bằng keo ưa lưu

Việc làm trong nước tự nhiên bằng nhựa cây (nhựa chuối, mỏng tươi, dong giềng...) cũng được coi là sự keo tụ nhạy cảm. Một nguyên nhân gây ra một số bệnh sỏi ở bong bóng, ở thận, ở túi mật... có thể là do trong cơ thể thiếu một số chất bảo vệ cần thiết.

7.9.3.3. Tác động giữa keo ghét lưu và bán keo

Hệ bán keo chứa các chất có sức căng bề mặt nhỏ, dễ dàng bị hấp phụ lên bề mặt hạt keo ghét lưu có sức căng bề mặt lớn. Tác động qua lại giữa hai hệ keo phụ thuộc vào lượng keo ưa lưu và lượng bán keo trong hệ. Khi lượng bán keo không đủ lớn thì có tác dụng làm tăng tính đông tụ của keo ưa lưu ; khi có nồng độ lớn, bán keo có tác dụng làm tăng tính bền của keo ghét lưu. Điều đó rất đáng lưu tâm khi tiến hành nhũ hóa một chất nào đó nhằm tăng tính hòa tan hoặc khả năng phân tán cao trong hệ.

§7.10. SỰ TẠO CẤU THỂ TRONG HỆ KEO.

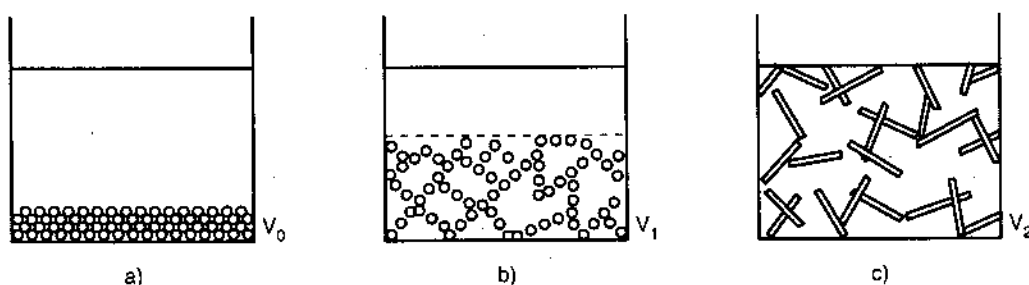
Đây là hiện tượng đặc biệt đối với hệ keo trong quá trình keo tụ của nó. Cần phân biệt trạng thái keo tụ và trạng thái tạo cấu thể của hệ keo.

Trạng thái keo tụ : Các hạt keo dính kết lại với nhau, sắp xếp tương đối khít nhau, do đó thể tích của kết tủa (keo tụ) thường nhỏ so với tổng thể tích của hệ. Cơ bản trạng thái keo tụ giống như trạng thái kết tủa từ dung dịch. Ở đây các hạt sắp xếp không có tính cấu trúc, do đó không tạo cho hệ một tính chất cơ học nào đặc biệt.

Tuy nhiên, ở một số hệ keo, khi ta làm giảm tính bền của nó (giảm thế ζ , giảm tính ưa lưu...) lực dính giữa các hạt có thể rất lớn so với lực đẩy. Nếu bề mặt hạt có tính không đồng nhất cao (có nhiều đỉnh, góc, cạnh, có các nhóm chức khác nhau...) thì hiện tượng liên kết của các hạt ở đây xảy ra hoàn toàn khác với trường hợp hệ keo tụ : các hạt liên kết tạo nên *khung cấu trúc bền vững* trước khi các hạt kịp sa lắng xuống đáy bình. Đó là hiện tượng tạo *cấu thể của hệ keo*. Khoảng trống trong khung cấu thể chứa đầy dung môi. Có thể nói : khi tạo cấu thể, hệ keo chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái rắn (hoặc gần với trạng thái rắn), khác hoàn toàn với trạng thái phân tán và trạng thái keo tụ của hệ keo.

Điều đáng chú ý là : hệ keo ở trạng thái tạo cấu thể có cấu trúc ổn định của trạng thái rắn, có tính bền cơ học (có thể cắt thành từng miếng độc lập, có tính đàn hồi...), nhưng thành phần của hệ vẫn không đổi : phần lớn là chất lỏng, chỉ phần rất nhỏ là chất rắn (chất phân tán). Phần rắn – khung cấu trúc chỉ vài phần nghìn đến vài phần trăm, chất lỏng là gần 100% ! Rõ ràng đây là một kiểu cấu trúc đặc biệt của hệ keo.

Các keo ghét lưu (vô cơ) tạo cấu thể gọi là *gel*, còn các keo ưa lưu tạo cấu thể gọi là *thạch*. Hình 7.21 mô tả sự khác nhau giữa trạng thái keo tụ và tạo cấu thể của hệ keo.



Hình 7.21. Trạng thái keo tụ (a) và tạo cấu thể (b, c) của hệ keo ghét lưu

b - cấu thể keo ghét lưu dạng hạt cầu

c - cấu thể keo ghét lưu dạng hạt hình tấm

Dạng gel (b) có thể tích V_1 lớn hơn thể tích keo tụ (a) là V_0 , nhưng nhỏ hơn thể tích dạng gel (c) là V_2 .

Gel là những cấu thể có độ rắn cao hơn thạch, thường tròn, kém đàn hồi và bất thuận nghịch. Thạch mềm hơn, đàn hồi và dẻo, có tính thuận nghịch, nghĩa là khi phá vỡ thạch lại có thể tạo thạch trở lại. Các chất điện li gây keo tụ nói chung xúc tiến cho quá trình tạo gel ; các anion thường có tác dụng lớn hơn cho quá trình tạo thạch.

Khi tách dung môi khỏi gel và thạch, ta được gel và thạch khô, có độ rỗng rất lớn, được sử dụng nhiều trong công nghiệp hấp phụ, chất xúc tác, vật phòng ẩm ...

Cơ thể động, thực vật, đất, nhiều vật liệu xây dựng... có cấu trúc gel và thạch. Cấu trúc gel của xương, thạch của các mô, cơ, bắp... của cơ thể sinh vật, có ý nghĩa vô cùng to lớn. Nhờ có cấu trúc đó mà cơ thể sinh vật chiếm từ 75% đến 90 hoặc 99% là chất lỏng (nước) mà vẫn có hình dạng xác định, có sức bền cơ học lớn, chịu được những tác động to lớn của môi trường. Cơ thể sinh vật non có hàm lượng nước lớn, làm cho cấu trúc gel và thạch có độ cứng thấp, nhưng tính đàn hồi, tính dẻo lại cao. Ở cơ thể già thì ngược lại.

Phản ứng trong gel và thạch tiến hành ở từng vùng độc lập với nhau. Do vậy mà mỗi bộ phận khác nhau của cơ thể sống có thể tiến hành những phản ứng khác nhau tùy thuộc vào chức năng của nó, làm cho mỗi bộ phận thực hiện một số nhiệm vụ đặc trưng theo sự phân công của toàn cơ thể.

Chương 8

ĐẠI CƯƠNG VỀ CÁC CHẤT VÔ CƠ

Phân tử các chất cấu tạo từ những nguyên tử của một số nguyên tố. Hiểu biết tính chất nguyên tố là cơ sở để thành lập công thức phân tử và dự đoán tính chất của chất.

§8.1. PHÂN LOẠI NGUYÊN TỐ HÓA HỌC

8.1.1. Kim loại và phi kim

8.1.1.1. Kim loại

Tính chất vật lí chung : Kim loại dẫn điện và dẫn nhiệt tốt, có tính dẻo, có ánh kim. Những tính chất đó có thể giúp chúng ta phân biệt kim loại với phi kim.

Ở nhiệt độ thường, trừ Hg ở thể lỏng, các kim loại khác ở thể rắn, có cấu tạo tinh thể và có nhiệt độ nóng chảy khác nhau. Nhiều kim loại bộ d có nhiệt độ nóng chảy cao hơn các kim loại khác cùng chu kì như V ($3d^3 4s^2$), Mo ($4d^5 5s^1$), W ($5d^4 6s^2$). Điều đó chứng tỏ cấu tạo nguyên tử kim loại rất ảnh hưởng đến tính chất vật lí của kim loại.

Ở trạng thái lỏng, nhiều kim loại có thể hòa tan vào nhau tạo ra hợp kim.

