

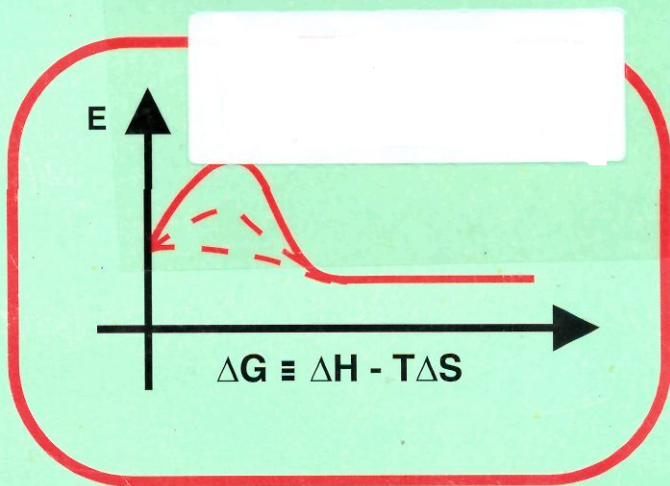
NGUYỄN HẠNH

# CƠ SỞ LÍ THUYẾT HÓA HỌC

DÙNG CHO CÁC TRƯỜNG ĐẠI HỌC KỸ THUẬT

PHẦN II

NHIỆT ĐỘNG HÓA HỌC  
ĐỘNG HÓA HỌC  
ĐIỆN HÓA HỌC



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

P.G.S NGUYỄN HẠNH

# CƠ SỞ LÍ THUYẾT HOÁ HỌC

(Dùng cho các trường đại học kĩ thuật)

## PHẦN II

- NHIỆT ĐỘNG HOÁ HỌC
- ĐỘNG HOÁ HỌC
- ĐIỆN HOÁ HỌC

*(Tái bản lần thứ mười bốn)*

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

## LỜI NÓI ĐẦU

(Cho lần xuất bản thứ hai)

Theo chủ trương của bộ Giáo dục và Đào tạo, trong những năm tới nội dung và phương pháp của các môn học giảng dạy ở giai đoạn I trong các trường đại học kỹ thuật cần phải sửa đổi cho phù hợp với trình độ thế giới, đặc biệt là của các nước phát triển trong khu vực và phù hợp với chương trình cải cách giáo dục ở bậc phổ thông. Trong lúc chờ Bộ ban hành chương trình mới, để phục vụ kịp thời việc học tập của sinh viên trong 2 năm tới chúng tôi cho tái bản (có chỉnh lý) cuốn "Cơ sở lý thuyết Hóa học - Phần II).

Trong lần xuất bản này, nội dung và bố cục cuốn sách về cơ bản vẫn giữ nguyên, chúng tôi chỉ sửa lại các số liệu và đáp số các bài tập, viết lại một số chỗ mà lần xuất bản trước viết quá vắn tắt, để bạn đọc dễ theo dõi, soạn thêm một số bài tập và một số thí dụ coi như bài tập mẫu.

Hà Nội 5-8-92

NGUYỄN HẠNH

## LỜI NÓI ĐẦU

Trong những năm nửa cuối thế kỉ XX, khoa học và kĩ thuật phát triển với tốc độ chưa từng thấy.

Nhờ các thành tựu của vật lí học, toán học hiện đại, hóa học đã tiến một bước rất xa : không dừng lại ở sự mô tả mà đi sâu vào giải thích và trong một chừng mực nào đó tiên đoán. Cấu trúc cơ bản của hóa học đã thay đổi. Hóa học lượng tử, nhiệt động hóa học và động hóa học là ba phương pháp nghiên cứu cơ bản của hóa học hiện đại ngày càng được sử dụng rộng rãi và có hiệu quả trong hóa học vô cơ, hữu cơ, phân tích... đã tách ra khỏi hóa lí và trở thành những môn học độc lập.

Hóa học hiện đại xâm nhập vào mọi lĩnh vực của đời sống con người và các ngành kinh tế quốc dân dưới dạng :

- Cung cấp các vật liệu, đặc biệt là các vật liệu có tổ hợp các tính chất kĩ thuật phức tạp mong muốn (vật liệu composite), các sản phẩm hóa học...

- Áp dụng và phát triển lí thuyết của các quá trình hóa học nhằm nâng cao năng suất lao động và chất lượng sản phẩm, tạo ra những công nghệ mới cho các ngành kĩ thuật.

- Chế biến các nguyên liệu thiên nhiên, xử lí các chất thải, bảo vệ môi trường.

Chính ở các mảnh đất này, các nhà vật lí học, toán học, hóa học và các nhà kĩ thuật ở các lĩnh vực khác đã gặp nhau và cùng nhau giải quyết các vấn đề do thực tế đề ra.

Sự phát triển của hóa học và sự xâm nhập của nó vào các ngành kinh tế đòi hỏi phải cải cách nội dung và phương pháp giảng dạy hóa học ở các trường đại học nói chung và kĩ thuật nói riêng.

Để thực hiện chương trình I về cải cách đào tạo của Bộ Đại học và Trung học chuyên nghiệp (nay là Bộ Giáo dục và Đào tạo), từ năm 1987 Vụ các trường đại học đã tổ chức và chỉ đạo việc xây dựng chương trình hóa học dạy ở giai đoạn I trong các trường đại học kĩ thuật.

Môn học cơ sở lí thuyết của hóa học ra đời (thay cho Hóa học đại cương trước đây) nhằm cung cấp cho sinh viên những kiến thức cơ bản, cần thiết nhất của lí thuyết của hóa học hiện đại, trên cơ sở đó họ có thể học các môn hóa học khác (vô cơ, hữu cơ, phân tích...), các môn khoa học và kĩ thuật khác có liên quan tới hóa học ở giai đoạn II (vật liệu học, ô nhiễm môi trường và bảo vệ môi trường, công nghệ kim loại...), giúp người kĩ sư tương lai biết cách đặt vấn đề và phối hợp với các nhà hóa học cùng giải quyết những vấn đề do thực tế đề ra.

Đó là những kiến thức về cấu tạo chất, nhiệt động hóa học và động hóa học ở một trình độ nhất định.

Việc đưa các nội dung trên vào chương trình hóa học ở đại học không có gì là mới lạ. Có chăng, cái mới ở đây là tính cơ bản, tính hiện đại, tính khoa học và tính thực tế của chương trình ở mức độ cao hơn.

Cuốn sách này nhằm thể hiện học phần II<sup>1</sup> của chương trình (nhiệt động cân bằng hóa học, động hóa học), nó được viết theo đơn đặt hàng của Vụ các trường đại học và

---

(1) Học phần I : Cấu tạo chất do P.G.S. Nguyễn Đình Chi viết.



trước khi in tác giả đã dùng nó để giảng dạy cho sinh viên K.33 (niên khóa 1988–1989) của trường Đại học Bách khoa Hà Nội. Qua thực tế giảng dạy và sinh hoạt học thuật trong Bộ môn Hóa vô cơ cơ bản, tác giả đã rút kinh nghiệm, sửa chữa và bổ sung.

Trong khi biên soạn, tác giả đã cố gắng quán triệt mục đích, nội dung và phương pháp của môn học.

Để giúp bạn đọc sử dụng cuốn sách này có hiệu quả, tác giả xin lưu ý mấy điểm sau :

1. Nhiệt động hóa học là môn khoa học suy diễn, do đó mọi kết luận, hệ thức<sup>1</sup>, định luật... đều suy ra từ ba nguyên lí (chủ yếu là nguyên lí I và II). Từ đặc điểm này rút ra :

– phương pháp học

– những cách rút ra các kết luận, hệ thức, định luật... về nhiệt động hóa học không dựa vào ba nguyên lí đều không phải là phương pháp của nhiệt động hóa học và về nguyên tắc là sai lầm.

2. Việc đưa nhiệt động hóa học vào chương trình một cách tương đối có hệ thống và ở một mức độ nhất định giúp cho việc xây dựng các khái niệm, định luật, nguyên lí..., phân tích và giải thích các hiện tượng một cách chặt chẽ, chính xác và nhất quán.

Bạn đọc có điều kiện tham khảo các sách hóa đại cương nên đặc biệt lưu ý hai điểm trên.

3. Để nâng cao khả năng tự học, nhiều vấn đề trong lí thuyết tác giả chỉ nêu phương hướng giải quyết. Cách giải quyết cụ thể tác giả đưa vào phần câu hỏi ôn tập và bài tập.

4. Chương trình cơ sở lí thuyết của hóa học là chung cho tất cả các trường đại học kĩ thuật nhưng có những phần rất cần đối với ngành này mà rất có thể là ít quan trọng đối với ngành khác. Do đó khi biên soạn, ở phần lí thuyết tác giả chỉ trình bày những nội dung cơ bản. Việc khai thác sâu hay nông được thể hiện ở các câu hỏi ôn tập và bài tập.

Cuốn sách này được biên soạn lần đầu tiên theo chương trình mới nên chắc chắn còn nhiều thiếu sót, tác giả mong nhận được các ý kiến phê bình xây dựng của các bạn đồng nghiệp, anh chị em sinh viên và các độc giả.

Tác giả xin chân thành cảm ơn : Vụ các trường đại học, Hội đồng môn học đã tin nhiệm trao cho nhiệm vụ viết cuốn sách này, Nhà xuất bản Đại học và GDCN đã góp ý kiến và tạo điều kiện cho cuốn sách sớm ra mắt độc giả, G.S. Đàm Trung Bảo (tổ trưởng bộ môn hóa trường Đại học Dược khoa Hà Nội), P.T. S. Phạm Gia Dũng (tổ phó bộ môn hóa trường Đại học Giao thông vận tải Hà Nội) đã đọc và nhận xét, góp nhiều ý kiến cho bản thảo.

Tác giả xin bày tỏ lòng biết ơn đối với ban chủ nhiệm Khoa hóa cơ bản trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã tạo điều kiện cho tác giả hoàn thành bản thảo cuốn sách này.

Hà Nội 12-7-1990

NGUYỄN HẠNH

---

(1) Trừ hệ thức về nhiệt dung mol.

# NHIỆT ĐỘNG HÓA HỌC

*Nhiệt động học là khoa học nghiên cứu các quy luật điều khiển sự trao đổi năng lượng, đặc biệt những quy luật có liên quan tới các biến đổi nhiệt năng thành các dạng năng lượng khác.*

Nhiệt động học là một ngành của vật lý học, nó có thể được khảo sát dưới hai quan điểm vĩ mô và vi mô.

*Nhiệt động học cổ điển* thiết lập những hệ thức chính xác, giữa năng lượng và các tính chất vĩ mô của hệ như thể tích, nhiệt độ... mà không đòi hỏi những hiểu biết về cấu tạo nguyên tử, phân tử hoặc cơ chế của quá trình. Đây là mặt mạnh đồng thời cũng là mặt yếu của nhiệt động học cổ điển.

Tính chất nhiệt động của hệ vi mô về nguyên tắc có thể tính được nếu biết tính chất của các nguyên tử và phân tử và xác định được các định luật chuyển động và năng lượng tương tác của chúng. Đó là đối tượng của *nhiệt động học thống kê*. Nó cho phép giải thích ý nghĩa vật lý và tìm được giá trị tuyệt đối của những đại lượng nhiệt động.

Nhiệt động học là một trong những phương pháp nghiên cứu có hiệu quả nhất và được sử dụng rộng rãi trong hóa học. Việc **áp dụng** nhiệt động học vào hóa học làm nảy sinh ngành *nhiệt động hóa học*.

Nhiệt động hóa học là một khoa học suy diễn vì nội dung chủ yếu của nó dựa vào ba nguyên lý của nhiệt động học. Ba nguyên lý này là sự khái quát hóa kinh nghiệm và hoạt động của loài người trong nhiều thế kỉ. Cần nhấn mạnh rằng một nguyên lý không thể chứng minh bằng lý thuyết, nhưng sự đúng đắn của nó được thừa nhận bởi tính logic của việc rút ra các hệ quả của nó và những điều mà nó tiên đoán được thực nghiệm xác nhận.

Nhiệt động hóa học không những cho phép tính năng lượng trao đổi trong quá trình phản ứng mà còn cho phép bằng con

đường tính toán dựa vào các thông số nhiệt động tiên đoán được chiều của các phản ứng hóa học và giới hạn tự diễn biến của chúng và từ đó có thể xác định được hiệu suất của phản ứng.

Để nghiên cứu môn học này, trước hết cần làm quen với những khái niệm, định nghĩa và quy ước trong nhiệt động hóa học.

## 1. Hệ và môi trường.

- *Hệ nhiệt động* hay gọi tắt là hệ - là một vật hay một nhóm vật gồm số lớn phân tử nguyên tử (một phần của vũ trụ) lấy ra nghiên cứu. Phần còn lại gọi là *môi trường*.

Ranh giới giữa hệ và môi trường có thể là thực và cũng có thể là tưởng tượng.

Hệ trao đổi chất và năng lượng với môi trường qua ranh giới được gọi là *hệ mở*. *Hệ kín* là hệ không trao đổi chất với môi trường.

Hệ không trao đổi nhiệt với môi trường được gọi là *hệ đoạn nhiệt*.

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

## 2. Quy ước về dấu trong quá trình trao đổi năng lượng.

Năng lượng trao đổi giữa hệ và môi trường có thể là cơ năng, nhiệt năng, điện năng, năng lượng bức xạ. Các dạng năng lượng này có thể biến đổi trực tiếp hoặc gián tiếp cho nhau. Giữa cơ năng và nhiệt năng có sự tương đương (Joule 1849).

Trong hệ thống đo lường quốc tế (SI)\* và hệ thống đo lường hợp pháp của Nước Việt nam dân chủ cộng hòa (1965), lượng công  $W$  được tính bằng jun (J).

1J = công do lực bằng 1 niu tơn (N) thực hiện trên một quãng đường bằng 1m.

Công  $W$  và nhiệt lượng  $Q$  đều được đo bằng cùng một đơn vị. Trong hóa học, đơn vị thường được dùng để đo nhiệt lượng là calo (cal).

$$1 \text{ cal} = 4,1835 \text{ J} \approx 4,184 \text{ J}.$$

---

\* Xem phụ lục 2

Quy ước về dấu trong quá trình trao đổi năng lượng dưới dạng bất kì giữa hệ và môi trường như sau :

- Hệ nhận năng lượng : dấu +
- Hệ nhường năng lượng : dấu -

Theo quy ước này, nếu hệ nhận nhiệt của môi trường thì  $Q$  có dấu + và ngược lại. Như thế công  $W$  và nhiệt lượng  $Q$  là những đại lượng đại số.

### 3. Trạng thái của hệ và thông số trạng thái.

Trạng thái vĩ mô của hệ được xác định bằng tập hợp các tính chất vĩ mô của nó có thể đo được trực tiếp hay gián tiếp như nhiệt độ, áp suất, thể tích, khối lượng, thành phần hóa học... Những đại lượng này được gọi là các *thông số trạng thái*.

Khi giữa các thông số trạng thái có sự liên hệ với nhau bằng các hệ thức thì trạng thái của hệ sẽ được xác định không phải bằng tất cả các giá trị của các thông số trạng thái của nó.

Thí dụ để xác định trạng thái của một hệ kín gồm một hỗn hợp khí chỉ cần cho giá trị của ba trong bốn thông số trạng thái  $n$ ,  $V$  và  $T$  vì các thông số trạng thái này liên hệ với nhau bằng hệ thức :

$$Pv = \sum n_i RT$$

Có hai loại thông số trạng thái : dung độ và cường độ

*Thông số trạng thái dung độ* là những thông số trạng thái tỉ lệ với khối lượng, thí dụ thể tích, khối lượng. Nhiệt độ, áp suất, nồng độ, độ nhớt... không phụ thuộc vào khối lượng là những *thông số trạng thái cường độ*.

*Một hệ ở trạng thái cân bằng nhiệt động khi giá trị của các thông số trạng thái ở mọi điểm của hệ phải như nhau và không thay đổi theo thời gian.* Trong trường hợp này tồn tại đồng thời cân bằng nhiệt, cân bằng cơ và cân bằng hóa học.

Ở đây cần nhấn mạnh rằng cân bằng hóa học là một cân bằng động : phản ứng hóa học thuận nghịch không dùng lại mà

phản ứng thuận và phản ứng nghịch vẫn tiến hành nhưng với vận tốc bằng nhau, do đó nồng độ các chất không thay đổi.

#### 4. Biến đổi thuận nghịch và biến đổi bất thuận nghịch.

Khi một hệ đang ở trạng thái cân bằng mà ta thay đổi giá trị của một trong các thông số trạng thái thì hệ sẽ thực hiện một sự biến đổi và sẽ đạt tới một trạng thái cân bằng mới ứng với các giá trị mới của các thông số trạng thái.

*Nếu hệ chuyển từ một trạng thái cân bằng này sang một trạng thái cân bằng khác vô cùng chậm qua liên tiếp các trạng thái cân bằng thì sự biến đổi được gọi là thuận nghịch.*

Giữa hai trạng thái cân bằng kế tiếp, giá trị của các thông số trạng thái khác nhau vô cùng nhỏ và hệ có thể trở về trạng thái cân bằng cũ khi thay đổi giá trị của các thông số trạng thái một lượng vô cùng nhỏ. Mặt khác ở mỗi lúc, giá trị của các thông số trạng thái của hệ chỉ khác giá trị của các thông số trạng thái của môi trường những lượng vô cùng nhỏ.

Biến đổi thuận nghịch là một trường hợp lí tưởng, trong thực tế không thực hiện được vì một sự biến đổi như thế sẽ xảy ra rất lâu.