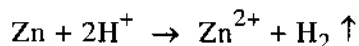
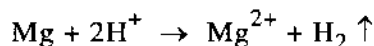
Tính chất hóa học chung :

Tính chất hóa học cơ bản của kim loại là tính khử : $M - ne \rightarrow M^{n+}$

Kim loại là những nguyên tố mà nguyên tử tương đối dễ nhường electron hóa trị để trở thành ion dương. Nguyên tử kim loại không nhận electron nên không trở thành ion âm. Chỉ có xu hướng cho electron, vì nguyên tử kim loại có rất ít electron (thường không quá 3e) ở lớp vỏ và có bán kính nguyên tử lớn hơn so với bán kính nguyên tử của các nguyên tố cùng chu kì.

Đặc trưng cho tính khử của kim loại là thế điện cực tiêu chuẩn (E^0) của nó. Kim loại càng hoạt động, thì thế điện cực tiêu chuẩn của nó càng nhỏ.

Ví dụ thế điện cực tiêu chuẩn của magie, kẽm và hiđro lần lượt là $-2,36V$; $-0,76V$ và $0,0V$, nên Mg và Zn đều khử được H^+ trong dung dịch HCl :



nhưng Mg phản ứng mạnh hơn kẽm.

Đa số kim loại hóa hợp trực tiếp với oxi, với halogen và một số phi kim khác. Nhiều kim loại phản ứng với dung dịch axit mạnh như $\text{H}_2\text{SO}_4(l)$, HCl , giải phóng hidro và có thể phản ứng với một số muối tan trong nước. Trong hợp chất, nguyên tố kim loại chỉ có số oxi hóa dương.

Nhiều kim loại là nguyên tố đa hóa trị, như Fe, Mn, Cr, ... có thể có số oxi hóa dương khác nhau trong các hợp chất.

Oxit và hidroxit kim loại có tính bazơ, trong đó một số có tính lưỡng tính. Nếu là nguyên tố đa hóa trị thì oxit và hidroxit ứng với số oxi hóa cao nhất của kim loại thường có tính axit. Ví dụ CrO_3 , Mn_2O_7 , ... là các oxit axit.

Nhiều hợp chất của kim loại được sử dụng trong thực tế với tư cách là chất khử (FeSO_4), chất oxi hóa (KMnO_4), phức chất ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).

8.1.1.2. Phi kim

Trong các nguyên tố đã biết, chỉ có ít nguyên tố là phi kim. Đó là hidro và một số nguyên tố p, trừ nhóm khí hiếm.

Tính chất vật lý chung : Ở nhiệt độ thường, phi kim có thể ở thể khí (như O_2 , Cl_2), ở thể lỏng dễ bay hơi (như Br_2), ở thể rắn (như I_2 , P, S). Ở trạng thái rắn phi kim không có tính dẻo, đa số không dẫn điện và nhiệt vì trong tinh thể phi kim không có electron chuyển động tự do. Nhiều tinh thể phi kim dễ nóng chảy, đó là những tinh thể phân tử. Liên kết trong tinh thể phân tử là liên kết giữa các phân tử (bởi lực Van der Waals) rất yếu so với liên kết kim loại trong tinh thể kim loại.

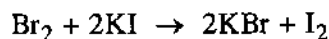
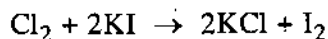
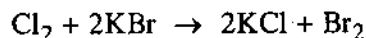
Tính chất hóa học chung :

Tính chất hóa học cơ bản của phi kim là tính oxi hóa : $\text{A} + n\text{e} \rightarrow \text{A}^{n-}$ (trong đó n tính bằng hiệu số giữa 8 với số thứ tự nhóm của phi kim, trừ các trường hợp nguyên tử phi kim liên kết với nhau thành “dây” như $-\text{O}-\text{O}-$, $\text{>N}-\text{N}<$, ...).

Trong phản ứng, nguyên tử phi kim dễ nhận electron. Nếu gặp chất oxi hóa mạnh hơn, thì phi kim cũng có thể cho electron, nhưng chỉ tạo liên kết cộng hóa trị, vì độ âm điện của phi kim lớn. Do đó, phi kim nói chung có cả tính oxi hóa và tính khử. Trong hợp chất, nguyên tố phi kim có thể có số oxi hóa dương hoặc âm.

Đặc trưng cho tính oxi hóa – khử của phi kim là thế điện cực tiêu chuẩn (E^0) của nó. Thế điện cực tiêu chuẩn của phi kim càng lớn, tính oxi hóa của nó càng mạnh.

Ví dụ thế điện cực tiêu chuẩn của clo, brom và iot lần lượt là 1,36V ; 1,07 V và 0,54V nên clo oxi hóa được Br^- , I^- , còn brom oxi hóa được I^- :



Đa số phi kim kết hợp trực tiếp với kim loại thành muối, với hidro thành chất khí hoặc chất lỏng dễ bay hơi, với oxi tạo ra oxit.

Đa số oxit phi kim có tính axit (như N_2O_5 , SO_3 , ...), ứng với các oxit đó là các axit (như HNO_3 , H_2SO_4 , ...). Ngoài tính axit, các oxit axit còn có thể có tính khử, tính oxi hóa hoặc cả tính oxi hóa và tính khử tùy thuộc vào số oxi hóa của phi kim trong đó.

Các hợp chất của phi kim với hidro như H_2O , NH_3 , HCl , ... có thể trung tính, hoặc có tính bazơ hay tính axit, nhưng đều có tính khử, vì trong các hợp chất đó phi kim có số oxi hóa âm.

Nhiều hợp chất của phi kim được sử dụng với tư cách là axit mạnh (như H_2SO_4 loãng, HCl , ...), chất oxi hóa mạnh (như H_2SO_4 đ, HNO_3 , ...), bazơ yếu (như NH_3 , ...), chất khử mạnh (như $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ...).

Phi kim thường là nguyên tố đa hóa trị, nên các hợp chất của nó có thể có tính khử, tính oxi hóa hoặc cả hai tính chất đó.

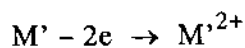
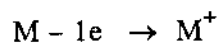
8.1.2. Khái niệm về các bộ nguyên tố

8.1.2.1. Bộ s

Bộ s gồm các nguyên tố s, đó là H, He, các nguyên tố kim loại kiềm, kí hiệu chung là M ở phân nhóm IA và các nguyên tố kim loại kiềm thổ – kí hiệu chung là M' ở phân nhóm IIA. He là khí trơ, H là nguyên tố s nhưng nó là phi kim. Do tính chất đặc thù của He và H, nên chúng được xem xét riêng và chúng ta coi bộ s chỉ gồm các nguyên tố M và M'.

Đặc điểm cấu tạo vỏ electron : Cấu hình electron lớp vỏ nguyên tử của các nguyên tố M là ns^1 , các nguyên tố M' là ns^2 . Lớp electron bên trong sát lớp vỏ là lớp electron của khí hiếm. Do đó số electron hóa trị ở các nguyên tố s chỉ là 1 (đối với kim loại kiềm) hoặc 2 (đối với kim loại kiềm thổ).

Tính chất hóa học : Tính chất hóa học cơ bản của nguyên tố bộ s là tính khử mạnh, nên các kim loại M và M' là những kim loại hoạt động mạnh, chúng là những kim loại điển hình :



Đó là vì nguyên tử các kim loại chỉ có rất ít electron hóa trị (không quá 2e) ở lớp vỏ. Thế diện cực tiêu chuẩn của các kim loại M và M' nhỏ hơn so với đa số kim loại đã biết.

Ví dụ về hoạt động hóa học của các kim loại bộ s là tính chất hóa học của các kim loại Na, K, Mg, Ca, ... và một số hợp chất của chúng (xem mục 8.2.2.).

Trong hợp chất, các nguyên tố M chỉ có số oxi hóa +1, các nguyên tố M' chỉ có số oxi hóa +2.

Các oxit và hidroxit của kim loại bộ s có tính bazơ. Trong dung dịch một số hidroxit MOH, M'(OH)₂ là những kiềm mạnh.

Vì M và M' có tính khử rất mạnh nên đa số hợp chất của chúng là hợp chất ion. Các hợp chất đó có cấu tạo tinh thể bền vững nhưng điện li mạnh trong nước.

8.1.2.2. Bộ d

Bộ d gồm các nguyên tố d. Ở đây chỉ xem xét các nguyên tố d ở các chu kỳ 4, 5, 6. Mỗi chu kỳ đó có 10 nguyên tố d, từ nguyên tố $(n-1)d^1ns^2$ đến nguyên tố $(n-1)d^{10}ns^2$, trừ nguyên tố Pd ($4d^{10}5s^0$).

Đặc điểm cấu tạo vỏ electron của nguyên tử : Nguyên tử các nguyên tố d chỉ có 1 hoặc 2 electron s ở lớp vỏ ngoài cùng ns. Lớp electron bên trong sát lớp vỏ có phân lớp d chưa bão hòa hoặc vừa mới bão hòa. Năng lượng các electron ns và $(n-1)d$ nêu trên gần nhau, nên ngoài các electron ở phân lớp ns, cũng có một số electron ở phân lớp $(n-1)d$ thuộc loại electron hóa trị. Vì vậy hầu hết các nguyên tố d là nguyên tố đa hóa trị, nhiều nguyên tố d có số oxi hóa cao nhất bằng số thứ tự nhóm, ví dụ Mn, Cr, Mo.

Tính chất hóa học : Tính chất hóa học cơ bản của nguyên tố bộ d là tính khử, vì lớp vỏ electron ngoài cùng của nguyên tử rất ít electron (không quá 2). Các nguyên tố d đều là kim loại nhưng yếu hơn kim loại bộ s.

Ví dụ về hoạt động hóa học của nguyên tố d là tính chất hóa học của đơn chất và một số hợp chất của Fe, Mn, Cr, Cu... (xem mục 8.2.4).

Một số đặc điểm quan trọng của nguyên tố d :

- Ion có số oxi hóa thấp nhất (như Fe^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , ...) luôn có tính khử, nhưng khi có số oxi hóa cao nhất (có thể ở dạng anion như MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, ...) thì luôn có tính oxi hóa. Ion có số oxi hóa trung gian có cả tính khử và tính oxi hóa.

- Ion có khả năng tạo phức chất với nhiều phối tử khác nhau. Thường gặp các phức chất của Cu^{2+} và Ag^+ với NH_3 , của Fe^{3+} và Fe^{2+} với ion CN^- .

8.1.2.3. Bộ p

Bộ p gồm các nguyên tố p, chúng ở các phân nhóm IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA và nhóm khí hiếm. Vì không xem xét các khí hiếm, nên nói rằng trong mỗi chu kỳ, trừ chu kỳ 1, đều có 5 nguyên tố p từ $ns^2 np^1$ đến $ns^2 np^5$.

Đặc điểm cấu tạo vỏ electron của nguyên tử : Lớp vỏ electron hóa trị của nguyên tử các nguyên tố p có phân lớp p chưa bão hòa, nhưng lớp electron bên trong sát lớp đó là lớp electron của khí hiếm hoặc lớp electron bão hòa tương đối bền. Do đó số electron hóa trị của các nguyên tố p bằng số thứ tự nhóm của nó hoặc bằng tổng số electron s và p ở lớp vỏ electron hóa trị của nguyên tử.

Tính chất hóa học :

Một số nguyên tố p là phi kim, vì chúng có xu hướng nhận electron để có lớp vỏ ngoài cùng bền $ns^2 np^6$. Tính chất đó đặc trưng ở các nguyên tố O, N, S và halogen (xem mục 8.2.5). Một số nguyên tố p là kim loại vì chúng chỉ có khả năng cho electron. Tính chất đó biểu hiện rõ ở các nguyên tố Al, Sn, Pb (xem mục 8.2.3).

Một số đặc điểm quan trọng của kim loại bộ p.

- Oxit và hidroxit của chúng có tính lưỡng tính.
- Ion khi có số oxi hóa thấp (như Sn^{2+} , Pb^{2+} , ...) có tính khử, còn khi có số oxi hóa cao nhất (có thể tồn tại dưới dạng anion như SnO_3^{2-} , ...) chỉ có tính oxi hóa.

§8.2. TÍNH CHẤT CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ VÀ HỢP CHẤT

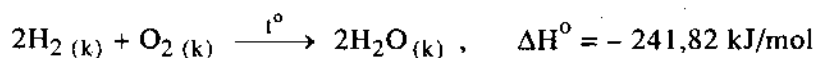
8.2.1. Hidro

Ở nhiệt độ thường, hidro là chất khí, rất ít tan trong nước và các dung môi hữu cơ nhưng dễ khuếch tán vào một số kim loại, ví dụ Pd, Pt.

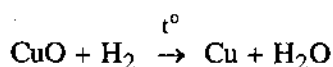
Cấu hình electron của nguyên tử hidro (H) là $1s^1$. Nguyên tử H có khả năng cho 1e nhưng khó vì bán kính nguyên tử hidro rất nhỏ, nó có thể nhận 1e nhưng cũng rất khó vì không thuận lợi về mặt năng lượng (nhiệt tạo thành H^- là $\Delta H = 152 \text{ kJ/mol}$). Do đó, hầu hết liên kết của hidro trong các phân tử hợp chất là liên kết cộng hóa trị.

Hidro có tính khử và tính oxi hóa nhưng đặc trưng là tính khử mạnh.

Tính khử của hidro thể hiện trong phản ứng của nó với phi kim, ví dụ :

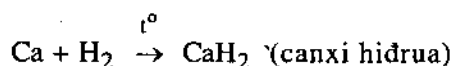


và trong phản ứng của hidro với một số oxit kim loại, như :

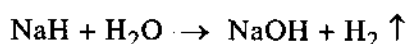


Thực tế đã dùng hidro khử oxit kim loại để điều chế một số kim loại.

Tính oxi hóa của hidro thể hiện ở phản ứng của nó với một số kim loại, như :



Trong hợp chất hidrua, số oxi hóa của hidro là -1 , chỉ có hidrua của một số kim loại bộ s là hợp chất ion. Nhiều hidrua không bền, ví dụ :



vì H^{-1} không bền, có tính khử mạnh.

Các phản ứng của hidro thường cần nhiệt độ cao hoặc cần đun nóng kèm xúc tác vì phân tử H_2 có tính bền nhiệt cao, rất khó phân li thành nguyên tử H. Ở dạng nguyên tử, hidro hoạt động mạnh hơn nhiều so với hidro phân tử.

Hidro tạo nhiều hợp chất với nhiều nguyên tố khác nhau. Các hợp chất ấy được khảo sát riêng, ví dụ hợp chất của C với H thuộc chuyên ngành Hóa hữu cơ.

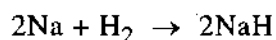
8.2.2. Một số kim loại bộ s

8.2.2.1. Natri và kali

Cấu hình lớp vỏ electron hóa trị của nguyên tử Na là $3s^1$, của nguyên tử K là $4s^1$. Hai nguyên tố trên kí hiệu chung là M, là những nguyên tố bộ s nên có tính khử rất mạnh. Na và K là những kim loại hoạt động mạnh, chúng là những kim loại điển hình. Trong các phản ứng hóa học, M dễ cho 1e trở thành ion M^+ nên nguyên tố M chỉ có số oxi hóa $+1$ trong các hợp chất.

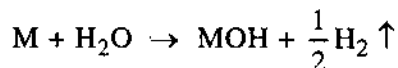
Ở nhiệt độ thường trong không khí, M bị oxi hóa tạo ra oxit M_2O và cả peoxit M_2O_2 ; trong không khí ẩm thì còn một số hợp chất khác được tạo ra (như muối cacbonat). Các nguyên tố M bốc cháy khi phản ứng với khí clo ẩm và khi trộn M với lưu huỳnh phản ứng có thể nổ.

Khi đun nóng, Na và K kết hợp với hidro tạo thành hidrua. Ví dụ :



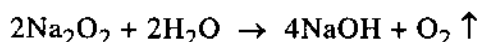
Các hợp chất hidrua của M là hợp chất ion, nhưng không bền, ví dụ NaH bị phân hủy ngay khi tan trong nước, thành NaOH và H_2 .

Do tính khử mạnh, M có thế điện cực tiêu chuẩn rất âm so với hidro, nên M phản ứng mạnh với nước, với các axit H_2SO_4 (l) và HCl, giải phóng hidro. Ví dụ :



Các kim loại kiềm dễ phản ứng với nước và với nhiều chất trong không khí, nên người ta thường bảo quản chúng trong dầu hỏa.