*Chúng ta coi những biến đổi thuận nghịch là những biến đổi thực hiện trong một khoảng thời gian xác định, qua một dãy liên tiếp các trạng thái cân bằng rất gần nhau. Ngược lại là sự biến đổi bất thuận nghịch.*

*Như vậy quá trình thuận nghịch là quá trình cân bằng còn quá trình bất thuận nghịch là quá trình không cân bằng, nghĩa là quá trình tự xảy ra.*

#### 5. Hàm trạng thái.

Một hàm  $F(p, v, T, \dots)$  được gọi là một hàm trạng thái nếu giá trị của nó chỉ phụ thuộc vào các thông số trạng thái của hệ mà không phụ thuộc vào cách biến đổi của hệ. Điều này có nghĩa rằng nếu hệ chuyển từ trạng thái 1 ( $P_1, V_1, T_1$ ) sang trạng thái 2 ( $P_2, V_2, T_2$ ) thì  $\Delta F = F_2 - F_1$  chỉ phụ thuộc vào giá trị ( $P_1, V_1,$

$T_1$ ) và  $(P_2, V_2, T_2)$  chứ không phụ thuộc vào tính chất của quá trình biến đổi (thuận nghịch hay bất thuận nghịch).

Về mặt toán học điều này có nghĩa rằng

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy$$

là một vi phân toàn phần đúng.

$$\text{Và } \int_1^2 dF(x, y) = F_2(x_2, y_2) - F_1(x_1, y_1)$$

nghĩa là giá trị của tích phân chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối

Do đó nếu hệ thực hiện một chu trình kín thì  $\oint dF = 0$

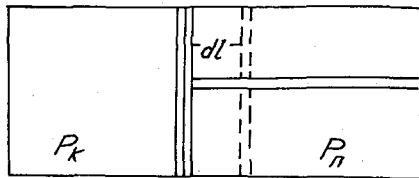
Một tính chất quan trọng nữa của vi phân toàn phần đúng là :

$$\frac{d}{dy} \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right) = \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right)$$

Để ràng thấy rằng hàm PV là một hàm trạng thái. Nhưng công cơ học W không phải là hàm trạng thái vì giá trị của nó phụ thuộc vào cách biến đổi. Thật vậy :

Ta hãy tính công giãn nở của khí nằm trong xi lanh đóng kín bằng một piston có tiết diện S. Tất cả được đặt trong một bình điều nhiệt để giữ cho nhiệt độ không đổi (hình 1)

$$T = \text{const}$$



Hình 1

Khi khí giãn nở một đoạn vô cùng nhỏ là  $dl$  thì hệ sẽ sinh ra một công là  $\delta W$

$$\delta W = F dl$$

$$\delta W = P_n S dl$$

$$\delta W = P_n dV \quad (dV > 0)$$

Vì hệ sinh công nên theo quy ước về dấu

$$\delta W = -P_n dV$$

Đối với một biến đổi hữu hạn (khi hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2)

$$W = - \int_1^2 P_n dV$$

Nếu sự biến đổi là bất thuận nghịch ( $P_n$  khác  $P$  khí rất nhiều) và  $P_n$  bằng áp suất khí quyển  $P_{kq} = \text{const}$  thì công dân nở bất thuận nghịch  $W_{b\text{tn}}$  sẽ bằng :

$$W_{b\text{tn}} = -P_{kq} \int_1^2 dV = -P_{kq} (V_2 - V_1)$$

Ngược lại nếu sự biến đổi là thuận nghịch thì áp suất của khí nằm trong xi lanh ( $P_{khi}$ ) ở mọi lúc đều không khác với áp suất bên ngoài  $P_n$ .

Nếu khí nằm trong xi lanh là khí lí tưởng thì

$$P_n = P_{khi} = \frac{nRT}{V}$$

Từ đó

$$W_{\text{tn}} = - \int_1^2 P_n dV$$

$$W_{\text{tn}} = - \int_1^2 nRT \frac{dV}{V}$$

$$W_{\text{tn}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Vậy

$$W_{\text{tn}} \neq W_{b\text{tn}}$$

Một tính chất quan trọng nữa là công thực hiện trong biến đổi thuận nghịch là công cực đại  $W_{\text{max}}$ .

Thật vậy công thực hiện trong quá trình biến đổi thuận nghịch lí tưởng là diện tích được giới hạn bởi đường cong (h. 2)

$$P_{khi} = \frac{nRT}{V}$$

Khi hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 qua một dãy liên tiếp các trạng thái cân bằng trung gian giống như khi hệ chuyển ngược lại từ trạng thái 2 về trạng thái 1.

Ta có thể chuyển hệ từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 bằng con đường thuận nghịch như sau :

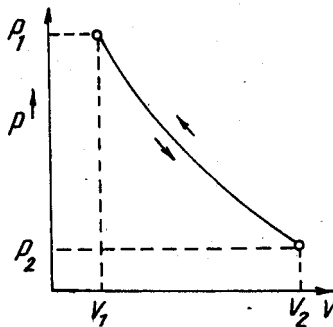
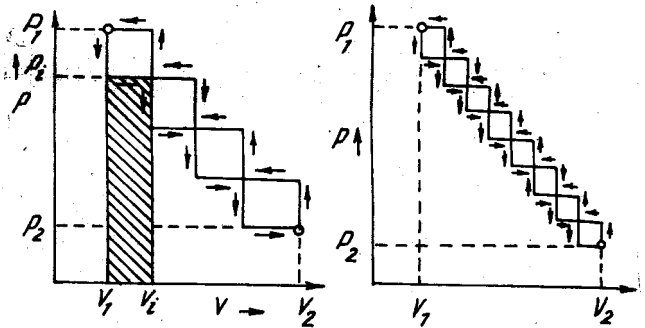
Khi hệ ở trạng thái 1, áp suất của khí trong xi lanh cân bằng với áp suất của pitông và các vật nhỏ nằm trên nó. Khi ta lấy bớt 1 vật nhỏ đi

$$P_1 \rightarrow P_i$$

$$V_1 \rightarrow V_i$$

Khi đó hệ sinh công bằng  $-P_i \cdot (V_i - V_1) = -P_i \Delta V =$  diện tích hình chữ nhật gạch chéo.

Tiếp tục rút bớt vật nhỏ trên pitông cho tới khi hệ chuyển tới trạng thái 2.



Hình 2



Công do hệ sinh ra trong quá trình biến đổi thuận nghịch này bằng diện tích được giới hạn bởi đường bậc thang nằm dưới đường hypecbon  $P = \frac{nRT}{V}$  nghĩa là  $W_{tbn} < W_{tn}$ .

Ngược lại nếu ta nén khí từ trạng thái 2 về trạng thái 1 bằng cách thêm dần vật nhỏ thì công cần cung cho hệ trong trường hợp này là diện tích của hình được giới hạn bởi đường bậc thang trên.

Bây giờ nếu ta càng chia nhỏ hơn nữa vật nằm trên pitông thì hai đường bậc thang trên sẽ tiến dần tới đường hypecbon và cuối cùng khi vật nhỏ có khối lượng vô cùng bé thì hai đường bậc thang này hầu như trùng với đường hypecbon và quá trình biến đổi sẽ là thuận nghịch.

Vậy trong quá trình biến đổi thuận nghịch, công do hệ sinh sẽ là cực đại và đúng bằng công cung cho hệ.

## CHƯƠNG I

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

## NHIỆT HÓA HỌC

*Nhiệt hóa học là khoa học nghiên cứu hiệu ứng nhiệt của các quá trình hóa học. Nhiệm vụ của nhiệt hóa học là xác định nhiệt dung của các hệ hóa - lí, đo và tính nhiệt của các quá trình hóa học, thiết lập sự phụ thuộc của nhiệt các quá trình hóa học vào nhiệt độ và thành phần của hệ.*

Cơ sở lí thuyết của nhiệt hóa học là nguyên lí I của nhiệt động học.

### 1. NGUYÊN LÝ I CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

#### 1.1. Khái niệm nội năng.

Năng lượng của hệ gồm 3 phần :

- Động năng chuyển động của toàn hệ.
- Thế năng của hệ do hệ nằm trong trường ngoài.
- Nội năng của hệ.

Trong nhiệt động hóa học thường khảo sát hệ không chuyển động và tác dụng của trường ngoài là không đổi do đó ta chỉ quan tâm tới nội năng của nó.

Nội năng của hệ gồm :

- Động năng của chuyển động của các phân tử, nguyên tử, hạt nhân và electron (tịnh tiến, quay...).
- Thế năng tương tác (hút và đẩy) của các phân tử, nguyên tử, hạt nhân và electron.

Như thế nội năng của hệ (kí hiệu là  $U$  là một đại lượng dung độ, giá trị của nó chỉ phụ thuộc vào trạng thái vật lí mà không phụ thuộc vào cách chuyển chất tới trạng thái đó. Nó là một hàm trạng thái. Vì không thể chuyển hệ về trạng thái không chuyển động nên không thể đo được giá trị tuyệt đối của nội năng. Điều này không làm nảy sinh các khó khăn vì kết quả của sự xảy ra của một quá trình nào đó chỉ là sự biến đổi nội năng  $\Delta U = U_2 - U_1$ .

Nội năng của hệ phụ thuộc vào bản chất, lượng của nó, áp suất, nhiệt độ, thể tích và thành phần.

Đối với khí lí tưởng, nội năng của hệ chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ vì trong trường hợp này sự thay đổi áp suất và thể tích không ảnh hưởng lên thế năng của các hạt.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0; \quad (1-1)$$

## 1.2. Phát biểu nguyên lí I của nhiệt động học.

Nguyên lí I của nhiệt động học còn được gọi là nguyên lí bảo toàn năng lượng, nó khẳng định tính bất diệt của năng lượng.

Giả sử một hệ kín ở trạng thái 1 chuyển sang trạng thái 2. Khi đó nó trao đổi với môi trường nhiệt năng  $Q$  và cơ năng  $W$ . Nguyên lí I khẳng định lượng năng lượng trao đổi này dưới dạng nhiệt và công  $W + Q$  là không đổi dù biến đổi đó là như thế nào và bằng :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q = \text{const} \quad (1-2)$$

Do đó có thể phát biểu nguyên lí I như sau :

a) *Tồn tại một hàm trạng thái  $U$  gọi là nội năng.  $dU$  là một vi phân toàn phần.*

b) *Sự biến đổi nội năng  $\Delta U$  của hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 bằng tổng số đại số của tất cả các năng lượng trao đổi với môi trường trong quá trình biến đổi này.*

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_2 - U_1 = W_A + Q_A = \\ &= W_B + Q_B = \dots = \text{const} \end{aligned} \quad (1-3)$$

Nói chung

$$W_A \neq W_B$$

$$Q_A \neq Q_B$$

Đối với một biến đổi vô cùng nhỏ

$$\boxed{dU = \delta W + \delta Q} \quad (1-4)$$

$dU$  : vi phân toàn phần.

$\delta W$  và  $\delta Q$  : không phải là vi phân toàn phần.

Đối với một biến đổi hữu hạn

$$\Delta U = \int_1^2 dU = W + Q \quad (1-5)$$

Nếu :

- Trạng thái đầu và cuối như nhau (chu trình)

$$\Delta U = \oint dU = 0 \rightarrow W + Q = 0 \quad (1-6)$$

- Hệ cô lập :

$$W = Q = 0 \rightarrow \Delta U = 0 \quad (1-7)$$

### 1.3. Nhiệt đẳng tích, nhiệt đẳng áp.

Ta hãy nghiên cứu các biến đổi cơ - nhiệt (hệ chỉ trao đổi nhiệt và công cơ học với môi trường).

a) *Nhiệt đẳng tích.*

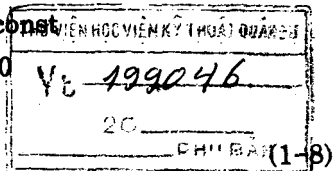
$$dU = \delta W + \delta Q$$

Nếu sự biến đổi thực hiện ở  $V = \text{const}$

$$\delta W = -pdV = 0$$

Do đó :  $dU = \delta Q$

và  $\Delta U = \int \delta Q = Q_v$   
 $v = \text{const}$



$Q_v$  gọi là nhiệt đẳng tích, giá trị của nó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ.

b) *Nhiệt đẳng áp.*

Sự biến đổi xảy ra ở  $P = \text{const}$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

$$W = - \int_1^2 p dV = -P(V_2 - V_1)$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1)$$

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

$Q_p$  gọi là nhiệt đẳng áp.

Đặt

$$\boxed{H \equiv U + PV}$$

(1-9)

Ta có :

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

(1-10)

H được gọi là *enthalpi*, nó là một hàm trạng thái vì :

U và PV đều là những hàm trạng thái.

Trường hợp tổng quát :

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P$$

## 2. ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ I CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀO HÓA HỌC. NHIỆT HÓA HỌC.

Cơ sở của nhiệt hóa học là hai định luật Hess (1836) và Kirchhoff (1859). Về mặt lịch sử, định luật Hess được tìm ra trước nguyên lý I (1844) nhưng về mặt logic có thể xem hai định luật trên là hệ quả của nguyên lý I.

### 2.1. Nhiệt của phản ứng.

Ta hãy khảo sát một hệ kín trong đó xảy ra phản ứng :



Trạng thái đầu : n mol A, m mol B, nội năng  $U_1$

Trạng thái cuối : q mol C, p mol D, nội năng  $U_2$ .

Như vậy phản ứng xảy ra hoàn toàn.

Nhiệt của phản ứng này ở nhiệt độ T là nhiệt lượng trao đổi với môi trường khi các chất phản ứng với nhau theo tỉ lệ hợp thức, chất tham gia và sản phẩm ở cùng nhiệt độ T.

Nếu phản ứng thực hiện ở  $V = \text{const}$  hoặc ở  $P = \text{const}$  thì nhiệt của phản ứng sẽ là :

$$\Delta U = Q_v$$

$$\Delta H = Q_p$$

$Q_v$  và  $Q_p$  được gọi lần lượt là *hiệu nhiệt phản ứng đẳng tích* và *hiệu nhiệt phản ứng đẳng áp* và chỉ trong trường hợp này giá trị của chúng mới chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối.

Nếu  $Q_v$  và  $Q_p > 0$  thì phản ứng thu nhiệt và ngược lại là phản ứng phát nhiệt.

Để có thể so sánh nhiệt của các phản ứng cần chỉ rõ điều kiện phản ứng xảy ra :

- Lượng các chất tham gia và sản phẩm tạo thành theo tỉ lệ hợp thức.

- Trạng thái vật lí của các chất.

Với mục đích này người ta đưa ra khái niệm trạng thái chuẩn. *Trạng thái chuẩn của một chất nguyên chất là trạng thái lí học dưới áp suất 101,325 kPa (1 atm) và nhiệt độ khảo sát nó bền nhất.* Thí dụ cacbon tồn tại ở hai dạng thù hình là graphit và kim cương. Ở 298K và dưới áp suất 101,425 kPa, graphit là biến đổi thù hình bền nhất do đó trạng thái chuẩn ở 298K của cacbon là graphit.

Kí hiệu  $\Delta H_{298}^0$  biểu thị sự biến đổi entanpi của phản ứng xảy ra ở 298K, chất tham gia và sản phẩm ở trạng thái chuẩn ở 298K.

Giữa nhiệt đẳng áp và nhiệt đẳng tích của các phản ứng giữa các khí lí tưởng có mối liên hệ :

$$\Delta H = \Delta(U + pV)_p = \Delta U + p\Delta V$$

$$\boxed{Q_p = Q_v + \Delta nRT} \quad (2-1)$$

Trong đó  $\Delta n$  = số mol sản phẩm khí - số mol chất khí tham gia phản ứng.

## 2.2. Định luật Hess và hệ quả.

Tất cả các tính toán về nhiệt của các phản ứng đều dựa vào tính chất quan trọng là :

- Ở điều kiện đẳng tích và hệ không thực hiện một công nào khác nhiệt của phản ứng  $Q_v = \Delta U$ .

- Ở điều kiện đẳng áp và hệ không thực hiện một công nào khác trừ công giãn nở, nhiệt của phản ứng  $Q_p = \Delta H$ .

Chỉ trong những điều kiện này, nhiệt của phản ứng mới chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối và không phụ thuộc vào các giai đoạn trung gian. Tính chất này đã được nhà bác học Nga Hess (Getx) tìm ra năm 1836, có thể coi nó là hệ quả của nguyên lí I.

Định luật Hess phát biểu như sau :

*Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của các chất tham gia và các chất tạo thành chứ không phụ thuộc vào các giai đoạn trung gian.*

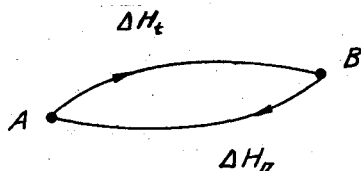
Thuật ngữ hiệu ứng nhiệt phải hiểu là nhiệt của phản ứng thực hiện ở áp suất (hoặc thể tích) không đổi và hệ không sinh công nào khác ngoài công cơ học<sup>1</sup> và quá trình phản ứng là bất thuận nghịch.

Dựa vào các hệ quả của định luật Hess có thể tính được hiệu ứng nhiệt của các phản ứng.

### 2.2. a) Hệ quả 1.

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

$$\begin{aligned} \Delta H_t + \Delta H_n &= 0 \\ \rightarrow \Delta H_t &= -\Delta H_n \end{aligned} \quad (2-3)$$



(1) Nếu phản ứng thực hiện ở điều kiện thể tích không đổi thì hệ không sinh công cơ học.

## 2.2. b) Hệ quả 2.

Hệ quả 2 liên quan tới khái niệm nhiệt sinh hay nhiệt tạo thành.

*Nhiệt sinh hay nhiệt tạo thành của một chất là nhiệt lượng thoát ra hay thu vào khi tạo thành 1 mol của chất đó từ các đơn chất bền vững ở điều kiện đó.*

Nếu đo dưới áp suất 101,325 kPa thì nhiệt sinh đó được gọi là nhiệt sinh chuẩn hay entanpi tạo thành chuẩn và được kí hiệu là  $\Delta H_{T,S}^{\circ}$ .