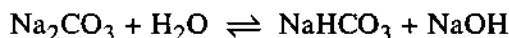
Các peoxit M_2O_2 khá bền với nhiệt, nhưng tương tác mạnh với nước, ví dụ :



Các oxit M_2O có tính bazơ, dễ tan và dễ hóa hợp với nước thành hidroxit MOH. Dung dịch MOH trong H_2O là kiềm mạnh ; vì liên kết M – OH là liên kết ion, nên MOH điện li mạnh trong nước. Dung dịch MOH phản ứng dễ dàng không những với oxit axit và axit (tạo ra muối) mà còn với một số kim loại như Al, Zn, Sn..., và một số phi kim như Cl_2 , ...

Các muối của M không màu, có cấu trúc tinh thể, khó nóng chảy. Nhiều muối của M không phân hủy khi nóng chảy như NaCl, Na_2CO_3 . Các ion M^+ làm cho ngọn lửa đèn khí không màu thành có màu : Na^+ làm cho ngọn lửa có màu vàng, K^+ – màu tím. Tính chất này dùng để phân tích định tính các kim loại kiềm.

Đa số muối của M dễ tan, trong đó một số bị thủy phân như natri cacbonat :



Người ta đã sử dụng sự tạo thành một vài muối ít tan của ion M^+ để kết tủa ion đó trong dung dịch. Ví dụ : có thể kết tủa ion K^+ bằng ion peclorat ClO_4^- hoặc ion hexanitrocobantat $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$.

8.2.2.2. Một số kim loại kiềm thổ

Ở đây chỉ khảo sát các nguyên tố magie (Mg), canxi (Ca), stronti (Sr) và bari (Ba). Chúng ta dùng kí hiệu Me cho mỗi nguyên tố đó.

Cấu hình lớp vỏ electron hóa trị của nguyên tử các nguyên tố Me có dạng ns^2 . Các nguyên tố Me thuộc bộ s, chúng là những kim loại trong nhóm kim loại kiềm thổ.

Tính chất hóa học cơ bản của các kim loại Me là tính khử rất mạnh. Chúng dễ cho 2e để trở thành ion Me^{2+} và chúng chỉ có số oxi hóa +2 trong hợp chất. Các kim loại Me là những kim loại hoạt động chỉ kém các kim loại s cùng chu kì.

Hoạt động hóa học của Ca, Sr, Ba rất giống Na, người ta cũng phải bảo quản 3 kim loại vừa nêu trong dầu hỏa.

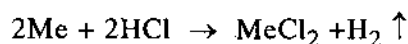
Trong không khí khô và ở nhiệt độ thường, Mg chỉ bị oxi hóa ở bề mặt thành MgO ; nếu bị đốt nóng các kim loại Me đều bốc cháy thành MeO.

Do có thế điện cực tiêu chuẩn rất âm so với hidro nên các kim loại Me đẩy được hidro ra khỏi nước :



Riêng Mg phản ứng rất chậm vì màng MgO và Mg(OH)₂ đều ít tan che phủ kim loại.

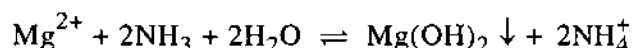
Trong các dung dịch axit loãng các kim loại Me phản ứng mạnh, ví dụ :



Các oxit MeO có tính bazơ, có khả năng kết hợp với nước thành hidroxit Me(OH)₂.

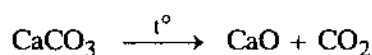
Các hidroxit Me(OH)₂ có tính bazơ, nhưng dễ bị nhiệt phân thành MeO. Độ tan của Me(OH)₂ rất khác nhau : Mg(OH)₂ khó tan, Ca(OH)₂ ít tan. Sr(OH)₂ và Ba(OH)₂ dễ tan. Các dung dịch Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂ có tính bazơ mạnh.

Nếu dùng NH₄OH thì không kết tủa hoàn toàn Mg(OH)₂ vì phản ứng :

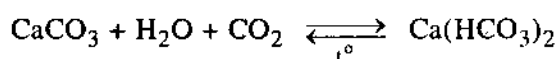


là phản ứng thuận nghịch, có thể hòa tan Mg(OH)₂ bằng dung dịch muối amoni.

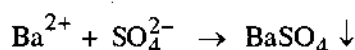
Các muối của Me²⁺ nói chung dễ tan. Đa số muối của Me²⁺ với gốc oxi axit hóa trị 2 và 3 là khó tan, chỉ có MgSO₄ dễ tan còn CaSO₄ ít tan. Muối cacbonat của Me²⁺ dễ bị nhiệt phân, ví dụ :



Các muối cacbonat MeCO₃ khó tan trong nước, nhưng dễ tan khi có CO₂, ví dụ :



Muối BaSO₄ khó tan trong nước và axit, bền ở nhiệt độ cao, nên phản ứng :



được sử dụng để phân tích định tính, định lượng ion Ba²⁺ hoặc ion SO₄²⁻.

Khả năng tạo phức chất nói chung không đặc trưng với các ion Me²⁺. Các ion Mg²⁺ và Ca²⁺ tạo phức chất với etylendiamin tetraaxetic (EDTA).

Nước tự nhiên có nhiều muối của Ca^{2+} và Mg^{2+} hòa tan, gọi là nước cứng. Độ cứng của nước biểu thị bằng số mili đương lượng ion Ca^{2+} và Mg^{2+} trong nước. Để làm mềm nước, người ta dùng phương pháp kết tủa hoặc phương pháp trao đổi ion. Trong phương pháp kết tủa người ta thường dùng natri cacbonat, khi đó các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} kết tủa dưới dạng CaCO_3 và MgCO_3 .

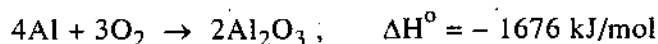
8.2.3. Một số kim loại bộ p

8.2.3.1. Nhôm

Cấu trúc lớp vỏ electron hóa trị của nguyên tử nhôm (Al) là $3s^2 3p^1$.

Nhôm là kim loại hoạt động, thường có số oxi hóa +3 trong các hợp chất.

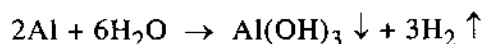
Phản ứng của nhôm với oxi tỏa nhiều nhiệt



Do ái lực hóa học với oxi lớn nên Al khử được nhiều oxit kim loại. Cách dùng Al khử oxit kim loại để điều chế kim loại gọi là phương pháp nhiệt nhôm.

Ở nhiệt độ thường, Al phản ứng với Cl_2 thành các muối AlCl_3 , AlBr_3 .

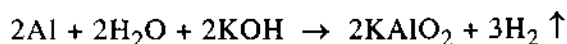
Do có thế điện cực tiêu chuẩn rất âm so với hiđro, nên Al phản ứng mạnh với nước :



nhưng phản ứng nhanh dừng vì $\text{Al}(\text{OH})_3$ khó tan, không cho Al phản ứng tiếp.

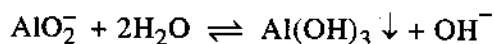
Nhôm tác dụng với axit H_2SO_4 (l) và HCl tạo muối Al^{3+} và giải phóng hiđro, nhưng không tác dụng với HNO_3 đặc nguội do bị thụ động.

Nhôm phản ứng với dung dịch kiềm mạnh tạo ra muối, ví dụ :



Oxit Al_2O_3 và hiđroxit $\text{Al}(\text{OH})_3$ đều không tan trong nước, nhưng vì có tính lưỡng tính nên chúng tan trong dung dịch axit mạnh (tạo muối Al^{3+}) và trong dung dịch kiềm mạnh (tạo muối aluminat AlO_2^-).

Đa số muối nhôm dễ tan và bị thủy phân vì tính axit của $\text{Al}(\text{OH})_3$ rất yếu. Ví dụ dung dịch muối Al^{3+} có tính axit, ion Al^{3+} có thể bị thủy phân theo phản ứng : $\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$; nhưng dung dịch NaAlO_2 có tính bazơ, vì ion AlO_2^- có thể bị thủy phân như sau :



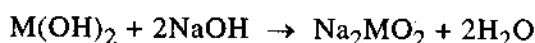
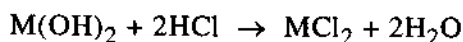
Ion Al^{3+} bị thủy phân khá mạnh trong nước (dung dịch loãng) thành keo $\text{Al}(\text{OH})_3$, nên người ta sử dụng muối nhôm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ và phèn nhôm (còn gọi là phèn chua) $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ để làm trong nước, làm chất cắn màu trong công nghiệp nhuộm, ...