Từ định nghĩa này ta suy ra *nhiệt sinh của một đơn chất bền ở điều kiện tiêu chuẩn, bằng không* :  $\Delta H_{T,S}^{\circ}$  (đơn chất) = 0

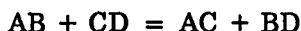
Giá trị của  $\Delta H_f^{\circ}$  của các chất được cho trong phụ lục 1 (cuối sách) ở 298K, kí hiệu là  $\Delta H_{298,s}^{\circ}$

Hệ quả 2 của định luật Hess được phát biểu như sau :

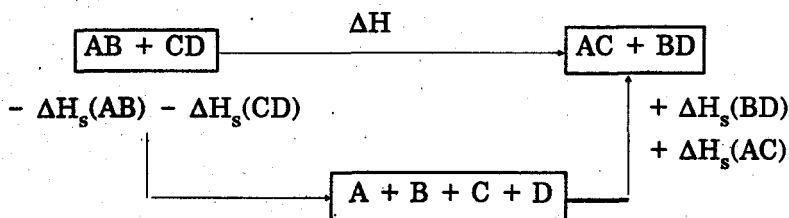
*Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt sinh của các chất cuối trừ đi tổng nhiệt sinh của các chất đầu.*

$$\Delta H = \sum \Delta H_x (\text{sản phẩm}) - \sum \Delta H_s (\text{tham gia}) \quad (2-4)$$

Để chứng minh hệ quả này ta xét phản ứng :



Để thực hiện phản ứng này, ta có thể đi theo một cách khác : đầu tiên phân hủy các hợp chất AB, CD thành các đơn chất, sau đó cho các đơn chất này phản ứng với nhau thành các hợp chất AC và BD.



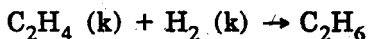


Vì trạng thái đầu và trạng thái cuối của hai cách biến đổi là như nhau nên theo định luật Hess :

$$\Delta H = [\Delta H_s(\text{BD}) + \Delta H_s(\text{AC})] - [\Delta H_s(\text{AB}) + \Delta H_s(\text{CD})]$$

*Thí dụ :*

Tính  $\Delta H^\circ$  của phản ứng :



ở 298K ?

Cho biết  $\Delta H_{298,s}^\circ$  của các chất ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) như sau :

$$\text{C}_2\text{H}_4 (\text{k}) : + 52,30$$

$$\text{C}_2\text{H}_6 (\text{k}) : - 84,68$$

Giải :

Ta có :

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^\circ &= \Delta H_{298,s}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6 (\text{k})) - [\Delta H_{298,s}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4 (\text{k})) \\ &\quad + \Delta H_{298,s}^\circ(\text{H}_2(\text{k}))] \\ &= - 84,68 - 52,30 - 0 \\ &= - 136,98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

### 2.2. c) Hệ quả 3.

Trong thực tế ngoài việc tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng qua nhiệt sinh của các chất còn tính qua nhiệt cháy, đặc biệt đối với các chất hữu cơ.

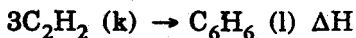
*Nhiệt cháy của một chất là nhiệt lượng thoát ra khi đốt cháy hoàn toàn 1 mol chất đó thành các oxit cao nhất bền ở điều kiện đó.*

Nếu đo dưới áp suất là 101,325 kPa thì nhiệt cháy đó được gọi là *nhiệt cháy chuẩn* và kí hiệu là  $\Delta H_{T,C}^\circ$ .

Đối với các chất hữu cơ, oxit cao nhất là  $\text{CO}_2 (\text{k})$  và  $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$  (nước lỏng).

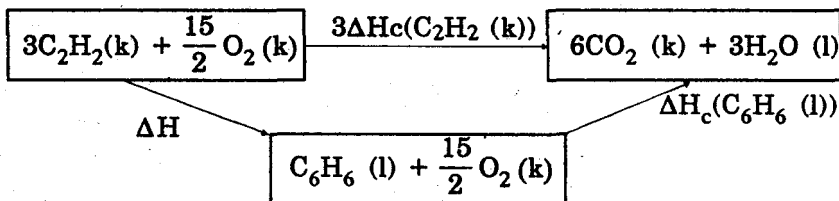
*Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt cháy của các chất tham gia trừ tổng nhiệt cháy của các chất tạo thành.*

Để chứng minh hệ quả này ta hãy tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng :



qua nhiệt cháy của  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{k})$  và  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$

Muốn thế ta hình dung một sơ đồ sau :



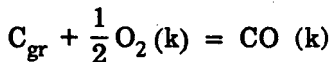
Vì trạng thái đầu ( $3\text{C}_2\text{H}_2(\text{k}) + \frac{15}{2}\text{O}_2(\text{k})$ ) và trạng thái cuối ( $6\text{CO}_2(\text{k}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ) của cả 2 cách biến đổi là như nhau nên theo định luật Hess :

$$3\Delta\text{H}_c(\text{C}_2\text{H}_2(\text{k})) = \Delta\text{H} + \Delta\text{H}_c(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}))$$

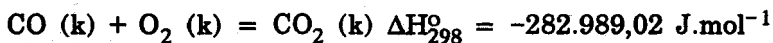
$$\Delta\text{H} = 3\Delta\text{H}_c(\text{C}_2\text{H}_2(\text{k})) - \Delta\text{H}_c(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}))$$

Định luật Hess và các hệ quả của nó có một ứng dụng rất lớn trong hóa học, nó cho phép tính hiệu ứng nhiệt của nhiều phản ứng trong thực tế không thể đo được.

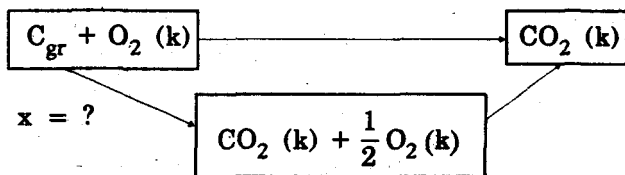
Thí dụ không thể đo được nhiệt của phản ứng.



vì khi đốt cháy  $\text{C}_{\text{gr}}$  ngoài  $\text{CO}(\text{k})$  ra còn tạo thành  $\text{CO}_2(\text{k})$  nhưng nhiệt của các phản ứng sau đo được :



Để tính nhiệt của phản ứng trên ta hình dung sơ đồ sau :



Trạng thái đầu ( $C_{gr} + O_2 (k)$ ) và trạng thái cuối ( $CO_2 (k)$ ) của cả 2 cách biến đổi là như nhau, do đó theo định luật Hess.

$$-393.513,57 \text{ J.mol}^{-1} = x - 282.989,02 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$x = -110.507,81 \text{ J.mol}^{-1}$$

Bằng thực nghiệm không thể đo được năng lượng của mạng lưới tinh thể nhưng dựa vào các dữ kiện thực nghiệm khác và định luật Hess có thể tính được đại lượng này.

Thí dụ xác định năng lượng mạng lưới tinh thể của  $NaCl (r)$ . Theo định nghĩa năng lượng mạng lưới của  $NaCl$  là năng lượng thoát ra khi tạo thành 1 mol tinh thể  $NaCl$  từ các ion  $Na^+$  và  $Cl^-$  ở trạng thái khí. Năng lượng này không thể đo được bằng thực nghiệm nhưng nhiệt của các quá trình sau có thể đo được :

- Nhiệt nguyên tử hóa  $Na(r)$



- Nhiệt phân li  $Cl_2(k)$



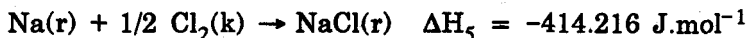
- Năng lượng ion hóa  $Na(h)$



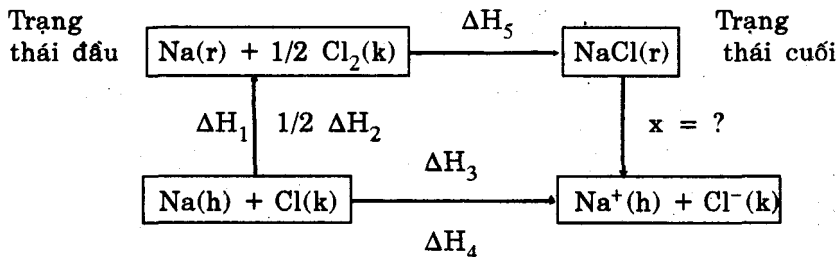
- Ái lực đối với electron của  $Cl(k)$



- Nhiệt của phản ứng



Để xác định năng lượng mạng lưới của tinh thể  $NaCl$  ta dùng chu trình nhiệt động Born - Haber sau :



Theo định luật Hess ta có :

$$\Delta H_5 = \Delta H_1 + 1/2 \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + x$$

$$\rightarrow x = \Delta H_5 - \Delta H_1 - 1/2 \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4$$

$$x = -765.672 \text{ J.mol}^{-1}$$

Sau này chúng ta sẽ thấy chu trình nhiệt động Born - Haber được sử dụng rộng rãi và rất có hiệu quả trong hóa học.

### 2.3. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ.

2.3.a - Nhiệt dung mol đẳng áp và nhiệt dung mol đẳng tích :

Nhiệt dung mol đẳng tích  $C_v$  là nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của 1 mol chất nguyên chất lên 1 K ở điều kiện thể tích không đổi và trong khoảng nhiệt độ đó không xảy ra sự chuyển pha.

$$C_v = \left( \frac{\partial(\Delta U)}{\partial T} \right)_v \quad (2-5)$$

$$\rightarrow Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (2-6)$$

Nhiệt dung mol đẳng áp  $C_p$  là nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của 1 mol chất nguyên chất lên 1 K ở điều kiện áp suất không đổi và trong khoảng nhiệt độ đó không có sự chuyển pha.

$$C_p = \left( \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right)_p \quad (2-7)$$

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2-8)$$

Biết được nhiệt dung mol  $C_v$  và  $C_p$  có thể tính được sự biến đổi nội năng  $\Delta U$  và entanpi  $\Delta H$  theo nhiệt độ.

$C_v$  và  $C_p$  là hàm của nhiệt độ và thường được biểu diễn dưới dạng chuỗi :

$$C = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 = \sum a_n T^n \quad (n = 0, 1, 2) \quad (2-9)$$

$$\text{hay } C = a_0 + a_1 T + a_2 T^{-2} = \sum a_n T^n \quad (n = 0, 1, -2) \quad (2-10)$$

$a_0, a_1, a_2$  là những hằng số đặc trưng đối với một chất nguyên chất trong khoảng nhiệt độ khảo sát và được cho trong các số tay tra cứu. Trong phụ lục 1 (cuối sách) cho giá trị  $C_p^0$  trung bình ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )

### 2.3.b - Nhiệt biến đổi trạng thái.

Nếu ở  $P = \text{const}$ , một chất thay đổi trạng thái (nóng chảy, đông đặc, bay hơi, hóa lỏng, thăng hoa, biến đổi đa hình) thì trong quá trình đó nhiệt độ sẽ không đổi nhưng hệ đã trao đổi năng lượng với môi trường. Nhiệt lượng trao đổi đó được gọi là *hiệu biến đổi trạng thái*.

*Thí dụ* : Tính nhiệt lượng cần thiết để biến 1 mol nước lỏng ở 298K dưới  $P = 1 \text{ atm}$  thành 1 mol hơi nước ở 400K và  $P = 1 \text{ atm}$ .

Trước hết ta tính nhiệt lượng cần thiết để nâng 1 mol nước lỏng từ 298K lên 373K (nhiệt độ sôi của nước)

$$\Delta H_1^0 = \int_{298}^{373} C_p^0(\text{H}_2\text{O} (l)) dT$$

Ở 373K

$$\Delta H_2^0 = L_h \quad (L_h : \text{nhiệt hóa hơi})$$

Để nâng 1 mol hơi nước từ 373K lên 400K cần tiêu tốn

$$\Delta H_3^0 = \int_{373}^{400} C_p^0(\text{H}_2\text{O} (h)) dT$$

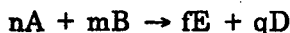
Vậy nhiệt lượng cần thiết để biến 1 mol nước lỏng ở 298K thành 1 mol hơi nước ở 400K dưới P = 1atm sẽ là :

$$\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ$$

$$\Delta H^\circ = \int_{298}^{373} C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))dT + L_h + \int_{373}^{400} C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{h}))dT$$

2.3.c - Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt của phản ứng vào nhiệt độ. Định luật Kirchoff.

Xét phản ứng :



$$\Delta H_T = [f\Delta H_{T_s}(E) + q\Delta H_{T_s}(D)] - [n\Delta H_{T_s}(A) + m\Delta H_{T_s}(B)]$$

Với  $\Delta H_T$  là hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở nhiệt độ T và  $\Delta H_{T_s}$  là entanpi tạo thành của các chất ở nhiệt độ T.

Trong các số tay chỉ cho giá trị của  $\Delta H_{298}^\circ$  do đó để tính được hiệu ứng nhiệt của các phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau, ta cần tìm biểu thức giải thích của sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt của phản ứng vào nhiệt độ.

Ta có

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_p = \left[ f \left(\frac{\partial(\Delta H)(E)}{\partial T}\right)_p + q \left(\frac{\partial(\Delta H)(D)}{\partial T}\right)_p \right] - \left[ n \left(\frac{\partial(\Delta H)(A)}{\partial T}\right)_p + m \left(\frac{\partial(\Delta H)(B)}{\partial T}\right)_p \right]$$

$$= [fC_p(E) + qC_p(D)] - [nC_p(A) + mC_p(B)]$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p$$

Từ đó

$$\int_{\Delta H_{T_1}}^{\Delta H_{T_2}} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1}$$

Ta lại có :

$$C_p = \sum a_n T^n$$

$$\Delta C_p = \sum \Delta a_n T^n = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2$$

Với  $\Delta a_n = a_n \text{ cuối} - a_n \text{ đầu}$

Do đó :

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \sum \Delta a_n T^n dT \quad (2-11)$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta a_0(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \Delta a_1(T_2^2 - T_1^2) - \Delta a_2(1/T_2 - 1/T_1) \quad (2-12)$$

Vậy nếu biết hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở một nhiệt độ nào đó thí dụ  $\Delta H_{298}^\circ$  và nếu biết phương trình  $\Delta C_p = (T)$  thì có thể tính được hiệu ứng nhiệt của phản ứng đó ở nhiệt độ bất kì nào (bài tập 9).

*Thí dụ :*

Tính  $\Delta H^\circ$  của phản ứng :



ở 1100 K và 1200 K ?

Cho biết

	$\Delta H_{298,8}^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup> )
CaO(r) :	- 635,09	48,83 + 4,52.10 <sup>-3</sup> T + 6,53.10 <sup>5</sup> T <sup>-2</sup>
CaCO <sub>3</sub> (r) :	- 1206,87	104,52 + 21,92.10 <sup>-3</sup> T - 25,94.10 <sup>5</sup> T <sup>-2</sup>
CO <sub>2</sub> (k) :	- 393,51	28,66 + 35,7.10 <sup>-3</sup> T

*Giải :*

Ta có :

$$\Delta C_p = C_p(\text{CaO}(\text{r})) + C_p(\text{CO}_2(\text{k})) - C_p(\text{CaCO}_3(\text{r}))$$

Thay giá trị của  $C_p$  của các chất vào ta được :

$$\Delta C_p = -27,03 + 18,3.10^{-3} T + 32,47.10^5 T^{-2} \text{ (J.K}^{-1} \text{. mol}^{-1}\text{)}$$

Đến đây có thể giải bài toán theo hai cách :

*Cách 1 :*

Phân li biến và tích phân (2-11) dưới dạng tích phân tổng quát (tích phân không xác định)

$$\int d(\Delta H^\circ) = \int \Delta C_p dT + \Delta H_o$$

$$\Delta H_T^\circ = \int \Delta C_p dT + \Delta H_o$$

Trong đó  $\Delta H_o$  là hằng số tích phân được xác định từ giá trị của  $\Delta H_T^\circ$  ở một nhiệt độ nào đó. Trong trường hợp của bài toán đó là  $\Delta H_{298}^\circ$  của phản ứng :

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{298,s}^\circ(\text{CaO}(r)) + \Delta H_{298,s}^\circ(\text{CO}_2(k)) - \Delta H_{298,s}^\circ(\text{CaCO}_3(r))$$

Thay giá trị vào ta được :

$$\Delta H_{298}^\circ = 178,27 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_T^\circ = \int (-27,03 + 18,3 \cdot 10^{-3}T + 32,47 \cdot 10^5 T^{-2}) dT + \Delta H_o$$

$$\Delta H_T^\circ = -27,03T + \frac{18,3}{2} \cdot 10^{-3}T^2 - \frac{32,47 \cdot 10^5}{T} + \Delta H_o$$

Thay giá trị của  $\Delta H_{298}^\circ$  vào ta sẽ xác định được

$$\Delta H_o = 196408,36$$

(Ở đây cần chú ý  $\Delta H_{298}^\circ$  và  $\Delta C_p$  phải tính bằng cùng một hệ đơn vị)

Phương trình biểu thị sự phụ thuộc của  $\Delta H_T^\circ$  của phản ứng vào nhiệt độ

$$\Delta H_T^\circ = 196408,36 - 27,03T + 9,15 \cdot 10^{-3}T^2 - \frac{32,47 \cdot 10^5}{T} (\text{J. mol}^{-1})$$

Thay  $T = 1100\text{K}$  và  $1200\text{K}$  ta sẽ tìm được  $\Delta H_{1100}^\circ$  và  $\Delta H_{1200}^\circ$

$$\Delta H_{1100}^\circ = 174795,04 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{1200}^\circ = 174442,53 \text{ J.mol}^{-1}$$

## Cách 2

Phân li biến và tích phân (2-11) dưới dạng tích phân xác định :



$$\int_{\Delta H_{T_1}}^{\Delta H_{T_2}} d(\Delta H^\circ) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

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

Trong trường hợp bài toán  $T_1 = 298 \text{ K}$  và  $T_2 = 1100 \text{ K}$  và  $1200 \text{ K}$

$$\Delta H_{1100}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{1100} \Delta C_p dT$$

$$= 178270 - 27,03(1100 - 298) + \frac{18,3 \cdot 10^{-3}}{2} (1100^2 - 298^2)$$

$$- 32,47 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{1100} - \frac{1}{298} \right) \rightarrow \Delta H_{1100}^\circ = 174795,04 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tương tự  $\Delta H_{1200}^\circ$  của phản ứng :

$$\Delta H_{1200}^\circ = 174442,52 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

*Ghi chú :*

1. Thường sự biến đổi của  $C_p$  theo  $T$  không nhiều do đó nếu  $|\Delta H_{298}^\circ| \gg 1$  (thí dụ đối với các phản ứng cháy) và trong khoảng nhiệt độ khảo sát không có sự chuyển pha thì :

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

nghĩa là trong trường hợp này có thể coi  $\Delta H^\circ = \text{const.}$

2. Trong khoảng nhiệt độ  $T_2 + T_1$  khá hẹp có thể coi  $\Delta C_p = \text{const.}$

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

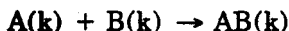
### 3. NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT VÀ NHIỆT CỦA PHẢN ỨNG

#### 3.1. Năng lượng liên kết.

Ở phần cấu tạo chất, ta đã làm quen với khái niệm năng lượng liên kết.