8.2.3.2. Một số hợp chất của thiếc và của chì

Cấu hình lớp vỏ ngoài cùng của nguyên tử thiếc (Sn) là $5s^2 5p^2$ và của chì (Pb) là $6s^2 6p^2$. Thiếc và chì là những kim loại có thế điện cực tiêu chuẩn là $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\circ = -0,14\text{V}$ và $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ = -0,13\text{V}$. Trong các hợp chất, Sn và Pb có thể có số oxi hóa +2 và +4.

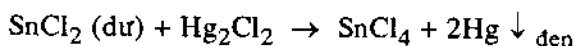
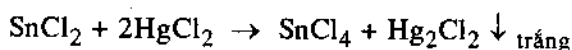
Chúng ta dùng kí hiệu M chung cho cả 2 nguyên tố.

Các oxit MO ; MO_2 và các hidroxit $\text{M}(\text{OH})_2$, $\text{M}(\text{OH})_4$ đều khó tan trong nước nhưng vì có tính lưỡng tính nên chúng dễ tan trong dung dịch axit mạnh và trong dung dịch kiềm mạnh, ví dụ :

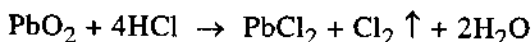


Các hidroxit $\text{M}(\text{OH})_2$; $\text{M}(\text{OH})_4$ dễ bị mất nước thành các oxit tương ứng. Riêng $\text{M}(\text{OH})_4$ chỉ tồn tại ở dạng oxit ngậm nước $\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Các muối halogenua của Sn^{2+} (như SnCl_2) dễ tan và bị thủy phân, chúng có tính khử mạnh vì Sn^{2+} có tính khử mạnh (Sn^{4+} có tính oxi hóa rất yếu), ví dụ :



Các hợp chất của Pb^{4+} có tính oxi hóa mạnh, vì Pb^{4+} có tính oxi hóa mạnh (Pb^{2+} có tính khử yếu), ví dụ :

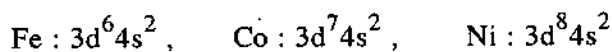


Các hợp chất của Sn và Pb đều rất độc.

8.2.4. Một số kim loại bộ d

8.2.4.1. Sắt, coban và niken

Cấu hình vỏ electron hóa trị của nguyên tử 3 nguyên tố này như sau :

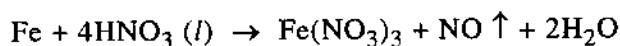


Sắt (Fe), coban (Co) và niken (Ni) là những kim loại có thế điện cực tiêu chuẩn lần lượt là : $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{V}$; $E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,28\text{V}$ và $E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25\text{V}$. Trong các hợp chất, số oxi hóa phổ biến của ba nguyên tố trên là +2 và +3, nhưng Co^{3+} ít bền và Ni^{3+} không bền.

Sắt, coban và niken là những kim loại tương đối hoạt động, trong đó Fe hoạt động hơn, nhưng nhiều phản ứng của Fe chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao.

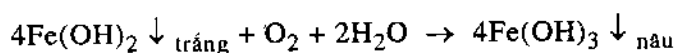
Ở nhiệt độ thường trong không khí ẩm, sắt bị ăn mòn điện hóa thành gỉ sắt $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ở nhiệt độ cao cả ba kim loại trên phản ứng với oxi thành Fe_3O_4 , Co_3O_4 và NiO . Với clo và brom, sắt phản ứng thành các hợp chất Fe^{3+} , còn Co và Ni chỉ tạo các hợp chất của Co^{2+} và Ni^{2+} .

Cả ba kim loại trên phản ứng với các axit H_2SO_4 (l) và HCl, giải phóng hiđro, tạo ra các muối Fe^{2+} , Co^{2+} và Ni^{2+} . Cả ba kim loại đều dễ hòa tan trong HNO_3 (l) tạo ra các muối của Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , ví dụ :

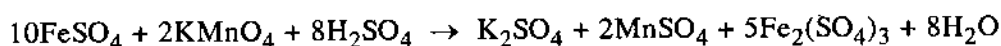


nhưng chúng bị thụ động trong HNO_3 đặc nguội, riêng Fe còn thụ động trong H_2SO_4 đặc nguội.

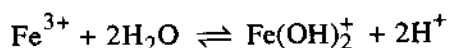
Các oxit như Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoO , Co_2O_3 , NiO , đều khó tan và có tính bazơ. Các hidroxit $\text{Fe}(\text{OH})_2$; $\text{Co}(\text{OH})_2$ dễ bị oxi không khí oxi hóa, ví dụ :



Các hợp chất của Fe^{2+} có tính khử mạnh vì ion Fe^{2+} có tính khử mạnh (Fe^{3+} có tính oxi hóa yếu), ví dụ :



Các muối Fe^{3+} dễ bị thủy phân vì $\text{Fe}(\text{OH})_3$ có tính bazơ rất yếu. Dung dịch Fe^{3+} có tính axit, có thể do phản ứng thủy phân sau :

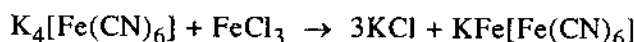


Nếu là dung dịch loãng hoặc bị đun nóng, Fe^{3+} bị thủy phân thành $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Ion Fe^{3+} tạo với ion SCN^- thành hợp chất $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ màu đỏ máu. Người ta sử dụng tính chất đó để định tính, định lượng ion Fe^{3+} và để phân biệt Fe^{3+} với Fe^{2+} .

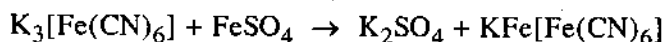
Các ion kim loại thuộc phân nhóm sắt rất dễ tạo phức chất với nhiều phối tử khác nhau, ví dụ phức kali feroxianua $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (màu vàng), phức $K_3[Fe(CN)_6]$ (màu đỏ).

Phức chất $K_4[Fe(CN)_6]$ tạo với ion Fe^{3+} chất kết tủa màu xanh Prusse (màu lá cây sẫm), phản ứng có thể xảy ra như sau :



xanh Prusse

Phức chất $K_3[Fe(CN)_6]$ tạo với ion Fe^{2+} chất kết tủa màu xanh Turbull (màu xanh nước biển sẫm), phản ứng có thể là :



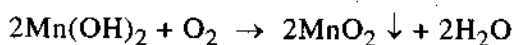
xanh Turbull

8.2.4.2. Một số hợp chất của mangan

Cấu hình vỏ electron hóa trị của nguyên tử mangan (Mn) là $3d^5 4s^2$. Nguyên tố ở phân nhóm VIIB, có 7 electron hóa trị nên số oxi hóa cao nhất của Mn là +7. Mn là kim loại, có các số oxi hóa +2, +3, +4, +7 trong các hợp chất.

Một số oxit của mangan như : MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_2O_7 , trong dãy oxit đó theo chiều tăng số oxi hóa của nguyên tố mangan thì tính bazơ giảm dần, tính axit tăng dần. MnO và Mn_2O_3 là oxit bazơ, MnO_2 là oxit lưỡng tính, Mn_2O_7 là oxit axit (ứng với axit pemanganic $HMnO_4$).

Hợp chất của Mn^{2+} có tính khử, ví dụ :

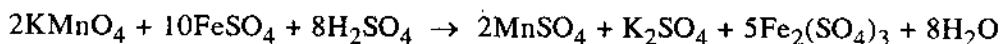


Ion Mn^{2+} có thể tạo phức chất với NH_3 và CN^- , ...

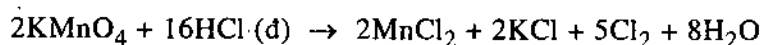
Hợp chất của Mn^{4+} có cả tính oxi hóa và tính khử.

Hợp chất của Mn^{7+} có tính oxi hóa mạnh. Thực tế sử dụng kali pemanganat $KMnO_4$ làm chất oxi hóa vì ion MnO_4^- (màu tím) có tính oxi hóa mạnh, ví dụ :

- Trong hóa học dùng $KMnO_4$ để định lượng chất khử như :

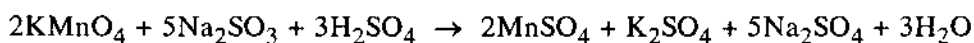


- Trong phòng thí nghiệm dùng $KMnO_4$ để điều chế khí clo từ axit HCl :

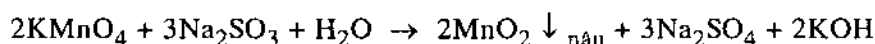


Khả năng oxi hóa của ion MnO_4^- phụ thuộc pH của môi trường.