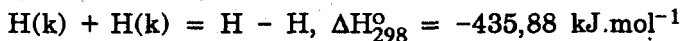
*Năng lượng liên kết cộng hoá trị là năng lượng thoát ra khi tạo thành một liên kết cộng hoá trị từ hai nguyên tử tự do (ở trạng thái hơi). Năng lượng liên kết thường được tính bằng  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$*

Nếu sự hình thành liên kết cộng hoá trị giữa nguyên tử A và B từ phản ứng



thực hiện ở áp suất không đổi thì năng lượng liên kết A-B chính là sự biến đổi entanpi của phản ứng trên. Nếu phản ứng thực hiện ở áp suất là 1atm và ở nhiệt độ 298K thì năng lượng liên kết A-B (kí hiệu là  $E_{A-B}$ ) chính bằng  $\Delta H_{298}^0$  của phản ứng trên.

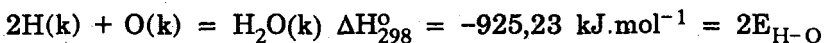
*Thí dụ :*



Vậy năng lượng liên kết H-H bằng  $-435,88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Trong trường hợp phân tử nhiều nguyên tử, người ta thừa nhận sự biến đổi entanpi của phản ứng tạo thành các phân tử này ở trạng thái hơi từ các nguyên tử của các nguyên tố ở trạng thái hơi bằng tổng năng lượng của các liên kết được tạo thành. Đây là *năng lượng liên kết trung bình*

*Thí dụ :*



Vậy năng lượng trung bình của 1 liên kết O-H,

$$E_{H-O} = \frac{-925,23}{2} = -462,62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

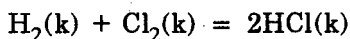
Ta cũng đã gặp khái niệm năng lượng phá vỡ liên kết, về giá trị nó chính bằng năng lượng liên kết nhưng ngược dấu.

### 3.2. Nhiệt phản ứng và năng lượng liên kết.

Phản ứng hóa học về bản chất là phá vỡ các liên kết cũ và hình thành các liên kết mới. Do đó nếu phản ứng thực hiện ở áp suất không đổi và ở nhiệt độ  $T$  thì sự biến đổi entanpi của phản ứng chính bằng tổng năng lượng của các liên kết mới được hình thành trừ đi tổng năng lượng của các liên kết bị phá vỡ. Vậy nếu biết được năng lượng của các liên kết có thể tính được nhiệt của phản ứng.

*Thí dụ :*

Tính  $\Delta H_{298}^{\circ}$  của phản ứng :



Cho biết :

$$E_{\text{H-H}} = -435,88 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E_{\text{Cl-Cl}} = -242,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E_{\text{H-Cl}} = -431,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

*Giải :*

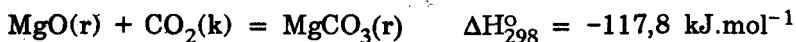
Trong phản ứng trên các liên kết H-H và Cl-Cl bị phá vỡ để hình thành hai liên kết H-Cl, do đó :

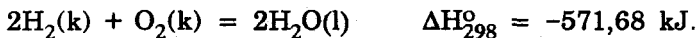
$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^{\circ} &= 2E_{\text{H-Cl}} - (E_{\text{H-H}} + E_{\text{Cl-Cl}}) \\ &= 2 \times (-431,6) - (-435,88 - 242,6) \text{ kJ.mol}^{-1} \\ &= -184,72 \text{ kJ.mol}^{-1}\end{aligned}$$

### CÂU HỎI ÔN TẬP

1. Thế nào là một hệ nhiệt động, hệ kín, hệ đoạn nhiệt, hệ cô lập ? Cho thí dụ.
2. Một bình kín, trong đó xảy ra phản ứng hóa học. Hãy cho biết tên gọi của các hệ sau :
  - Vô bình là cách nhiệt và không đàn hồi.
  - Vô bình cách nhiệt và có tính đàn hồi.
  - Vô bình không cách nhiệt và có tính đàn hồi.

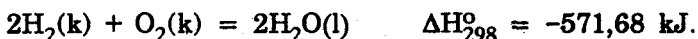
3. Thế nào là thông số trạng thái, thông số trạng thái cường độ, dung độ ? Cho thí dụ.
4. Thế nào là trạng thái cân bằng nhiệt động, cân bằng hóa học ?
5. Thế nào là phản ứng thuận nghịch, bất thuận nghịch ?
6. Thế nào là hàm trạng thái ? Trong nhiệt động học, những đại lượng nào là hàm trạng thái ? Công và nhiệt có phải là hàm trạng thái không ? tại sao ? Cho thí dụ ?
7. Tính công giãn nở đẳng nhiệt của n mol khí lí tưởng trong các trường hợp :
  - a - thuận nghịch.
  - b - bất thuận nghịch.
8. Thế nào là nội năng của một hệ ? Nội năng của hệ phụ thuộc vào những yếu tố nào ? Tại sao ? Tại sao nội năng của hệ khí lí tưởng lại chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ ?
9. Phát biểu nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học. ? Biểu thức toán học của nguyên lí I khi một hệ kín ở trạng thái 1 chuyển sang trạng thái 2, trong quá trình đó hệ trao đổi với môi trường nhiệt lượng Q, cơ năng W và công hữu ích W' ? Cũng câu hỏi này nhưng đối với một biến đổi vô cùng nhỏ ?
10. Trong trường hợp nào, nhiệt của quá trình mới chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối ? Tại sao ?
11. Thế nào là nhiệt của phản ứng ? Trong những trường hợp nào, nhiệt của phản ứng mới chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối.
12. Thế nào là trạng thái chuẩn của một chất nguyên chất ? Cho thí dụ ?
13. Phát biểu định luật Hess ? Cho thí dụ minh họa ? Tại sao có thể nói định luật Hess là hệ quả của nguyên lí I ?
14. Thế nào là nhiệt sinh, nhiệt sinh chuẩn của một chất ?  $\Delta H_{298}^{\circ}$  ghi trong các phản ứng sau, cái nào là  $\Delta H_{298,s}^{\circ}$  Tại sao ?





15. Thế nào là nhiệt cháy, nhiệt cháy chuẩn của một chất ?

$\Delta\text{H}_{298}^{\circ}$  ghi trong phản ứng sau, cái nào là  $\Delta\text{H}_{298,\text{c}}^{\circ}$  ?



16. Phát biểu và chứng minh 3 hệ quả của định luật Hess ?

17. Thế nào là nhiệt dung mol đẳng áp và nhiệt dung mol đẳng tích ? Chúng phụ thuộc vào yếu tố nào ?

18. Thế nào là nhiệt biến đổi trạng thái ? Trong quá trình biến đổi trạng thái dưới áp suất không đổi, nhiệt độ có thay đổi không ? Tại sao ?

19. Hãy thiết lập biểu thức biểu thị sự phụ thuộc của  $\Delta\text{H}$  của phản ứng vào nhiệt độ trong các trường hợp sau :

-  $C_p$  của các chất trong khoảng nhiệt độ khảo sát là không đổi (trừ lại những điểm chuyển pha).

-  $C_p$  của các chất trong khoảng nhiệt độ khảo sát là hàm của nhiệt độ.

## BÀI TẬP

1. Tính công giãn nở của n mol khí trong chân không ?

2. Trong một động cơ đốt trong, ở lúc bắt đầu nổ khí có áp suất là 2026,5 kPa và đẩy piston với một lực không đổi tương đương với một áp suất bên ngoài là 506,625 kPa và quả piston quét một thể tích là 250cm<sup>3</sup>.

a - Tính lượng công thực hiện khi nổ đó ?

b - Tính công suất của động cơ (năng lượng sản ra trong một đơn vị thời gian) gồm 6 xilanh và làm việc 2000 vòng/phút (trong động cơ hai thì cứ hai vòng nổ một lần).

Đ.S : a/ - 127 J

b/ 12,7 kW

3. Tính công sinh ra ở 25°C khi hòa tan 50g sắt vào axit clohidric.

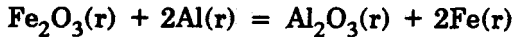
a - Trong một bình kín.

b - Trong một cốc thủy tinh hở.

Đ.S : a/ W = 0

b/ W = -2,22 kJ.

4. Khi khử  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bằng nhôm xảy ra phản ứng :



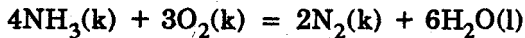
a - Tính  $\Delta H_{298}^\circ$  của phản ứng biết rằng dưới áp suất 1 atm và 25°C cứ khử được 47,87g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  thì thoát ra 254,08 kJ.

b - Tính  $\Delta H_{298,s}^\circ$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ? Cho biết  $\Delta H_{298,s}^\circ$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) = -1669,79 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Đ.S : a/ -847,59 kJ.mol<sup>-1</sup>

b/ -822,20 kJ.mol<sup>-1</sup>

5. Khi đốt cháy amôniac xảy ra phản ứng :



Biết rằng ở 25°C và dưới áp suất 101,325 kPa cứ tạo được 4,89 l N<sub>2</sub> thì thoát ra 153,06 kJ và  $\Delta H_{298,s}^\circ$  ( $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ) = -285,84 kJ.mol<sup>-1</sup>

Tính :

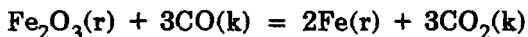
a -  $\Delta H_{298}^\circ$  của phản ứng ?

b -  $\Delta H_{298,s}^\circ$  ( $\text{NH}_3(\text{k})$ ) ?

Đ.S : a/ -1530,60 kJ.mol<sup>-1</sup>

b/ -46,11 kJ.mol<sup>-1</sup>

6. Phản ứng tổng cộng xảy ra trong lò cao là :



Tính  $\Delta H_{298}^{\circ}$  của phản ứng ? Cho biết  $\Delta H_{298,s}^{\circ}$  của  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{r})$ ,  $\text{CO}(\text{k})$  và  $\text{CO}_2(\text{k})$  lần lượt là  $-822,16$ ,  $-110,55$  và  $-393,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\text{D.S : } -26,72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

7. Khi đốt cháy 0,532 g hơi benzen ở  $25^{\circ}\text{C}$  và thể tích không đổi với một lượng oxi dư, tỏa ra 22475,746J sản phẩm là  $\text{CO}_2(\text{k})$  và  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Tính :

a - Nhiệt cháy của benzen ?

b -  $\Delta U$  và  $\Delta H$  của phản ứng khi đốt cháy 1 mol benzen ?

$$\text{D.S : a/ } -3295,316 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

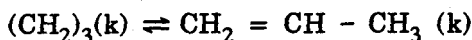
$$\text{b/ } \Delta H = -3301,509 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

8. Ở  $25^{\circ}\text{C}$  và dưới áp suất 1atm, nhiệt cháy của xiclopropan khí  $(\text{CH}_2)_3$ , của graphit và của hiđrô lần lượt bằng  $-2091,372$ ,  $-393,513$  và  $-285,838 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cũng ở điều kiện đó entanpi tạo thành của prôpen khí  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$  bằng  $20,414 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Tính :

a/  $\Delta H_{298,s}^{\circ}$  của xiclopropan khí ?

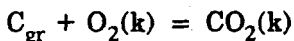
b/  $\Delta H_{298}^{\circ}$  của phản ứng đồng phân hóa.



$$\text{D.S : a/ } \Delta H_{298,s}^{\circ} ((\text{CH}_2)_3 (\text{k})) = 53,319 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{b/ } \Delta H_{298}^{\circ} = -32,905 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

9. Tính  $\Delta H^{\circ}$  của phản ứng :

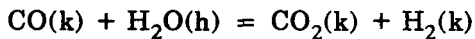


ở  $1500\text{K}$  ? Cho biết :

	$\Delta H_{298,s}^{\circ} (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\text{C}_p^{\circ} (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{C}_{\text{gr}}$ :		8,64
$\text{O}_2(\text{k})$ :		29,36
$\text{CO}_2(\text{k})$ :	-393,51	37,13

$$\text{D.S : } - 394.555,74 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

10. a - Tính  $\Delta H_{298}^{\circ}$  của phản ứng :



Cho biết :

	CO(k)	H <sub>2</sub> O(h)	CO <sub>2</sub> (k)
$\Delta H_{298,s}^{\circ}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) :	-110,52	-241,83	-393,51

b - Tìm phương trình biểu thị sự phụ thuộc của  $\Delta H_T^{\circ}$  của phản ứng trên vào nhiệt độ ? Cho biết :

$$C_p^{\circ}(\text{CO},k) = 26,5366 + 7,6830 \cdot 10^{-3}T - 1,17193 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$$

$$C_p^{\circ}(\text{CO}_2,k) = 26,7608 + 42,2584 \cdot 10^{-3}T - 14,2465 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$C_p^{\circ}(\text{H}_2\text{O},h) = 30,2043 + 9,9328 \cdot 10^{-3}T + 1,1171 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$C_p^{\circ}(\text{H}_2,K) = 29,0658 - 0,8363 \cdot 10^{-3}T + 2,0116 \cdot 10^{-6}T^2$$

c - Tính  $\Delta H^{\circ}$  của phản ứng trên ở 1000°C ?

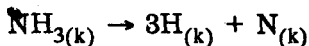
Đ.S : a/  $-41.160 \text{ J.mol}^{-1}$

b/  $\Delta H_T^{\circ} = -41837,143 - 0,914T + 11,903 \cdot 10^{-3}T^2 - 4,059 \cdot 10^{-6}T^3 \quad (\text{J.mol}^{-1})$

c/  $\Delta H_{1273}^{\circ} = -32087,16 \text{ J.mol}^{-1}$

11.  $\Delta H^{\circ}$  phá vỡ liên kết của H<sub>2</sub>(k) và N<sub>2</sub>(k) lần lượt bằng 436 kJ.mol<sup>-1</sup> và 945 kJ.mol<sup>-1</sup>.

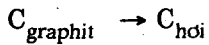
Tính  $\Delta H^{\circ}$  của phản ứng



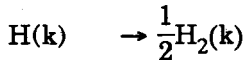
Đ.S : 1173 kJ.mol<sup>-1</sup>

12. Ở 25°C và áp suất là 101,325 kPa, entanpi tạo thành của axêtonitryl CH<sub>3</sub>CN ở trạng thái khí bằng 88,0 kJ.mol<sup>-1</sup>. Tính năng lượng liên kết C ≡ N trong phân tử này từ các nguyên tử ? Biết rằng năng lượng của các liên kết C-H và C-C lần lượt bằng -413 kJ.mol<sup>-1</sup> và -348 kJ.mol<sup>-1</sup> và :

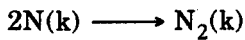




$$\Delta H_{\text{thăng hoa}}^{\circ} = 718,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H^{\circ} = -218,0 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^{\circ} = -946,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Đ.S} : -888,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

13. Tính năng lượng mạng lưới của KBr ? Cho biết : Entanpi tạo thành chuẩn của tinh thể KBr  $\Delta H_{298,s}^{\circ} = -392 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entanpi bay hơi của brom :  $\Delta H_{\text{bh}}^{\circ} = +30,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Entanpi nguyên tử hóa của kali :  $\Delta H_{\text{nt}}^{\circ} = +90,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Entanpi tạo thành liên kết Br-Br :  $-193 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Ái lực đối với electron của Br :  $-333 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Năng lượng ion hóa của nguyên tử K :  $+419 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\text{Đ.S} : -679,85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

## CHƯƠNG II

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

### 1. MỞ ĐẦU

Trong tự nhiên, các quá trình lí học và hóa học... xảy ra theo chiều hoàn toàn xác định, thí dụ :

- Nhiệt tự truyền từ vật nóng sang vật lạnh hơn.
- Khí tự chuyển từ áp suất cao sang áp suất thấp hơn.



Các quá trình ngược lại không thể tự xảy ra.

Trong hóa học việc biết những tiêu chuẩn cho phép tiên đoán được chiều của phản ứng hóa học và giới hạn tự diễn biến của chúng (do đó xác định được hiệu suất của phản ứng) là điều rất quan trọng.

Nguyên lí I cho phép tính nhiệt của các phản ứng nhưng không cho phép tiên đoán chiều và giới hạn của quá trình.

Nguyên lí II cho phép giải quyết các vấn đề này.

### 2. NGUYÊN LÝ II CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC - ENTRÔPI

Ở giáo trình vật lí (phần vật lí phân tử và nhiệt học) ta thấy có nhiều cách phát biểu nguyên lí II, mới đầu tưởng như hoàn toàn khác nhau nhưng thực tế các cách phát biểu là tương đương.

Trong hóa học, phát biểu nguyên lí II dưới dạng hàm trạng thái entrôpi là thuận lợi nhất.

## 2.1. Phát biểu nguyên lí II của nhiệt động học

a) Tồn tại một hàm trạng thái gọi là entropi, kí hiệu là  $S$ .  
Việc  $dS$  là một vi phân toàn phần.

b) Giả sử có một biến đổi thuận nghịch vô cùng nhỏ trong đó hệ trao đổi với môi trường ở nhiệt độ  $T$  một nhiệt lượng  $\delta Q_{tn}$ , sự biến đổi entropi trong quá trình này được xác định bởi :

$$dS = \frac{\delta Q_{tn}}{T} \quad (2-1)$$

Như vậy đơn vị của entropi là  $J.K^{-1}$ , cal.  $K^{-1}$

Nếu kết quả của sự biến đổi làm hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 thì sự biến đổi entropi sẽ là :

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

c) Nếu sự biến đổi là bất thuận nghịch nghĩa là tự xảy ra thì

$$dS > \frac{\delta Q_{btn}}{T} \quad (2-3)$$

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{btn}}{T} \quad (2-4)$$

Tóm lại biểu thức toán học của nguyên lí II

$$\begin{aligned} dS &\geq \frac{\delta Q}{T} \\ \Delta S &\geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \end{aligned}$$

Dấu = quá trình thuận nghịch  
(cân bằng).

Dấu > quá trình bất thuận nghịch  
(tự xảy ra)

Ghi chú :

$S$  là một hàm trạng thái do đó  $\Delta S$  chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối nghĩa là :

$$\Delta S_{tn} = \Delta S_{bntn} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{tn}}{T}, \quad \Delta S_{bntn} = \Delta S_{tn} > \int_1^2 \frac{\delta Q_{bntn}}{T},$$

(Từ đó ta thấy  $Q_{tn} > Q_{bntn}$ )

Do đó để xác định sự biến đổi entropi của quá trình bất thuận nghịch trước hết ta hình dung một quá trình bất thuận nghịch có cùng trạng thái đầu và trạng thái cuối với quá trình bất thuận nghịch sau đó tính  $\Delta S$  theo

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{tn}}{T},$$

## 2.2. Áp dụng nguyên lí II vào trường hợp hệ cô lập.

Đối với hệ cô lập :

$$Q_{tn} = 0 \rightarrow \Delta S = 0 \quad (2-5)$$

$$Q_{bntn} = 0 \rightarrow \Delta S > 0 \quad (2-6)$$

Vậy đối với hệ cô lập :

- Trong quá trình thuận nghịch (cân bằng), entropi của hệ là không đổi.

- Trong quá trình bất thuận nghịch nghĩa là tự xảy ra, entropi của hệ tăng.

Điều này có nghĩa rằng trong các hệ cô lập, entropi của hệ tăng cho tới khi đạt tới giá trị cực đại và hệ đạt tới trạng thái cân bằng. Đảo lại ta có thể nói :

Trong hệ cô lập

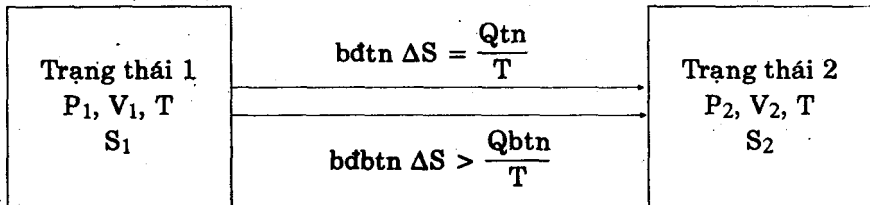
- Nếu  $dS > 0$  ( $S \uparrow$ )      hệ tự diễn biến

- Nếu  $dS = 0$  }  $S_{max}$       hệ ở trạng thái cân bằng

$$d^2S < 0$$

## 2.3. Sự biến đổi entropi trong quá trình dẫn nở đẳng nhiệt của khí lí tưởng.

Xét sự dẫn nở đẳng nhiệt của 1 mol khí lí tưởng



Đối với biến đổi thuận nghịch (bđtn) đẳng nhiệt của khí lí tưởng

$$\Delta U = Q_{tn} + W_{tn} = 0$$

$$Q_{tn} = -W_{tn} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Đối với quá trình đẳng nhiệt ( $T = \text{const}$ )

$$\Delta S = \frac{Q_{tn}}{T} = \frac{RT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Vì  $V_2 > V_1$  nên  $\Delta S > 0$ , nghĩa là quá trình tự xảy ra.

Vì áp suất tỉ lệ nghịch với thể tích nên điều này cũng có nghĩa rằng *khí tự chuyển từ áp suất cao sang áp suất thấp*.

#### 2.4. Sự biến đổi entrôpi trong quá trình thay đổi trạng thái của một chất nguyên chất.

Trong quá trình biến đổi trạng thái của các chất nguyên chất, nhiệt độ là không đổi. Do đó sự biến đổi entrôpi của 1 mol chất nguyên chất trong quá trình biến đổi trạng thái xảy ra ở áp suất không đổi sẽ là :

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (2-7)$$

Trong đó :  $\Delta H$  : nhiệt biến đổi trạng thái

$T$  : nhiệt độ ở đó xảy ra sự biến đổi trạng thái.

Thí dụ trong quá trình nóng chảy của 1 mol nước đá ở 273,15K dưới áp suất 101,325kPa thu một nhiệt lượng là 6008,22J, sự biến đổi entrôpi sẽ là :

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ_{nc}}{T} = \frac{6008,22\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{273,15\text{K}} = 22\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

## 2.5. Sự phụ thuộc của entropi của chất nguyên chất vào nhiệt độ.

Ta hãy tính sự biến đổi entropi của một chất nguyên chất khi nhiệt độ thay đổi.

Giả sử quá trình xảy ra ở  $p = \text{const}$  và trong khoảng nhiệt độ khảo sát, chất đó không thay đổi trạng thái.

Ta có :

$$\delta Q_p = dH = C_p dT$$

Giả sử sự biến đổi là thuận nghịch :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 C_p \frac{dT}{T}$$

Nếu trong khoảng nhiệt độ khảo sát  $C_p$  rất ít biến đổi, ta có :

$$\Delta S = C_p \int_1^2 \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (2-8)$$

Tương tự nếu sự biến đổi xảy ra ở điều kiện thể tích không đổi :

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (2-9)$$

## 3. Ý NGHĨA THỐNG KÊ CỦA ENTRÔPI

Trạng thái vĩ mô của một hệ cô lập được xác định khi biết giá trị của các thông số vĩ mô như áp suất, nhiệt độ và thành phần hóa học của hệ mà không cần biết các chi tiết liên quan tới mỗi một phần tử tạo nên hệ. Ngược lại trạng thái vĩ mô của một hệ được gọi là xác định khi đã biết tất cả các chi tiết liên quan tới mỗi một phần tử.

Ở phần cấu tạo chất, ta đã thấy ứng với mỗi một trạng thái vi mô của hệ sẽ có một số rất lớn các trạng thái vi mô không thể phân biệt được ở quy mô vĩ mô. Thật vậy nếu như ở thời điểm  $t_1$ ,  $n$  phân tử có vận tốc là  $v$  thì ở thời điểm  $t_2$  chúng sẽ có vận tốc khác  $v$ , nhưng ở thời điểm  $t_2$  sẽ có  $n$  phân tử khác sẽ có vận tốc  $v$  do đó năng lượng của hệ sẽ không đổi dù rằng năng lượng của mỗi một phân tử thay đổi ở mỗi một thời điểm.

*Số trạng thái vi mô ứng với một trạng thái vĩ mô (kí hiệu là  $\Omega$ ) được gọi là xác suất nhiệt động của hệ*

Boltzmann đã chứng minh dương rằng :

$$S = k \ln \Omega \quad (3-1)$$

với  $k$  là hằng số Boltzmann

Từ (3-1) có thể coi *entropi* là độ đo mức độ hỗn loạn của hệ.

*Một hệ cô lập có khuynh hướng tự diễn biến đến trạng thái có xác suất nhiệt động lớn nhất nghĩa là trạng thái vi mô tương ứng với số trạng thái vi mô lớn nhất.*

## 4. NGUYÊN LÝ III CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC.

### 4.1. Phát biểu nguyên lý III.

Cấu trúc lí tưởng mà ta đã khảo sát ở phần cấu tạo chất chỉ có thể có đối với những tinh thể hoàn hảo ở không độ tuyệt đối. Khi đó ứng với một trạng thái vĩ mô chỉ có một trạng thái vi mô do đó theo hệ thức Boltzmann (3-1)

$$S = k \ln \Omega = 0 \quad \text{vì} \quad \Omega = 1$$

Xuất phát từ đó Nernst đưa ra nguyên lý III

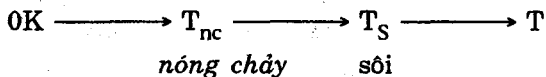
*Entropi của các chất nguyên chất dưới dạng tinh thể hoàn hảo ở không độ tuyệt đối bằng không.*

$$\begin{array}{l} S \longrightarrow 0 \\ T \rightarrow 0 \end{array}$$

### 4.2. Entropi tuyệt đối.

Nguyên lý III cho phép tính *entropi tuyệt đối* của các chất nguyên chất ở bất kì nhiệt độ nào.

Giả sử ta nâng 1 mol của chất nguyên chất ở dạng tinh thể hoàn hảo từ 0K lên nhiệt độ T dưới áp suất không đổi



Sự biến đổi entropi trong quá trình này sẽ là :

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^{T_{nc}} \frac{C_p(\text{rắn})}{T} dT + \frac{\Delta H_{nc}}{T_{nc}} + \int_{T_{nc}}^{T_S} \frac{C_p(\text{lỏng})}{T} dt + \frac{\Delta H_S}{T_S} + \int_{T_S}^T \frac{C_p(\text{hơi})}{T} dT$$

Ở 0K entropi của chất nguyên chất dưới dạng tinh thể hoàn hảo  $S_0 = 0$ , do đó :

$$S_T = \int_0^{T_{nc}} \frac{C_p(\text{rắn})}{T} dT + \frac{\Delta H_{nc}}{T_{nc}} + \int_{T_{nc}}^{T_S} \frac{C_p(\text{lỏng})}{T} dT + \frac{\Delta H_S}{T_S} + \int_{T_S}^T \frac{C_p(\text{hơi})}{T} dT$$

$S_T$  được gọi là *entropi tuyệt đối* của chất nguyên chất ở nhiệt độ T và dưới áp suất p.

Giá trị của entropi tuyệt đối cho trong các sổ tay hóa học và ở phụ lục 1 (cuối sách) là *entropi tuyệt đối của 1 mol chất nguyên chất ở 298K và dưới áp suất 101,325 kPa tính bằng  $J.K^{-1}.mol^{-1}$  và được kí hiệu là  $S_{298}^0$*

Qua các số liệu này ta thấy :

- *Entropi của các chất rắn trung bình nằm trong khoảng 41 đến  $62 J.K^{-1}.mol^{-1}$ .*

- *Entropi có giá trị càng nhỏ thì cấu trúc của tinh thể càng chặt.*

Thí dụ  $S_{298}^0$  (graphit) =  $5,69 J.K^{-1}.mol^{-1}$  lớn hơn  $S_{298}^0$  (kim cương) =  $2,44 J.K^{-1}.mol^{-1}$ , điều này nói lên rằng cấu trúc của kim cương chắc hơn cấu trúc của graphit.

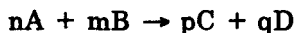
-  $S(\text{rắn}) < S(\text{lỏng}) < S(\text{hơi})$ .

- *Entropi của các chất lỏng và hơi nằm trong khoảng từ 62 đến  $376 J.K^{-1}.mol^{-1}$ .*



## 5. SỰ BIẾN ĐỔI ENTRÔPI TRONG CÁC PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Ta hãy tính sự biến đổi entropi của phản ứng



thực hiện ở áp suất không đổi.

Vì entropi là một hàm trạng thái và đại lượng dung độ nên

$$\Delta S_T = [pS_T(C) + qS_T(D)] - [nS_T(A) + mS_T(B)]$$

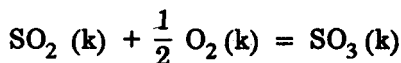
$$\Delta S_T = \sum S_T (\text{sản phẩm}) - \sum S_T (\text{tham gia}) \quad (5-1)$$

Nếu phản ứng thực hiện ở điều kiện chuẩn và 298K thì :

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum S_{298}^{\circ} (\text{sản phẩm}) - \sum S_{298}^{\circ} (\text{tham gia}) \quad (5-2)$$

Thí dụ :

Tính  $\Delta S_{298}^{\circ}$  của phản ứng :



cho biết :  $S_{298}^{\circ} (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$

$$O_2(k) \quad 205,03$$

$$SO_2(k) \quad 248,53$$

$$SO_3(k) \quad 256,23$$

Giải :

Ta có :

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^{\circ} &= S_{298}^{\circ} (SO_3 (k)) - [S_{298}^{\circ} (SO_2(k)) + \frac{1}{2} S_{298}^{\circ} (O_2(k))] \\ &= 256,23 - [248,53 + \frac{1}{2} \times 205,03] \\ &= -94,81 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \end{aligned}$$

## 6. THỂ NHIỆT ĐỘNG VÀ TIÊU CHUẨN TỰ DIỄN BIẾN VÀ GIỚI HẠN CỦA QUÁ TRÌNH

Ở mục 2 ta đã thấy sự biến đổi entropi cho phép xác định tiêu chuẩn tự diễn biến và giới hạn của các quá trình xảy ra trong các hệ cô lập. Trong hóa học ít gặp các hệ cô lập mà thường gặp những hệ không cô lập trong đó xảy ra các quá trình đẳng nhiệt, đẳng áp và đẳng tích. Trong trường hợp này có thể dùng tiêu chuẩn entropi để khảo sát các quá trình bằng cách gộp hệ với thể tích đủ lớn của môi trường để có thể coi như một hệ cô lập. Nhưng cũng có thể khảo sát các quá trình xảy ra trong các hệ này bằng cách tìm các tiêu chuẩn khác chỉ liên hệ duy nhất với hệ. Đó là các *hàm thế nhiệt động*.

### 6.1. Thế nhiệt động.

Trong cơ học, ta đã gặp khái niệm thế năng.

Giả sử có một vật có khối lượng là  $m$  nằm trong trọng trường và ở độ cao  $h_1$  so với mặt đất. Trạng thái 1 được xác định bởi giá trị  $h_1$  của thông số trạng thái  $h$  và thế năng  $E_1$  của vật sẽ là

$$E_1 = mgh_1 + k$$

Trong đó  $k$  là một hằng số và  $g$  là gia tốc trọng trường.

Ở độ cao  $h_2$ , thế năng của vật sẽ là

$$E_2 = mgh_2 + k$$

Khi chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2, vật đã thực hiện một công  $W$ .

$$W = E_2 - E_1 = mg(h_2 - h_1)$$

Công này, như đã biết, không phụ thuộc vào cách chuyển vật từ trạng thái 1 sang trạng thái 2. Như vậy thế năng là một hàm trạng thái, nó là một hàm thế.

Tương tự như vậy, người ta định nghĩa thế nhiệt động như sau :

*Thế nhiệt động là những hàm trạng thái của hệ mà một trong những tính chất của nó là độ giảm của nó trong những điều kiện xác định thì bằng công do hệ thực hiện trong quá trình thuận nghịch xảy ra trong các điều kiện đó.*

Theo định nghĩa này, nếu F là một hàm thế nhiệt động thì độ giảm của nó khi hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 một cách thuận nghịch sẽ bằng công cực đại hoặc công có ích cực đại. Còn trong các biến đổi bất thuận nghịch, độ giảm của nó luôn luôn nhỏ hơn công do hệ thực hiện.

$$\Delta F = F_2 - F_1 \leq W'_{\max} \quad (6-1)$$

dấu = ứng với quá trình thuận nghịch

dấu < ứng với quá trình bất thuận nghịch

Giả sử hệ trao đổi với môi trường ở nhiệt độ T một lượng nhiệt vô cùng nhỏ  $\delta Q$  và ngoài công giãn nở vô cùng nhỏ  $\delta W = -pdV$ , hệ còn thực hiện công hữu ích  $\delta W'$  (thí dụ công điện trong các pin), theo nguyên lí I ta có :

$$dU = \delta Q - pdV + \delta W'$$

Mặt khác theo nguyên lí II

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

Cần nhắc lại rằng dấu bằng thức ứng với biến đổi thuận nghịch và dấu bất bằng thức ứng với biến đổi bất thuận nghịch.

Phối hợp hai nguyên lí I và II ta có :

$$\boxed{dU \leq TdS - pdV + \delta W'} \quad (6-2)$$

Xuất phát từ (6-2) và định nghĩa về thế nhiệt động có thể tìm được các đại lượng là những hàm thế nhiệt động.

Đối với quá trình biến đổi thuận nghịch.

$$dU + pdV - TdS = \delta W'_{\max}$$

a) Nếu  $V = \text{const}$  và  $S = \text{const}$  thì :

$$(dU)_{V,S} = \delta W'_{\max} \quad (6-3a)$$

Đối với một biến đổi hữu hạn

$$\Delta U_{V,S} = W'_{\max} \quad (6-3b)$$

b) Nếu  $p = \text{const}$  và  $S = \text{const}$  thì :

$$d(U + pV)_{p,S} = \delta W'_{\max}$$

$$(dH)_{p,S} = \delta W'_{\max} \quad (6-4a)$$

Đối với một biến đổi hữu hạn

$$\Delta H_{p,S} = W'_{\max} \quad (6-4b)$$

c) Nếu  $p = \text{const}$  và  $T = \text{const}$  thì :

$$d(U + pV - TS)_{p,s} = \delta W'_{\text{max}}$$

$$d(H - TS)_{p,T} = \delta W'_{\text{max}}$$

Đặt

$$G = H - TS \quad (6-5)$$

ta có :

$$dG_{p,T} = \delta W'_{\text{max}} \quad (6-6a)$$

Đối với một biến đổi hữu hạn

$$\Delta G_{p,T} = W'_{\text{max}} \quad (6-6b)$$

d) Nếu  $V = \text{const}$  và  $T = \text{const}$  thì :

$$d(U - TS)_{V,T} = \delta W'_{\text{max}}$$

Đặt :

$$A = U - TS \quad (6-7)$$

ta có :

$$dA_{V,T} = \delta W'_{\text{max}} \quad (6-8a)$$

Đối với một biến đổi hữu hạn

$$\Delta A_{V,T} = W'_{\text{max}} \quad (6-8b)$$

Như vậy trong những điều kiện xác định, nội năng  $U$ , entanpi  $H$ , hàm  $G \equiv H - TS$  và hàm  $A \equiv U - TS$  là những hàm thế nhiệt động.