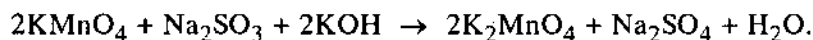
- Trong môi trường axit : $\text{MnO}_4^- + 5\text{e} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, ví dụ :



- Trong môi trường trung tính : $\text{MnO}_4^- + 3\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{OH}^-$, ví dụ



- Trong môi trường bazơ : $\text{MnO}_4^- + \text{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ (ion manganat), ví dụ



màu xanh

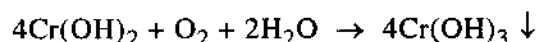
8.2.4.3. Một số hợp chất của crom và molipden

Cấu hình vỏ electron hóa trị của nguyên tử crom (Cr) và molipden (Mo) có dạng $(n-1)d^5 ns^1$. Hai nguyên tố này ở phân nhóm VIB, chúng đều có electron hóa trị nên số oxi hóa cao nhất là +6.

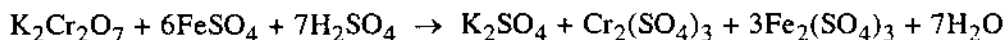
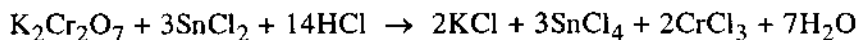
Crom và molipden là kim loại, trong hợp chất thường có các số oxi hóa +3 và +6.

Crom tạo với oxi 3 oxit : CrO, Cr₂O₃, CrO₃, trong đó CrO là oxit bazơ, Cr₂O₃ lưỡng tính, CrO₃ là oxit axit. Tương ứng với các oxit đó là hidroxit Cr(OH)₂ có tính bazơ, Cr(OH)₃ lưỡng tính, H₂CrO₄ là axit mạnh.

Các hợp chất Cr²⁺ có tính khử mạnh, ví dụ :



Các hợp chất Cr⁶⁺ như kali cromat K₂CrO₄ (màu vàng), kali dicromat K₂Cr₂O₇ (màu đỏ) có tính oxi hóa, sản phẩm sự khử Cr⁶⁺ là ion Cr³⁺ (màu xanh), ví dụ :



Muối dicromat (như K₂Cr₂O₇, Na₂Cr₂O₇) được sử dụng trong phân tích định lượng để xác định chất khử và làm chất oxi hóa mạnh trong công nghiệp.

Hợp chất phổ biến của Mo là MoO₃. Đó là oxit axit ứng với axit H₂MoO₄. Muối của axit đó gọi là molipdat thường có thành phần phức tạp. Muối amoni molipdat (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O (không màu) được sử dụng trong phân tích định tính và định lượng ion PO₄³⁻ vì nó cho kết tủa màu vàng đặc trưng.

8.2.4.4. Một số hợp chất của kẽm và thủy ngân

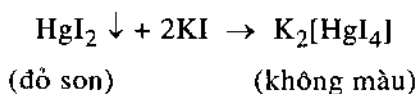
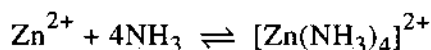
Cấu hình vỏ electron hóa trị của nguyên tử kẽm (Zn) và thủy ngân (Hg) có dạng $(n-1)d^{10}ns^2$. Cả 2 nguyên tố cùng ở phân nhóm IIB, chúng đều có 2 electron hóa trị. Kẽm và thủy ngân đều là kim loại, trong đó Hg là kim loại kém hoạt động ($E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = 0,854\text{V}$). Trong hợp chất Zn chỉ có số oxi hóa +2, còn Hg có số oxi hóa +1 (do có “đây” – Hg – Hg –) và +2.

Các oxit ZnO, HgO có tính bazơ.

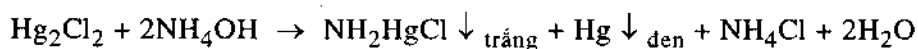
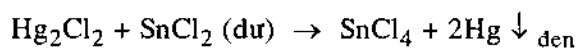
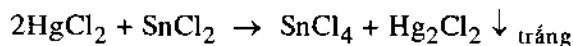
Hidroxit $\text{Zn}(\text{OH})_2$ không tan trong nước, nhưng có tính lưỡng tính nên tan trong dung dịch axit mạnh (tạo muối Zn^{2+}) và trong dung dịch kiềm mạnh (tạo muối zincat ZnO_2^{2-}). $\text{Zn}(\text{OH})_2$ có khả năng tan trong NH_4OH do ion Zn^{2+} tạo phức với NH_3 .

$\text{Hg}(\text{OH})_2$ coi như không có, vì nó bị phân tích thành HgO ngay khi vừa tạo thành.

Các ion Zn^{2+} và Hg^{2+} có khả năng tạo phức chất, ví dụ :



Ion Hg^{2+} có tính oxi hóa, ion Hg_2^{2+} có tính khử và tính oxi hóa, ví dụ :



Đa số muối của kẽm và thủy ngân dễ tan, trừ các muối HgI_2 , Hg_2Cl_2 , ZnS , HgS .

Hợp chất của kẽm và thủy ngân đều rất độc.

8.2.4.5. Một số hợp chất của đồng và bạc

Cấu hình vỏ electron hóa trị của nguyên tử đồng (Cu) và bạc (Ag) có dạng $(n-1)d^{10}ns^1$. Cả 2 nguyên tố này ở phân nhóm IB.

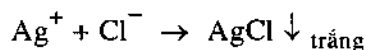
Đồng và bạc đều là kim loại kém hoạt động (thế điện cực tiêu chuẩn của 2 kim loại này đều dương so với hidro). Trong các hợp chất thường gặp Ag có số oxi hóa +1, Cu có số oxi hóa +1 và +2.

Các oxit CuO, Ag₂O có tính bazơ, dễ bị khử thành các kim loại.

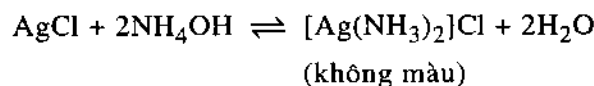
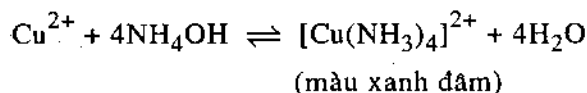
Hidroxit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ khó tan, có tính bazơ, dễ bị nhiệt phân thành CuO.

Thực tế không có AgOH vì nó bị phân tích thành Ag₂O ngay khi vừa tạo thành.

Các muối của Cu²⁺ dễ tan, trừ CuS (đen). Trong dung dịch, ion Cu²⁺.5H₂O có màu xanh nhạt. Các muối halogenua bạc khó tan (trừ AgF) và có màu đặc trưng : AgCl (trắng), AgBr (vàng nhạt), AgI (vàng đậm). Để phân tích định tính và định lượng ion Ag⁺ hoặc ion Cl⁻ người ta sử dụng phản ứng sau :



Các ion Cu²⁺ và Ag⁺ dễ tạo phức chất, ví dụ với phối tử NH₃ (trong dung dịch có NH₄OH dư) :



Phản ứng vừa nêu được ứng dụng để hòa tan AgCl vào dung dịch, vì hằng số không bền của ion phức [Ag(NH₃)₂]⁺ nhỏ (K_{kb} = 6,8.10⁻⁸). Nếu axit hóa dung dịch thành môi trường axit, thì lại xuất hiện AgCl ↓, vì có phản ứng :



8.2.5. Một số phi kim

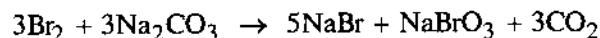
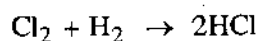
8.2.5.1. Nhóm halogen

Cấu hình lớp vỏ electron hóa trị của nguyên tử các halogen (flo (F), clo (Cl), brom (Br) và iot (I)) có dạng ns²np⁵. Nhóm halogen ở phân nhóm VIIA, có 7 electron hóa trị. Trong các hợp chất F chỉ có số oxi hóa - 1 ; các halogen còn lại, kí hiệu chung là X, có các số oxi hóa -1, +1, +3, +5, +7.