Trong hóa học, như trên đã nói, thường gặp các biến đổi đẳng nhiệt đẳng tích do đó các hàm nhiệt động  $G$  và  $A$  được sử dụng rộng rãi đặc biệt là hàm  $G$ .

Hàm  $G$  thường được gọi là *thế đẳng nhiệt đẳng áp* (gọi tắt là *thế đẳng áp*), *năng lượng Gibbs* (do Gibbs đưa ra lần đầu tiên), *entanpi tự do*.

Hàm  $A$  được gọi là *thế đẳng nhiệt đẳng tích* (gọi tắt là *thế đẳng tích*), *năng lượng Helmholtz*.

## 6.2. Thế nhiệt động và tiêu chuẩn tự diễn biến và giới hạn của quá trình.

Ta có :  $G = H - TS$

$$dG = dH - SdT - TdS \quad (6-9)$$

Nhưng :

$$dH - d(U + pV) = dU + pdV + Vdp \quad (6-10)$$

Thay (6-10) và (6-2) vào (6-9) ta được

$$dG \leq -SdT + Vdp + \delta W' \quad (6-11)$$

Nếu ngoài công dẫn nở, hệ không thực hiện một công hữu ích nào khác ( $\delta W' = 0$ ) thì :

$$dG \leq -SdT + Vdp \quad (6-12)$$

Bằng cách làm tương tự như trên ta được :

$$dA \leq -SdT - pdV \quad (6-13)$$

(6-12) và (6-13) là những phương trình cơ bản của nhiệt động học.

Từ hai phương trình này có thể tìm được tiêu chuẩn tự diễn biến và giới hạn của quá trình.

Ở điều kiện đẳng nhiệt và đẳng áp :

$$dG \leq 0 \quad (6-14)$$

Ở điều kiện đẳng nhiệt và đẳng tích :

$$dA \leq 0 \quad (6-15)$$

Trong những hệ ở nhiệt độ và áp suất không đổi, chỉ những quá trình nào kèm theo sự giảm năng lượng Gibbs mới có thể tự xảy ra và khi hàm  $G$  đạt giá trị cực tiểu

$$dG = 0$$

$$d^2G > 0$$

hệ sẽ đạt trạng thái cân bằng.

Trong những hệ ở nhiệt độ và thể tích không đổi, chỉ những quá trình nào kèm theo sự giảm năng lượng Helmholtz mới có thể tự xảy ra và khi hàm A đạt giá trị cực tiểu

$$dA = 0$$

$$d^2A > 0$$

hệ sẽ đạt trạng thái cân bằng.

## 7. SỰ BIẾN ĐỔI ENTANPI TỰ DO CỦA CÁC PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Entanpi tự do G là hàm trạng thái do đó sự biến đổi entanpi tự do của phản ứng sẽ bằng entanpi tự do của các sản phẩm trừ entanpi tự do của các chất tham gia.

Entanpi tự do là một hàm trạng thái nên giá trị của nó phụ thuộc vào trạng thái lí học của các chất, nhiệt độ và áp suất.

*Entanpi tự do chuẩn tạo thành của một chất ở nhiệt độ T là sự biến đổi entanpi tự do của phản ứng tạo thành 1 mol chất đó từ các đơn chất bền ở điều kiện chuẩn ( $p = 101,325 \text{ kPa}$ ) và nhiệt độ T, kí hiệu là  $\Delta G_{T,s}^{\circ}$ .*

Từ định nghĩa này suy ra entanpi tự do chuẩn tạo thành của các đơn chất bằng không.

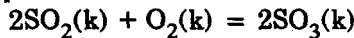
Trong các số tay cho  $\Delta G_{298,s}^{\circ}$ .

Phụ lục 1 (cuối sách) cho giá trị của  $\Delta G_{298,s}^{\circ}$  của một số chất tính bằng  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Từ các giá trị này có thể tính được sự biến đổi entanpi tự do chuẩn của các phản ứng ở 298K.

*Thí dụ :*

Tính sự biến đổi entanpi tự do chuẩn của phản ứng.



ở 298K.

Giải :

Từ bảng 1 ta tìm được :

$$\Delta G_{298,s}^{\circ} (\text{SO}_2(\text{k})) = -300,37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

$$\Delta G_{298,s}^{\circ} (\text{SO}_3(\text{k})) = -370,37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

Sự biến đổi entanpi tự do chuẩn của phản ứng ở 298K.

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 2 \Delta G_{298,s}^{\circ} (\text{SO}_3(\text{k})) - 2 \Delta G_{298,s}^{\circ} (\text{SO}_2(\text{k}))$$

$$(\Delta G_{298,s}^{\circ} (\text{O}_2(\text{k})) = 0)$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 2(-370,37) - 2(-300,37) \text{ kJ} = -140 \text{ kJ}.$$

## 8. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG TỚI ENTANPI TỰ DO.

Từ phương trình cơ bản của nhiệt động học (6-12) thấy rằng G là hàm của p và T.

### 8.1. Sự biến đổi của entanpi tự do theo nhiệt độ.

Từ (6-12)

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (8-1)$$

Vì  $S > 0$  nên khi nhiệt độ tăng thì entanpi tự do giảm (mạnh nhất đối với các chất khí sau đó đến lỏng và cuối cùng ít biến đổi nhất là chất rắn).

Thay (8-1) vào (6-5) ta được :

$$G = H + T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

hay :

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right)_p \quad (8-2)$$

Ta lại có :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S = \frac{G - H}{T} .$$

Hay

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T}$$

Nhưng :

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + G \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T}\right)\right] = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T}\right]$$

nên

$$\boxed{\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}} \quad (8-3)$$

hay :

$$\boxed{\left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}} \quad (8-4)$$

(8-2), (8-3) và (8-4) là những dạng khác nhau của *phương trình Gibbs-Helmholtz*. Tích phân (8-4) sẽ tìm được sự phụ thuộc của  $\Delta G_T$  vào nhiệt độ (bài tập 7, câu hỏi 13).

*Thí dụ :*

Tìm phương trình biểu thị sự phụ thuộc của  $\Delta G^\circ$  của phản ứng



vào nhiệt độ T ?

Cho biết :	$\text{H}_2(k)$	$\text{O}_2(k)$	$\text{H}_2\text{O}(h)$
$\Delta H_{298,s}^\circ$ (kJ . mol <sup>-1</sup> )			-241,83
$\Delta G_{198,s}^\circ$ (kJ . mol <sup>01</sup> )			-228,59
$C_p^\circ$ (JK <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup> )	28,84	29,36	33,58

Giải :

Phân li biến và tích phân phương trình Gibbs-Helmholtz (8-4) :



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

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

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= 2 \Delta H_{298,s}^0 (\text{H}_2\text{k}) + \Delta H_{298,s}^0 (\text{O}_2\text{k}) - 2 \Delta H_{298,s}^0 (\text{H}_2\text{Oh}) \\ &= -2\Delta H_{298,s}^0 (\text{H}_2\text{Oh}) \end{aligned}$$

$$= -2(-241,83)\text{kJ}$$

$$= 483,66\text{kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= 2C_p(\text{H}_2\text{k}) + C_p(\text{O}_2\text{k}) - 2C_p(\text{H}_2\text{O h}) \\ &= 2 \times 28,84 + 29,36 - 2 \times 33,58 \text{ J.K}^{-1} \\ &= 19,88 \text{ J.K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta H_T^0 = 483,660 + \int_{298}^T 19,88 dT$$

$$= 477735,76 + 19,88 T \text{ (J)}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -2\Delta G_{298,s}^0(\text{H}_2\text{Oh}) = -2(-228,59) = 457,18 \text{ kJ}$$

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta G_{298}^0}{298} - \int_{298}^T \frac{(477735,76 + 19,88T)dT}{T^2}$$

$$\Delta G_T^0 = 477735,76 + 44,28 T - 19,88 T \ln T \text{ (J)}$$

## 8.2. Sự phụ thuộc của entanpi tự do vào áp suất.

$$\text{Từ (6-12)} \quad \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (8-5)$$

Tách biến và tích phân phương trình này ta được :

$$\int_1^2 dG = G_T(p_2) - G_T(p_1) = \int_{P_1}^{P_2} V dp$$

Như đã biết, các chất rắn và lỏng khác với các chất khí là chịu nén rất kém, nghĩa là thể tích của chúng rất ít biến đổi khi áp suất thay đổi, do đó có thể coi  $V = \text{const}$ . Khi đó :

$$G_T(p_2) = G_T(p_1) + V(p_2 - p_1)$$

Số hạng  $V(p_2 - p_1)$  rất nhỏ so với  $G_T(p_1)$ , trừ tại miền áp suất cao (hàng vạn atm), do đó :

$$G_T(p_2) \neq G_T(p_1)$$

Nghĩa là ở miền áp suất không cao, có thể coi entanpi tự do của các chất rắn, lỏng không phụ thuộc vào áp suất.

Đối với các chất khí, thể tích của chúng rất nhạy đối với sự thay đổi của áp suất. Nếu khí là lí tưởng thì

$$V = \frac{RT}{p} \text{ (đối với 1 mol khí)}$$

và :

$$G_T(p_2) = G_T(p_1) + RT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p}$$

$$G_T(p_2) = G_T(p_1) + RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (8-6)$$

Thường ta quan tâm đến sự biến đổi của hàm  $G$  từ trạng thái chuẩn ( $G^\circ$ ) nghĩa là khi áp suất biến đổi từ  $p_1 = p^\circ = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101,325 \text{ kPa} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ . Khi đó (8-6) sẽ trở thành :

$$G_T(p_2) = G_T^\circ + RT \ln \frac{p_2}{p^\circ} \quad (8-7)$$

Để cho đơn giản, ta đặt  $\frac{p_2}{p^\circ} = p$

$$G_T = G_T^\circ + RT \ln p \quad (8-8)$$

Cần nhấn mạnh rằng trong (8-8)  $\frac{p_2}{p^\circ} = p$  là một hư số, nó cho biết áp suất  $p_2$  lớn hơn áp suất chuẩn bao nhiêu lần. Do

đó trong mọi phép tính có liên quan tới (8-8), nếu áp suất cho bằng atm, mmHg, N.m<sup>-2</sup>, kPa, để tính p cần chia cho 1 atm, 760mmHg, 1,01325.10<sup>5</sup> N.m<sup>-2</sup>, 101,325 kPa.

### 8.3. Sự biến đổi entanpi tự do khi thành phần của hệ thay đổi - Khái niệm thế hóa.

Ở các mục trước, ta chỉ nghiên cứu các hệ kín (hệ không trao đổi chất mà chỉ trao đổi năng lượng với môi trường) và những hệ không có sự biến đổi thành phần. Trong hóa học luôn luôn gặp những hệ hở và những hệ là nơi xảy ra các phản ứng hóa học hoặc chuyển chất từ trạng thái này sang trạng thái khác (chuyển pha xem chương IV). Khi đó thành phần của hệ sẽ thay đổi. Vì các hàm trạng thái U, H, S, G, A là những hàm trạng thái dung độ nên trong trường hợp này, chúng không những phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất mà còn phụ thuộc vào thành phần của hệ.

Giả sử trong hệ có n<sub>1</sub> mol chất A<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> mol chất A<sub>2</sub>, ..., n<sub>i</sub> mol chất A<sub>i</sub>.

Khi đó G = G(p, T, n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, ..., n<sub>i</sub>)

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,p;n_j \neq n_i} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p;n_j \neq n_i} dn_i \quad (8-9)$$

Chỉ số N chỉ thành phần của tất cả các chất không đổi. So sánh (8-9) với (6-11) thấy rằng :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = V \quad (8-10)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -S \quad (8-11)$$

và 
$$\sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p;n_j \neq n_i} dn_i = \delta w' \quad (8-12)$$

Đặt 
$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p;n_j \neq n_i} = \bar{G}_i = \mu_i \quad (8-13)$$

Ta có :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (8-14)$$

(8-14) là phương trình cơ bản và tổng quát của nhiệt động hóa học.

$\mu_i$  được gọi là thế hóa của chất i, ý nghĩa vật lý của nó có thể thấy được từ (8-12) và (8-13).

Thế hóa của một chất là thế đẳng áp mol riêng phần của chất đó trong hỗn hợp ( $G_i$ ), nó là độ tăng khả năng sinh công hữu ích (tính cho 1 mol) của hệ khi thêm một lượng vô cùng nhỏ chất đó vào hệ ở nhiệt độ, áp suất và số mol của tất cả các chất khác không đổi. Thế hóa là một đại lượng cường độ.

Trong trường hợp, hệ chỉ gồm có một chất thì thế hóa chính bằng thế đẳng áp mol ( $G$  tính cho 1 mol) của nó và được kí hiệu là  $G_m$ . Do đó các phương trình biểu thị ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất lên thế hóa của các khí lí tưởng có dạng giống như (8-3) và (8-8) nghĩa là

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\mu}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = - \frac{H}{T^2} \quad (8-15)$$

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln p \quad (8-16)$$

Thế hóa của chất i trong hỗn hợp, áp suất tổng cộng P

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i \\ &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln N_i P = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P + RT \ln N_i \\ \mu_i &= \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln N_i \end{aligned} \quad (8-17)$$

$$\text{Với } N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad p_i = N_i P \text{ (theo định luật Dalton)}$$

$$\mu_i^\circ(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P$$

Từ (8-14) thấy rằng ở nhiệt độ và áp suất không đổi, tiêu chuẩn tự diễn biến và giới hạn của quá trình hóa học và chuyển pha

$$\sum \mu_i dn_i \leq 0$$

(8-18)

Điều đó có nghĩa rằng *tiêu chuẩn tự diễn biến của các quá trình hóa học và chuyển pha là tổng thế hóa của các sản phẩm phải nhỏ hơn tổng thế hóa của các chất ban đầu và khi hai tổng này bằng nhau thì hệ sẽ đạt tới cân bằng.*

Vậy khái niệm thế hóa (do Gibbs đưa vào, nhiệt động hóa học lần đầu tiên) có một ý nghĩa đặc biệt, nó xác định chiều và giới hạn tự diễn biến của các quá trình hóa học và chuyển pha, do đó được sử dụng rộng rãi trong giáo trình này.

### 9. MỐI LIÊN HỆ GIỮA CẤU TẠO VÀ CHIỀU CỦA PHẢN ỨNG

Ở áp suất và nhiệt độ không đổi một phản ứng sẽ tự diễn biến khi :

$$\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Dấu của  $\Delta G$  do dấu và độ lớn của  $\Delta H$  và  $\Delta S$  quyết định. Bảng sau cho thấy sự phụ thuộc này và các kết luận về khả năng tự diễn biến và điều kiện của phản ứng.

	Dấu			Kết luận
	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	
1	-	+	-	Tự xảy ra
2	+	-	+	Không tự xảy ra
3	-	-	?	Tự xảy ra ở T thấp
4	+	+	?	Tự xảy ra ở T cao

Giữa  $\Delta H$  và  $\Delta S$  của phản ứng và cấu tạo như đã biết có sự liên hệ

$$\Delta H = \text{độ bền của các liên kết cuối} - \text{độ bền của các liên kết đầu}$$

$$\Delta S = \text{độ hỗn loạn cuối} - \text{độ hỗn loạn đầu.}$$

Do đó nếu biết được độ bền của liên kết và độ hỗn loạn (rất dễ nhận ra) của các chất tham gia và tạo thành có thể dự đoán được chiều của phản ứng (câu hỏi 18)

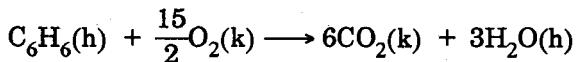
## CÂU HỎI ÔN TẬP

1. Hãy phát biểu nguyên lí II của nhiệt động học ? Trong hệ cô lập, khi nào một quá trình có thể tự diễn biến và khi nào đạt cân bằng ?
2. Nguyên lí II có thể phát biểu theo nhiều cách khác nhau, hãy chứng minh các cách phát biểu sau là tương đương
  - Nhiệt tự truyền từ vật nóng sang vật lạnh.
  - Khí tự giãn nở từ áp suất cao sang áp suất thấp.
  - Cách phát biểu bằng cách đưa ra khái niệm entropi.
3. Ý nghĩa thống kê của nguyên lí II ?
4. Phát biểu nguyên lí III ? Dựa vào đâu Nernst đưa ra nguyên lí III ?
5. Hãy dựa vào nguyên lí III thiết lập công thức tính entropi tuyệt đối của các chất nguyên chất ? Thế nào là entropi tuyệt đối chuẩn ? Đơn vị tính của entropi tuyệt đối chuẩn ? Qua bảng giá trị của entropi tuyệt đối chuẩn rút ra nhận xét gì ? Giải thích ?
6. Hãy thiết lập công thức tính sự biến đổi entropi của phản ứng
$$nA + mB \rightarrow pC + qD$$
Dựa vào tính chất nào của entropi mà có thể thiết lập được công thức đó ?
7. Hãy thiết lập công thức tính sự biến đổi entropi chuẩn của phản ứng ở nhiệt độ T bất kì khi cho  $S_{298}^0$   $C_p$  của các chất ?
8. Theo nguyên lí II, có thể dùng tiêu chuẩn entropi để xác định chiều tự diễn biến và giới hạn của quá trình, vậy tại sao lại còn phải đưa hàm thế vào ? Trong nhiệt động học, những hàm nhiệt động nào trong những điều kiện nào là những hàm thế ? Các hàm thế nhiệt động hay được dùng nhất trong hóa học ? Tại sao ?

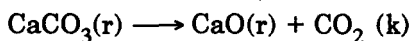
9. Từ biểu thức của năng lượng Gibbs và năng lượng Helmholtz hãy tìm tiêu chuẩn tự diễn biến và giới hạn của quá trình ?
10. Từ biểu thức của sự biến đổi entanpi tự do hãy cho biết ở những điều kiện nào một phản ứng hóa học có thể tự xảy ra ? Cho thí dụ minh họa ?
11. Thế nào là sự biến đổi entanpi tự do tạo thành, sự biến đổi entanpi tự do tạo thành chuẩn của một chất ? Cho thí dụ ? Hãy thiết lập công thức tính sự biến đổi entanpi tự do chuẩn của một phản ứng hóa học từ sự biến đổi entanpi tự do tạo thành chuẩn của các chất ? Dựa vào những tính chất nào của hàm G mà thiết lập được công thức đó ?
12. Khi nhiệt độ tăng thì G tăng hay giảm ? Tại sao ? Ở trạng thái tập hợp nào của vật chất, G nhạy nhất đối với nhiệt độ ? Tại sao ?  
Hãy cho biết dáng điệu và vị trí tương đối của các đường cong biểu thị sự phụ thuộc của G vào T đối với một chất nguyên chất trong khoảng nhiệt độ ở đó chất nguyên chất có thể tồn tại ở cả 3 trạng thái rắn, lỏng, hơi ?
13. Hãy thiết lập phương trình Gibbs - Helmholtz ? Cho  $\Delta H_{298,s}^{\circ}$  và  $C_p$  của các chất, hãy tìm phương trình biểu thị sự phụ thuộc của  $\Delta G^{\circ}$  của phản ứng vào nhiệt độ T ?
14. Khi p thay đổi thì G biến đổi như thế nào ? Ảnh hưởng của p lên G của chất nguyên chất ở trạng thái rắn, lỏng, hơi ?
15. Thế nào là entanpi tự do chuẩn của khí lí tưởng ? Trong hệ thức  $G_T = G_T^{\circ} + RT \ln p$ , đại lượng dưới dấu logarit có đơn vị không ? Tại sao ? Nếu p có đơn vị thì sẽ xảy ra vấn đề gì trong khoa học ?
16. Trong hệ hở và hệ ở đó xảy ra sự biến đổi thành phần, thì ngoài p và T ra, G còn phụ thuộc vào yếu tố nào ? Tại sao ? Định nghĩa và ý nghĩa vật lí của thế hóa ?
17. Phương trình cơ bản và tổng quát của nhiệt động hóa học ? Ở T và p không đổi, yếu tố nào là động lực phát tiến, sinh công hữu ích của phản ứng hóa học ? Khi nào hệ đạt tới cân bằng ?

18. Giữa cấu tạo và chiều của phản ứng liên hệ với nhau như thế nào ? Cho ví dụ ?

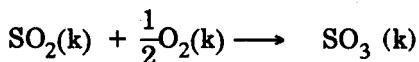
Các phản ứng sau sẽ xảy ra ở điều kiện nào ? Tại sao ?



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -3003,62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{298}^{\circ} = 178,21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -99,12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

19\*. Dựa vào hệ thức  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , một số người thường giải thích rằng một hệ sẽ tự diễn biến tới trạng thái có entanpi thấp hơn và entrôpi cao hơn. Từ đó suy ra phản ứng hóa học sẽ tự diễn biến theo chiều làm tăng độ bền của liên kết và tăng độ hỗn loạn của hệ. Cách giải thích như vậy đúng hay sai ? Nếu sai thì sai ở chỗ nào ?

### BÀI TẬP

1. Tính sự biến đổi entrôpi của quá trình dẫn nở khi agon ban đầu ở  $25^{\circ}\text{C}$  và áp suất  $p = 1 \text{ atm}$  đựng trong bình  $500 \text{ cm}^3$  tới thể tích  $1000 \text{ cm}^3$  và nhiệt độ  $100^{\circ}\text{C}$  ? Cho biết nhiệt dung mol đẳng tích của agon bằng  $12,48 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\text{Đ.S} : +0,171 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

2. a) Tính sự biến đổi entrôpi của quá trình trộn lẫn  $n_1$  mol khí A với  $n_2$  mol khí B ? Cho biết lúc ban đầu nhiệt độ và áp suất của hai khí là như nhau và chúng là các khí lí tưởng

b) Áp dụng cụ thể : A =  $\text{H}_2$       $n_1 = 1 \text{ mol}$

B =  $\text{N}_2$       $n_2 = 1 \text{ mol}$

c) Giống như câu hỏi a) nhưng A và B là cùng một khí.



$$\begin{aligned} \text{Đ.S : a) } & -R(n_1 \ln N_A + n_2 \ln N_B) \\ & \text{b) } + 11,52 \text{ J.K}^{-1} \\ & \text{c) } 0 \end{aligned}$$

3. Tính sự biến thiên của entanpi tự do của quá trình dẫn nở đẳng nhiệt ( $t^\circ\text{C} = 25^\circ\text{C}$ ) của 2 mol khí lí tưởng từ áp suất 1 atm xuống 0,1 atm ?

$$\text{Đ.S : } -11.409,64 \text{ J}$$

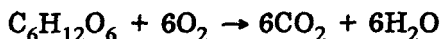
4. Tính biến thiên entanpi tự do của quá trình trộn lẫn  $n_1$  mol khí A với  $n_2$  mol khí B ? Cho biết nhiệt độ và áp suất của hai khí lúc ban đầu là như nhau và các khí là lí tưởng.

$$\text{Đ.S : } RT(n_1 \ln N_A + n_2 \ln N_B)$$

5. Tính biến thiên của entanpi tự do của quá trình đông đặc của 1 mol nước lỏng ở  $-10^\circ\text{C}$  ? Cho biết ở  $-10^\circ\text{C}$  áp suất của hơi nước bão hòa là 2,149 mmHg và của nước đá là 1,950 mmHg.

$$\text{Đ.S : } -212,48 \text{ J.mol}^{-1}$$

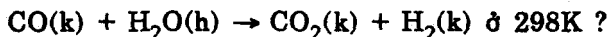
6. Sự oxi hóa glucôza thành ...  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$  theo phản ứng



Phép đo nhiệt lượng kế thu được  $\Delta U = -2810 \text{ kJ.mol}^{-1}$  và  $\Delta S = 182,4 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Phần nào của năng lượng này có thể khai thác dưới dạng nhiệt và phần nào dưới dạng công ?

$$\begin{aligned} \text{Đ.S : } Q_v &= \Delta U = -2810 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ W &= \Delta A = -2864 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

7. a) Tính  $\Delta H^\circ$  và  $\Delta G^\circ$  của phản ứng



- b) Tìm phương trình biểu thị sự phụ thuộc của  $\Delta H_T^\circ$  và  $\Delta G_T^\circ$  của phản ứng trên vào nhiệt độ ?

Giá trị của  $\Delta H_{298,s}^\circ$ ,  $\Delta G_{298,s}^\circ$  và  $C_p^\circ$  của các chất lấy từ bảng 1 (cuối sách)

$$\begin{aligned} \text{Đ.S : a) } \Delta H_{298}^\circ &= -41,16 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta G_{298}^\circ &= -28,52 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } \Delta H_T^\circ &= -42.128,5 + 3,25 T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)} \\ \Delta G_T^\circ &= -42128,5 + 64,18T - 3,25 T \ln T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

## CHƯƠNG III

# CÂN BẰNG HÓA HỌC

Ở chương trước ta đã thấy xuất phát từ nguyên lí II của nhiệt động học tìm được tiêu chuẩn tự diễn biến và giới hạn của các quá trình. Trong chương này ta sẽ áp dụng các tiêu chuẩn trên để tìm giới hạn tự diễn biến của các phản ứng hóa học và từ đó tính được nồng độ của các chất ở lúc cân bằng. Và cũng từ nguyên lí II, ta tìm ra các định luật về ảnh hưởng của các yếu tố lên sự chuyển dịch cân bằng. Khi đã nắm được các quy luật này, ta có thể tìm được những điều kiện để điều khiển các phản ứng hóa học sao cho đạt được hiệu quả cao nhất.

### 1. SỰ BIẾN ĐỔI ENTANPI TỰ DO TRONG QUÁ TRÌNH PHẢN ỨNG

Biết rằng mọi phản ứng đều đi tới trạng thái cân bằng, ở đó tồn tại đồng thời chất tham gia và sản phẩm của phản ứng nhưng với tỉ lệ khác nhau.

Nếu lượng sản phẩm vượt xa lượng chất tham gia thì phản ứng đó được coi là *phản ứng một chiều*. Trong trường hợp lượng sản phẩm và lượng chất tham gia không khác nhau nhiều thì phản ứng được gọi là *phản ứng hai chiều*.

Vì trong quá trình phản ứng, thành phần của hệ thay đổi nên entanpi tự do của hệ sẽ thay đổi: giảm dần cho tới khi đạt giá trị cực tiểu.

Xét phản ứng đơn giản nhất loại



Phản ứng đồng phân hóa của nhiều hợp chất hữu cơ thuộc loại này.

Giả sử một lượng vô cùng nhỏ  $d\xi$  của A biến thành B. Khi đó entanpi tự do của hệ sẽ biến đổi một đại lượng vô cùng nhỏ là  $dG$ . Nếu phản ứng thực hiện ở nhiệt độ và áp suất không đổi thì :

$$dG = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi$$

hay

$$dG = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

Hệ thức trên cho thấy khi một lượng vô cùng nhỏ chất tham gia biến thành sản phẩm thì hàm  $G$  sẽ biến đổi như thế nào.

Tốc độ biến thiên của hàm  $G$  sẽ được xác định bằng :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \mu_B - \mu_A$$

Trong quá trình phản ứng, thành phần, thế hóa của A và B thay đổi do đó độ dốc của đường cong biểu thị sự phụ thuộc của  $G$  vào thành phần của hệ ( $\xi$ ) (đại lượng  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ ) sẽ thay đổi.

Nếu ở lúc nào đó  $\mu_A > \mu_B$  thì

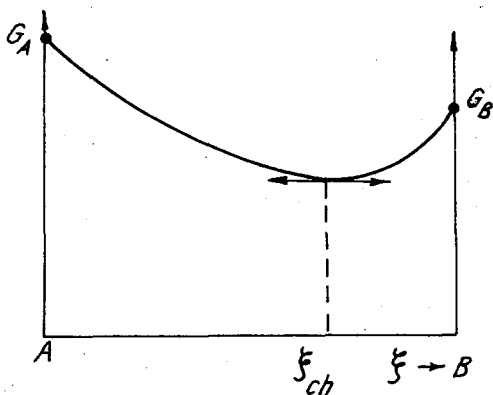
$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0$$

và đường cong  $G - \xi$  đi xuống và phản ứng tiến hành theo chiều từ A sang B.

Trong quá trình phản ứng, thành phần của A và thế hóa của A giảm dần còn của B tăng dần, do đó độ dốc của đường cong  $G - \xi$  sẽ tăng dần nghĩa là đường cong  $G - \xi$  sẽ quay bề lồi xuống dưới.

Khi  $\mu_A = \mu_B$  thì  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0$  nghĩa là hàm  $G$  đạt cực tiểu và phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng hóa học.

Hình 3 cho biết dáng điệu của đường cong  $G - \xi$

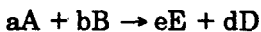


Hình 3. Sự biến đổi entanpi tự do của hệ trong quá trình phản ứng.

## 2. PHƯƠNG TRÌNH ĐẲNG NHIỆT VAN'T HOFF CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC - HẰNG SỐ CÂN BẰNG

### 2.1. Phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff - Hằng số cân bằng.

Xét phản ứng giữa các khí lí tưởng



thực hiện ở nhiệt độ và áp suất không đổi.

Gọi  $p_A$ ,  $p_B$ ,  $p_E$  và  $p_D$  lần lượt là áp suất riêng phần của A, B, E và D ở nhiệt độ T.

Sự biến đổi entanpi tự do của phản ứng trên sẽ là :

$$\Delta G_T = (e\mu_E + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) \quad (2-1)$$

Nhưng :  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$  nên :

$$\Delta G_T = [(e\mu_E^0 + d\mu_D^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0)] + RT \ln \frac{p_E^e p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

Số hạng thứ nhất chính là  $\Delta G_T^0$  của phản ứng

$$\Delta G_T^0 = (e\mu_E^0 + d\mu_D^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0) \quad (2-2)$$

Vậy ta có :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P_E^e P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad (2-3)$$

Khi phản ứng đạt tới cân bằng thì  $\Delta G_T = 0$ , do đó :

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \left( \frac{P_E^e P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)_{cb} \quad (2-4)$$

Chỉ số cb chỉ áp suất (chính xác hơn là tỉ số  $\frac{P_2}{P_0}$ ) riêng phần của các chất ở lúc cân bằng.

Vì đối với một chất,  $\mu_i^0(T)$  chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ nên đối với một phản ứng đã cho  $\Delta G_T^0 = \text{const}$  ở mỗi một nhiệt độ xác định. Từ đó suy ra đối với một phản ứng đã cho, ở  $T = \text{const}$

ti số 
$$\left( \frac{P_E^e P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)_{cb} = K_p = \text{const} \quad (2-5)$$

$K_p$  được gọi là hằng số cân bằng, đối với một phản ứng đã cho, nó chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.  $K_p$  càng lớn thì phản ứng tiến hành theo chiều thuận càng mạnh và ngược lại.

(2-5) được gọi là phương trình hằng số cân bằng.

So sánh (2-5) và (2-4) ta được :

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (2-6)$$

Thay (2-6) vào (2-3) :

$$\Delta G_T = -RT \left( \ln K_p - \ln \frac{P_E^e P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right) \quad (2-7)$$

(2-6) và (2-7) là phương trình đẳng nhiệt Vant't Hoff.

Ngoài hằng số cân bằng  $K_p$  ra trong thực tế còn sử dụng các hằng số cân bằng  $K_c$ ,  $K_N$ ,  $K_n$ . Để tìm mối liên hệ của các hằng số cân bằng này với hằng số cân bằng  $K_p$  trước hết ta cần tìm mối liên hệ giữa áp suất riêng phần của mỗi một khí trong hỗn hợp khí với nồng độ  $\text{mol.l}^{-1}$  và nồng độ phần mol.

Nồng độ phần mol của chất  $i$  theo định nghĩa :

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \text{ với } \sum n_i \text{ tổng số mol của các khí trong hệ.}$$

Theo định luật Dalton :

$$p_i = N_i P \quad (a)$$

với  $P$  là áp suất chung của hỗn hợp khí.

Gọi  $V$  là thể tích của hệ, ta có :

$$p_i V = n_i RT$$

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT \quad (b)$$

$C_i$  : số mol chất  $i$  có trong một đơn vị thể tích. Nếu  $V$  tính bằng lít thì  $C_i$  được gọi là nồng độ  $\text{mol.l}^{-1}$  của khí  $i$ .

Thay  $p_i$  từ (b) vào (2-5)

$$K_p = \left( \frac{C_E^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_{cb} \cdot (RT)^{[(c+d)-(a+b)]}$$

Đặt  $K_c = \left( \frac{C_E^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_{cb}$  và  $\Delta n = (c + d) - (a + b)$

Ta được :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (2-8)$$

Với  $R = 0,082$

Thay  $p_i$  từ (a) vào (2-5) và bằng cách làm tương tự ta được :

$$K_p = K_N \cdot P^{\Delta n} \quad (2-9)$$

Với  $K_N = \left( \frac{N_E^e N_D^d}{N_A^a N_B^b} \right)_{cb}$  và P áp suất tổng cộng của hỗn hợp

lúc cân bằng.

Thay  $p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P$  vào (2-5) ta được :

$$K_p = K_n \left( \frac{P}{\sum n_i} \right)_{cb}^{\Delta n} \quad (2-10)$$

Với  $K_n = \left( \frac{n_E^e n_D^d}{n_A^a n_B^b} \right)_{cb}$  và P là áp suất tổng cộng của hỗn hợp

lúc cân bằng.

Hằng số cân bằng  $K_c$  phụ thuộc vào bản chất của các chất tham gia và vào nhiệt độ. Đối với một phản ứng cho sẵn nó chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Hằng số cân bằng  $K_N$ ,  $K_n$  ngoài sự phụ thuộc vào bản chất của các chất tham gia và nhiệt độ còn phụ thuộc vào áp suất chung của hỗn hợp lúc cân bằng. Riêng hằng số cân bằng  $K_n$  còn phụ thuộc vào cả thành phần ban đầu<sup>1</sup>.

Khi tổng số phần tử khí của hai vế bằng nhau ( $\Delta n = 0$ ) thì  $K_p = K_c = K_N = K_n$ . Trong trường hợp này đối với một phản ứng đã cho, các hằng số cân bằng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Từ phương trình hằng số cân bằng ta rút ra kết luận ở nhiệt độ không đổi khi phản ứng đạt tới cân bằng, áp suất riêng phần và do đó nồng độ các chất không thay đổi. Kết luận này hoàn toàn dựa trên cơ sở của nhiệt động hóa học chứng tỏ rằng vị trí của cân bằng phụ thuộc vào các đại lượng nhiệt động học (thế hóa), chứ không phụ thuộc vào cơ chế và động học của quá trình.

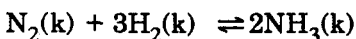
(1) Trong  $\sum n_i$  ngoài số mol của các chất tham gia phản ứng, còn có thể có số mol của các chất không tham gia vào phản ứng.

*Ghi chú :*

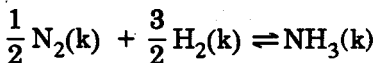
- Khi thiết lập phương trình hằng số cân bằng người ta quy ước áp suất riêng phần (nồng độ) của các chất viết ở vế phải của phương trình hóa học (các sản phẩm) đặt ở tử số, còn của các chất tham gia đặt ở mẫu số.

- Vì các số mũ trong biểu thức của phương trình hằng số cân bằng ứng với các hệ số tỉ lượng trong chương trình hóa học của phản ứng nên để sử dụng đúng giá trị của hằng số cân bằng, cần phải biết phản ứng được viết dưới dạng nào trong các cách có thể.

Thí dụ phản ứng giữa  $N_2(k)$  và  $H_2(k)$  có thể viết theo hai cách. Mỗi cách ứng với một giá trị của hằng số cân bằng  $K_p$ .



$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = 1,64 \cdot 10^{-4} \text{ ở } t^\circ = 400^\circ C$$



$$K'_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{1/2} P_{H_2}^{3/2}} = 1,28 \cdot 10^{-2} \text{ ở } t^\circ = 400^\circ C.$$

- Hằng số cân bằng không có đơn vị.