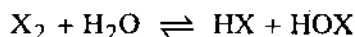
Các halogen là những phi kim điển hình, có tính oxi hóa rất mạnh và giảm dần từ F đến I, nên halogen nọ có thể đẩy được halogen kia (tính oxi hóa yếu hơn) ra khỏi muối (xem ví dụ ở mục 8.1.1.2).

Flo là phi kim hoạt động mạnh nhất, phản ứng được với hầu hết các đơn chất và nhiều hợp chất. F₂ kết hợp với oxi thành F₂O.

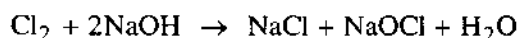
Các halogen hóa hợp trực tiếp với nhiều đơn chất và hợp chất, ví dụ :



Các halogen tan ít trong nước, nhưng phản ứng một phần với nước :



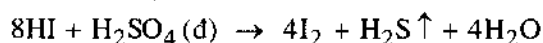
Do đó khi cho clo vào các dung dịch kiềm mạnh, ta được các muối, ví dụ :



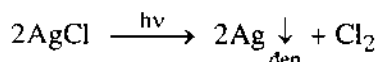
Hỗn hợp thu được sau phản ứng trên gọi là nước Giaven.

Các hợp chất HX

Các hidrohalogenua (HX) dễ tan. Trong dung dịch HX là axit mạnh và có tính khử, vì ion X^- có tính khử (trong đó I^- có tính khử mạnh nhất), ví dụ :



Đa số muối X^- bền với nhiệt và dễ tan, trừ các muối PbX_2 và Hg_2X_2 ít tan, AgX khó tan và dễ bị phân hủy bởi ánh sáng như :



Hợp chất với oxi của clo

Clo tạo ra một số oxit như Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_7 . Các oxit đó rất kém bền và dễ bị phân hủy.

Clo tạo ra các oxit axit : $HOCl$, $HOClO$, $HOClO_2$, $HOClO_3$.

Theo chiều tăng dần số oxi hóa của clo từ +1 đến +7, tác dụng phân cực hóa của Cl tăng dần, nhóm OH bị phân cực hóa tăng dần đến độ phân cực của liên kết O - H tăng. Kết quả là trong dãy oxit axit nói trên tính axit và tính bền của các dung dịch axit tăng dần. Do đó axit hipoclorơ ($HOCl$) là axit yếu nhưng tính oxi hóa mạnh, còn dung dịch axit pecloric ($HOClO_3$) là axit mạnh ; nhưng tính oxi hóa yếu.

Trong thực tế, người ta sử dụng tính oxi hóa mạnh của $HOCl$ dưới dạng nước Giaven, clorua vôi ($CaOCl_2$) để tẩy màu và sát trùng. Các muối của axit cloric như $KClO_3$, $NaClO_3$ chỉ biểu hiện tính oxi hóa khi rắn (được đun nóng) và khi ở môi trường axit mạnh.

8.2.5.2. Oxi và lưu huỳnh

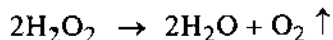
Oxi

Cấu hình lớp vỏ electron hóa trị của nguyên tử oxi (O) là $2s^2 2p^4$. Oxi ở phân nhóm VIA, là phi kim điển hình, số oxi hóa phổ biến của oxi là - 2, trong peoxit (như H_2O_2) số oxi hóa của oxi là - 1, còn trong hợp chất F_2O số oxi hóa của oxi là +2.

Oxi có tính oxi hóa mạnh, nó phản ứng với hầu hết các đơn chất và với đa số hợp chất. Nhưng phản ứng của oxi thường phải ở nhiệt độ cao vì phân tử O_2 có độ bền nhiệt cao khó phân hủy thành oxi nguyên tử.

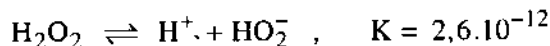
Một hợp chất hóa học quan trọng của oxi là hidropeoxit H_2O_2 .

Hidropeoxit là chất lỏng, dễ tan, nhưng dễ bị phân hủy :



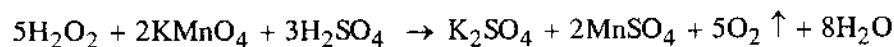
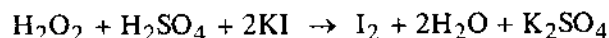
Tốc độ phản ứng tăng nhanh nếu được chiếu sáng hoặc có bụi MnO_2 xúc tác.

Hidropeoxit là axit rất yếu :



Sự phân li nấc thứ 2 hầu như không xảy ra. Muối của H_2O_2 (như BaO_2) thường gọi là peoxit.

Phân tử H_2O_2 có “dây” oxi hoặc có gốc O_2^{2-} , nên H_2O_2 có cả tính oxi hóa và tính khử, ví dụ :



Một số hợp chất của lưu huỳnh.

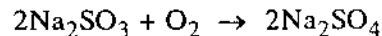
Cấu hình vỏ electron hóa trị của nguyên tử lưu huỳnh (S) là $3s^2 3p^4$. Lưu huỳnh ở phân nhóm VIA, là phi kim. Trong các hợp chất, số oxi hóa của S có thể là -2, +4 và +6.

** Hợp chất của lưu huỳnh với hiđro : H_2S*

Hiđrosunfua (H_2S) là chất khí có mùi đặc trưng (trứng thối), ít tan trong nước. Dung dịch H_2S là axit 2 lần axit nhưng rất yếu. Các muối của H_2S gọi là sunfua, chỉ có sunfua của NH_4^+ , kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ là dễ tan. Sunfua của phần lớn kim loại khó tan như CuS , HgS , PbS , ... H_2S có tính khử, vì S^{2-} có tính khử.

** Anhidrit sunfurơ và axit sunfurơ*

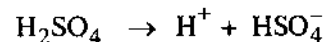
Anhidrit sunfurơ (SO_2) là chất khí, có mùi xốc, dễ tan trong nước và hóa hợp với nước thành axit sunfurơ (H_2SO_3). Đó là axit 2 lần nhưng rất yếu. Trong các phân tử SO_2 và H_2SO_3 , số oxi hóa của S là +4, nên 2 chất đó có cả tính oxi hóa và tính khử. Muối của axit H_2SO_3 gọi là muối sunfit (như Na_2SO_3) kém bền, dễ bị oxi hóa, ví dụ :



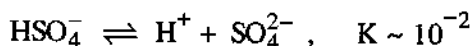
** Anhidrit sunfuric và axit sunfuric*

Phân tử anhidrit sunfuric (SO_3) tồn tại ở trạng thái hơi. Khi làm lạnh hơi SO_3 ngưng tụ thành chất lỏng dễ bay hơi. SO_3 dễ tan trong nước và hóa hợp với nước thành axit sunfuric (H_2SO_4).

Axit sunfuric là axit mạnh, nấc 1 điện li hoàn toàn :

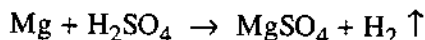


nấc 2 điện li yếu hơn :



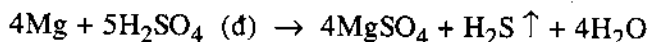
Trong dung dịch loãng coi như H_2SO_4 điện li hoàn toàn ra ion H^+ và ion SO_4^{2-}

Tính chất hóa học đặc trưng của H_2SO_4 loãng là tính axit, ví dụ :

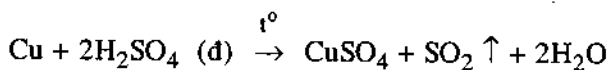


Vai trò oxi hóa trong phản ứng là của ion H^+ .

Tính chất hóa học đặc trưng của H_2SO_4 đặc là tính oxi hóa mạnh, ví dụ :



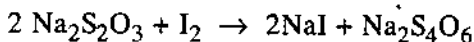
vai trò oxi hóa ở phản ứng này là của $\overset{+6}{\text{S}}$. Axit H_2SO_4 đặc nóng có thể phản ứng được với kim loại kém hoạt động, ví dụ :



Tùy thuộc vào chất khử mà sản phẩm sự khử $\overset{+6}{\text{S}}$ là SO_2 , S hay H_2S .

* Axit *pesunfuric* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ là axit mạnh và có tính oxi hóa mạnh. Muối của axit đó như $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ được sử dụng làm chất oxi hóa trong các phản ứng hóa học.

Khi cho S phản ứng với Na_2SO_3 sẽ được muối natri thiosunfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Phân tử $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ có tính khử, bị oxi hóa bởi các chất oxi hóa mạnh như Cl_2 , HOCl , KMnO_4 , ... biến thành SO_4^{2-} hoặc chất oxi hóa tương đối yếu biến thành $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, ví dụ :



Phản ứng vừa nêu được sử dụng để phân tích định lượng iot.

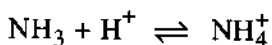
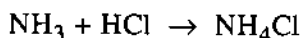
8.2.5.3. Một số hợp chất của nitơ và photpho

Cấu hình lớp vỏ electron hóa trị của nguyên tử nitơ (N) là $2s^2 2p^3$, của photpho (P) là $3s^2 3p^3$. Nitơ và photpho ở phân nhóm VA, là phi kim. Trong hợp chất, chúng có thể có các số oxi hóa -3, +3 và +5.

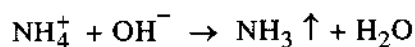
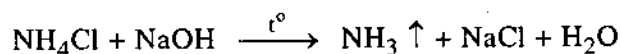
Một số hợp chất của nitơ

* Amoniac (NH_3). Amoniac là chất khí không màu có mùi khai đặc trưng, dễ tan trong nước tạo ra dung dịch bazơ yếu : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH}$

Khi NH_3 tác dụng với axit tạo ra muối amoni, ion amoni NH_4^+ tạo thành nhờ liên kết phối trí giữa N^{-3} và H^+



Các muối amoni dễ bị nhiệt phân và dễ bị phân tích bởi kiềm, ví dụ :



Thực tế sử dụng phản ứng trên để điều chế NH_3 trong phòng thí nghiệm và để phân tích định tính muối amoni.

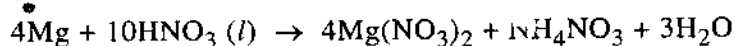
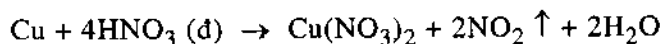
Các muối amoni dễ tan trong nước và bị thủy phân, ví dụ dung dịch NH_4Cl có tính axit, vì ion NH_4^+ bị thủy phân: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$.

** Axit nitơ*

Axit nitơ (HNO_2) là axit rất yếu. Trong phân tử HNO_2 , số oxi hóa của N là +3 nên HNO_2 có cả tính khử và tính oxi hóa. Muối của axit HNO_2 gọi là muối nitrit (natri nitrit NaNO_2).

** Axit nitric*

Axit nitric (HNO_3) là axit mạnh và có tính oxi hóa mạnh. Tùy thuộc nồng độ HNO_3 và tính chất của chất khử mà sản phẩm sự khử N^{+5} là NO_2 , NO , N_2O , N_2 và NH_3 (sẽ tồn tại ở dạng ion NH_4^+ trong dung dịch), ví dụ:



Hỗn hợp dung dịch HNO_3 (đ) và HCl (đ), theo tỉ lệ 1 : 3 về thể tích có tính oxi hóa rất mạnh, có thể hòa tan Au và Pt.

Các muối nitrat (như NaNO_3) dễ bị nhiệt phân, dễ tan.

Một số hợp chất của photpho

** Hợp chất của photpho với hidro*: Photphin (PH_3) là chất khí, dễ bị oxi hóa bởi oxi không khí. PH_3 có tính bazơ yếu, yếu hơn NH_3 .

** Oxi axit phổ biến của photpho* là H_3PO_4 . Đó là axit trung bình, có thể tạo ra 3 loại muối H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} và PO_4^{3-} . Khác với axit HNO_3 , axit photphoric (H_3PO_4) hầu như không có tính oxi hóa. Các muối của H_3PO_4 gọi là photphat. Các muối photphat của kim loại kiềm và amoni đều dễ tan. Đối với các kim loại khác chỉ có các muối dihidrophotphat như $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, ... dễ tan.

Các phân tử axit H_3PO_4 có thể kết hợp với nhau tạo ra axit poliphosphoric, đơn giản nhất là $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (axit diphotphoric hay còn gọi là axit pirophosphoric), đó là axit 4 lần có tính axit mạnh hơn một chút so với H_3PO_4 . Muối của axit pirophosphoric gọi là pirophotphat hay diphotphat (như $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, ...).

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

Biên tập lần đầu và tái bản :

NGUYỄN BÍCH LAN

Biên tập kĩ, mỹ thuật :

PHAN THU HƯƠNG

Trình bày bìa :

PHAN THU HƯƠNG

Sửa bản in :

NGUYỄN BÍCH LAN

Chế bản :

PHÒNG CHẾ BẢN (NXB GIÁO DỤC)

GIÁO TRÌNH HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG – Tập 1

Mã số : 7K531T7 – DAI

In 1.500 cuốn, khổ 19 x 27 cm, tại Công ty Cổ phần in Phúc Yên.

Giấy phép xuất bản số: 11 - 2007/CXB/283 - 2119/GD

In xong và nộp lưu chiểu tháng 9 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 ĐẠI HỌC VÀ CAO ĐẲNG BỘ MÔN HÓA HỌC CỦA NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

- | | |
|---|--|
| 1. Hóa học Vô cơ - <i>Tập 1, 2, 3</i> | HOÀNG NHÂM |
| 2. Hóa học Đại cương - <i>Tập 1, 2, 3</i> | RENÉ DIDIER (VŨ ĐĂNG ĐỘ,...
dịch từ bản tiếng Pháp) |
| 3. Cơ sở lí thuyết Hóa học (<i>Phần I : Cấu tạo chất</i>) | NGUYỄN ĐÌNH CHI |
| 4. Cơ sở lí thuyết Hóa học (<i>Phần II : Nhiệt động hóa học, ...</i>) | NGUYỄN HẠNH |
| 5. Cơ sở lí thuyết các quá trình Hóa học | VŨ ĐĂNG ĐỘ |
| 6. Hóa học các hợp chất dị vòng | NGUYỄN MINH THẢO |
| 7. Hóa lí - <i>Tập 1, 2, 3</i> | TRẦN VĂN NHÂN (Chủ biên) |
| 8. Hóa lí - <i>Tập 4</i> | NGUYỄN VĂN TUẾ |
| 9. Hóa học Đại cương (<i>khối Nông - Lâm - Ngư</i>) - <i>Tập 1</i> | NGUYỄN VĂN TẤU (Chủ biên) |
| 10. Ăn mòn và bảo vệ kim loại | NGUYỄN VĂN TUẾ |
| 11. Phản ứng điện hóa và ứng dụng | TRẦN HIỆP HẢI |
| 12. Hóa học Phân tích
(<i>Phần II : Phản ứng của ion trong dung dịch nước</i>
<i>Phần III : Các phương pháp định lượng hóa học</i>) | NGUYỄN TINH DUNG |
| 13. Giáo trình Hóa lí - <i>Tập 1, 2</i> | NGUYỄN ĐÌNH HUẾ |
| 14. Hóa học - <i>Năm thứ nhất, năm thứ hai</i>
(<i>Giáo trình đào tạo kĩ sư chất lượng cao</i>) | ANDRÉ DURUPHTHY (ĐÀO QUÝ CHIẾU,
TŨNG NGỌC ANH dịch từ bản tiếng Pháp) |
| 15. Hóa học Đại cương (CĐSP) - <i>Tập 1</i> | TRẦN THÀNH HUẾ |
| 16. Thực hành Hóa học Đại cương (CĐSP) | HÀ THỊ NGỌC LOAN |
| 17. Hóa học Vô cơ (CĐSP) - <i>Tập 1, 2</i> | NGUYỄN THẾ NGÔN, TRẦN THỊ ĐÀ |
| 18. Hóa học Phân tích (CĐSP) | NGUYỄN TINH DUNG |
| 19. Cơ sở Hóa học Hữu cơ (CĐSP) - <i>Tập 1, 2, 3</i> | TRẦN QUỐC SƠN, NGUYỄN VĂN TÔNG,
ĐẶNG VĂN LIẾU |
| 20. Phương pháp dạy học hóa học (CĐSP) - <i>Tập 1, 2, 3</i> | NGUYỄN CƯỜNG, NGUYỄN MẠNH DUNG,
NGUYỄN THỊ SỬU |
| 21. Hóa học Công nghệ và Môi trường (CĐSP) | PHÙNG TIẾN ĐẠT (Chủ biên) |

*Bạn đọc có thể mua tại các Công ty 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: 32.000đ