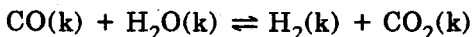
## 2.2. Một số phương pháp xác định hằng số cân bằng

2.2. a) *Xác định hằng số cân bằng theo nồng độ các chất ở lúc cân bằng.*

Nếu biết nồng độ ban đầu của các chất tham gia thì chỉ cần xác định nồng độ của một trong các chất tham gia hoặc tạo thành ở lúc cân bằng là đủ để tính được nồng độ của các chất còn lại ở lúc cân bằng bằng cách dựa vào phương trình phản ứng.

*Thí dụ :*

Tính hằng số cân bằng của phản ứng





ở 850°C ? Cho biết nồng độ ban đầu của các chất như sau :

$$(\text{CO}) = 1 \text{ mol.l}^{-1} ; (\text{H}_2) = 3 \text{ mol.l}^{-1}$$

và khi cân bằng được thiết lập nồng độ của  $\text{CO}_2$  bằng 0,75 mol.l<sup>-1</sup>.

Giải :

Vì tổng số phần tử khí của hai vế bằng nhau nên  $K_p = K_c = K_N = K_n$ .

Ta có :

$$K_c = \left[ \frac{(\text{H}_2)(\text{CO}_2)}{(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})} \right]_{\text{cb}}$$

Theo đầu bài nồng độ ban đầu của  $\text{H}_2$  và  $\text{CO}_2$  bằng 0. Ở lúc cân bằng  $(\text{CO}_2) = 0,75 \text{ mol.l}^{-1}$  do đó theo phương trình phản ứng trên thì nồng độ lúc cân bằng của các chất như sau :

$$(\text{CO}_2) = (\text{H}_2) = 0,75 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$(\text{CO}) = 1 - 0,75 = 0,25 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$(\text{H}_2\text{O}) = 3 - 0,75 = 2,25 \text{ mol.l}^{-1}$$

Vậy hằng số cân bằng của phản ứng trên ở 850°C là :

$$K_p = K_c = \frac{0,75 \times 0,75}{0,25 \times 2,25} = 1$$

2.2. b) *Xác định hằng số cân bằng dựa vào các dữ kiện nhiệt động hóa học.*

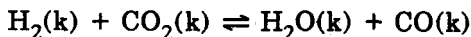
Từ (2-6) rút ra :

$$K_p = \exp \left[ - \frac{\Delta G_T^0}{RT} \right] \quad (2-11)$$

Dựa vào các dữ kiện nhiệt động hóa học (cho trong các sổ tay hóa học và phụ lục 1 ở cuối sách) ta tính được  $\Delta G_T^0$  của phản ứng và từ đó tính được  $K_p$ . Phương pháp này đòi hỏi phải có các dữ kiện nhiệt động hóa học chính xác cao vì giá trị của  $\Delta G_T^0$  chỉ sai đi một lượng nhỏ, việc xác định  $K_p$  sẽ mắc một sai số lớn.

*Thí dụ :*

Tính hằng số cân bằng của phản ứng :



ở 298K ? Cho biết :

	$\Delta H_{298,s}^{\circ}$ (kJ . mol <sup>-1</sup> )	$S_{298}^{\circ}$ (JK <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> (k)		130,59
CO <sub>2</sub> (k)	-393,51	214,64
CO(k)	-110,52	197,91
H <sub>2</sub> O(k)	-241,83	188,72

Giải :

Ta có :

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

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= [\Delta H_{298,s}^{\circ} (\text{CO(k)}) + \Delta H_{298,s}^{\circ} (\text{H}_2(\text{K}))] - \\ &\quad - [\Delta H_{298}^{\circ} (\text{CO}_2(\text{k})) + \Delta H_{298,s}^{\circ} (\text{H}_2(\text{k}))] \\ &= (-110,52 - 241,83) - (-393,51 + 0) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 41,16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^{\circ} &= [S_{298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O h}) + S_{298}^{\circ} (\text{COk})] - [S_{298}^{\circ} (\text{H}_2\text{k}) + S_{298}^{\circ} (\text{CO}_2(\text{k}))] \\ &= (188,72 + 197,91) - (130,59 + 213,64) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 42,4 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^{\circ} &= 41160 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 42,4 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 2824,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

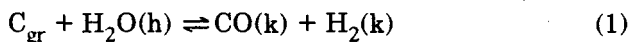
$$\begin{aligned} K_p &= \exp \left( -\frac{\Delta G_T^{\circ}}{RT} \right) \\ &= \exp \left[ -\left( \frac{28524,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} \right) \right] \end{aligned}$$

$$K_p = 9,997 \cdot 10^{-6}$$

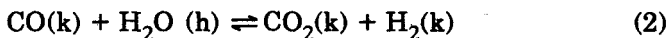
2.2. c) Xác định hằng số cân bằng của phản ứng theo hằng số cân bằng của các phản ứng đã biết (phương pháp gián tiếp).

Thí dụ :

Tính hằng số cân bằng của phản ứng :



Cho biết :



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



$$\Delta G_T^0 (3) = -RT \ln K_p \quad (3)$$

*Giải :*

Cộng (2) với (3) ta được (1) do đó :

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 (1) &= -RT \ln K_p (1) \\ &= \Delta G_T^0 (2) + \Delta G_T^0 (3) \\ &= -RT \ln K_p (2) - RT \ln K_p (3) \end{aligned}$$

$$\text{và } K_p(1) = K_p(2) \cdot K_p(3)$$

$K_p(2)$  và  $K_p(3)$  đã cho, do đó tính được  $K_p(1)$ .

### 2.3.\* Hằng số cân bằng của phản ứng giữa các khí thực - Khái niệm hoạt áp.

2.3a. *Khái niệm hoạt áp.* Ở áp suất cao, khoảng cách giữa các phân tử khí là nhỏ, lực tác dụng tương hỗ giữa chúng không thể bỏ qua được. Trong trường hợp này, khí không tuân theo phương trình khí lí tưởng và thể tích của khí là hàm phức tạp của áp suất, do đó việc tích phân phương trình  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$  trở nên rất phức tạp.

Đối với khí thực, để giữ cho các biểu thức của hàm G và thể tích có dạng đơn giản giống như khí lí tưởng, năm 1901 Lewis (G.N. Lewis) đưa vào khái niệm hoạt áp, kí hiệu là  $f$ . Theo định nghĩa

$$f = \gamma p \quad (2-12)$$

Trong đó  $\gamma$  là hệ số được gọi là hệ số hoạt độ. Nó là độ đo độ lệch của khí khỏi tính chất lí tưởng. Khi  $p \rightarrow 0$  thì  $f \rightarrow p$  và  $\gamma \rightarrow 1$ . Hoạt áp  $f$  có thứ nguyên của áp suất.

Với khái niệm này, trong tất cả các biểu thức của G và thế hóa  $\mu$  của các khí thực phải thay áp suất bằng hoạt áp, thí dụ :

$$G_T = G_T^o + RT \ln \frac{f_2}{f^o}$$

hay :

$$\boxed{G_T = G_T^o + RT \ln f} \quad (2-13) \text{ với } f = \frac{f_2}{f^o}$$

Ở đây người ta cũng thừa nhận trạng thái chuẩn của khí thực là trạng thái của khí với áp suất bằng 1 atm ở đó khí thực xử sự như một khí lí tưởng ( $\gamma = 1$ ) nghĩa là  $f^o = p^o = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ .

$$\text{Tỉ số : } \frac{f_2}{f^o} = f = \gamma \frac{P_2}{p^o} = \gamma p = a .$$

được gọi là hoạt độ của khí. Nó là một đại lượng không có đơn vị, về giá trị nó chính bằng f.

$$\boxed{G_T = G_T^o + RT \ln a} \quad (2-14)$$

Đối với thế hóa ta cũng được các biểu thức tương tự.

*2.3b. Phương trình hằng số cân bằng của phản ứng giữa các khí thực.*

Bằng cách làm tương tự như đối với khí lí tưởng, chỉ khác thay

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln f_i$$

Ta được :

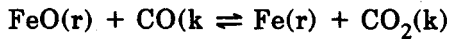
$$K_f = \frac{f_E^{\nu_E} f_D^{\nu_D}}{f_A^{\nu_A} f_B^{\nu_B}} = \text{const ở } T = \text{const}$$

Thực nghiệm cho thấy các khí thực, đặc biệt các khí khó chịu nén ngay ở áp suất 50 atm vẫn gần với khí lí tưởng, do đó ở miền áp suất không cao với mức độ không cần chính xác lắm

trong các tính toán về cân bằng ta có thể dùng áp suất thay cho hoạt áp.

#### 2.4. Hằng số cân bằng của phản ứng có chất rắn tham gia.

Xét phản ứng



Ở nhiệt độ và áp suất không đổi, điều kiện cân bằng của phản ứng trên là :

$$\Delta G_T = (\mu_{\text{Fe}} + \mu_{\text{CO}_2}) - (\mu_{\text{FeO}} + \mu_{\text{CO}}) = 0$$

Nếu các chất rắn không tạo dung dịch rắn với nhau và với các khí thì thế hóa của chúng mình bằng thế hóa của chất nguyên chất ở trạng thái chuẩn\*.

$$\mu_{\text{Fe}} = \mu_{\text{Fe}}^{\circ}$$

$$\mu_{\text{FeO}} = \mu_{\text{FeO}}^{\circ}$$

Thay thế hóa của các chất bằng các biểu thức của chúng vào phương trình trên ta được :

$$\Delta G_T = \underbrace{(\mu_{\text{Fe}}^{\circ} + \mu_{\text{CO}_2}^{\circ}) + (\mu_{\text{FeO}}^{\circ} + \mu_{\text{CO}}^{\circ})}_{\Delta G_T^{\circ}} + RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

Khi cân bằng được thiết lập

$$\Delta G_T = \Delta G_T^{\circ} + RT \ln \left( \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right)_{\text{cb}} = 0$$

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

Với

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

---

\*  $\mu_{\text{Fe}} = \mu_{\text{Fe}}^{\circ}(T, p) + RT \ln N_{\text{Fe}}$

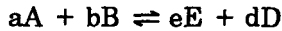
Nếu sắt là nguyên chất ( $N_{\text{Fe}} = 1$ ) thì  $\mu_{\text{Fe}} = \mu_{\text{Fe}}^{\circ}$

Vậy trong trường hợp có chất rắn tham gia và chúng không tạo dung dịch rắn với nhau và với các chất khí, thì chúng không có mặt trong phương trình của hằng số cân bằng.

### 3. SỰ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG NGUYÊN LÝ LE CHÂTELIER

#### 3.1. Sự chuyển dịch cân bằng.

Ở (2-1) ta đã thấy khi phản ứng



đạt tới cân bằng thì :

$$\Delta G_T = -RT \left( \ln K_p - \ln \frac{P_e^e P_d^d}{P_a^a P_b^b} \right) = 0$$

Nếu hệ đang ở trạng thái cân bằng mà ta thay đổi một trong các thông số trạng thái của hệ (P, C, T) thì nói chung hệ thức trên sẽ thay đổi ( $\Delta G_T \neq 0$ ) và hệ sẽ chuyển từ trạng thái cân bằng sang không cân bằng và sẽ tiến triển để đạt tới trạng thái cân bằng mới ứng với các giá trị mới của áp suất riêng phần (nồng độ) của các chất tham gia và sản phẩm.

Sự chuyển từ một trạng thái cân bằng này sang một trạng thái cân bằng khác dưới ảnh hưởng của tác động bên ngoài lên hệ được gọi là sự chuyển dịch cân bằng.

#### 3.2. Ảnh hưởng của áp suất.

Ta có :  $K_p = K_N P^{\Delta n}$

Logarit hóa hai vế ta được :

$$\ln K_p = \ln K_N + \Delta n \ln P$$

Hay 
$$\ln K_N = \ln K_p - \Delta n \ln P$$

Để khảo sát ảnh hưởng của áp suất chung của hệ lên sự chuyển dịch cân bằng ta lấy đạo hàm cả hai vế theo P ở nhiệt độ không đổi.

Chú ý rằng  $K_p$  không phụ thuộc vào P, ta được :

$$\left( \frac{\partial \ln K_N}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta n}{p} = - \frac{\Delta V}{RT} \quad (2-16)$$

Nếu  $\Delta n > 0$  nghĩa là số phân tử khí ở vế phải lớn hơn số phân tử khí ở vế trái của phương trình phản ứng thì khi áp suất chung của hệ (P) tăng thì  $K_N$  sẽ giảm và cân bằng của phản ứng chuyển dịch từ phải sang trái.

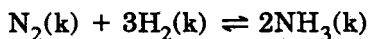
Nếu  $\Delta n < 0$  thì khi P tăng,  $K_N$  sẽ tăng và cân bằng sẽ chuyển dịch từ trái sang phải.

Khi  $\Delta n = 0$  thì  $\left( \frac{\partial \ln K_N}{\partial p} \right)_T = 0$  và cân bằng không bị chuyển dịch.

Vậy nếu một hệ đang ở trạng thái cân bằng mà ta tăng áp suất chung của hệ thì cân bằng của phản ứng sẽ chuyển dịch theo chiều của phản ứng tạo thành số phân tử khí ít hơn và ngược lại. Vì áp suất tỉ lệ với số phân tử khí nên điều này cũng có nghĩa là :

Nếu một hệ đang ở trạng thái cân bằng mà ta thay đổi áp suất chung của hệ thì cân bằng của phản ứng sẽ chuyển dịch theo chiều của phản ứng nào có tác dụng chống lại sự thay đổi đó.

Thí dụ nếu phản ứng



đang ở trạng thái cân bằng mà ta tăng áp suất chung của hệ thì cân bằng của phản ứng sẽ chuyển dịch theo chiều tạo thành  $NH_3$  (hiệu suất của phản ứng tăng).

### 3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ.

Ta có :

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G_T^0}{RT}$$

và

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = - \frac{\Delta H_T}{T^2} \quad (\text{phương trình Gibbs - Helmholtz})$$

Từ đó

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta G^0}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p^0} = -R \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_{p^0} = -\frac{\Delta H_T^0}{T^2}$$

Hay

$$\boxed{\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_{p^0} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}} \quad (2-17)$$

(2-17) là phương trình đẳng áp Van't Hoff

Từ phương trình này ta dễ dàng xác định được chiều chuyển dịch của cân bằng khi thay đổi nhiệt độ.

- Nếu  $\Delta H_T^0 > 0$  (nghĩa là phản ứng thu nhiệt) thì khi nhiệt độ tăng,  $K_p$  sẽ tăng và cân bằng của phản ứng chuyển dịch theo chiều từ trái sang phải (chiều thu nhiệt).

- Nếu  $\Delta H_T^0 < 0$  (phản ứng phát nhiệt) thì khi giảm nhiệt độ cân bằng của phản ứng sẽ chuyển dịch từ trái sang phải (chiều phát nhiệt)

Vậy nếu một hệ đang ở trạng thái cân bằng mà ta thay đổi nhiệt độ của hệ thì cân bằng của phản ứng sẽ chuyển dịch theo chiều của phản ứng nào có tác dụng chống lại sự thay đổi đó.

Từ (2-17) ta có thể tính được giá trị của hằng số cân bằng  $K_p$  ở bất kì nhiệt độ nào nếu biết giá trị của  $K_p$  ở nhiệt độ xác định và  $\Delta H_T^0$  của phản ứng.

Trong khoảng nhiệt độ rất hẹp (\*) có thể coi  $\Delta H_T^0 = \text{const}$ , khi đó tích phân phương trình (2-17) ta được

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = -\frac{\Delta H_T^0}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (2-18)$$

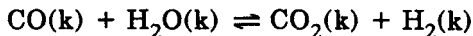
---

\* Trong các trường hợp khác phải tìm  $\Delta H_T^0 = f(T)$  sau đó thay vào (2-17) và tích phân sẽ tìm được  $\ln K_p = f(T)$  (bài tập 9).



*Thí dụ :*

Hằng số cân bằng của phản ứng



ở 690 K bằng 10,0

Tính số cân bằng của phản ứng này ở 800°K cho biết  $\Delta H^\circ$  của phản ứng trong khoảng nhiệt độ này bằng  $-42676,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

*Giải :*

Ta có :

$$\ln \frac{K_p(800)}{K_p(690)} = - \frac{-42676,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left[ \frac{1}{800} - \frac{1}{690} \right] \text{ K}$$

$$K_p(800) = 3,59$$

Hệ thức (2-18) còn cho phép tính  $\Delta H_T^\circ$  theo biến thiên của hằng số cân bằng khi nhiệt độ thay đổi (bài tập 3).

### 3.4. Ảnh hưởng của nồng độ.

Xét phản ứng



Khi cân bằng được thiết lập :

$$K_c = \frac{C_E^e C_D^d}{C_A^a C_B^b} = \text{const ở } T = \text{const}$$

Nếu hệ đang ở trạng thái cân bằng mà ta thêm một trong các chất tham gia và giữ cho thể tích và nhiệt độ không đổi thì cân bằng phải chuyển dịch theo chiều giữ cho tỉ số

$\frac{C_E^e C_D^d}{C_A^a C_B^b} = \text{const}$ , nghĩa là theo chiều từ trái sang phải (chiều làm

giảm nồng độ của các chất tham gia và làm tăng nồng độ của các sản phẩm).

*Vậy nếu một hệ đang ở trạng thái cân bằng mà ta thay đổi nồng độ của một trong các chất thì cân bằng của phản ứng sẽ chuyển dịch theo chiều của phản ứng nào có tác dụng chống lại sự thay đổi đó.*

### 3.5. Nguyên lí chuyển dịch cân bằng Le Châtelier

Năm 1887, Le Châtelier khái quát hóa ảnh hưởng của các yếu tố lên sự chuyển dịch cân bằng bằng một nguyên lí được gọi là *nguyên lí chuyển dịch cân bằng hay nguyên lí Le Châtelier*.

*Nếu một hệ đang ở trạng thái cân bằng mà ta thay đổi một trong các thông số trạng thái của hệ (áp suất, nhiệt độ, nồng độ) thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều có tác dụng chống lại sự thay đổi đó.*

Nguyên lí Le Châtelier không những chỉ đúng cho các phản ứng hóa học mà còn đúng cho mọi quá trình bất kì khác.

### CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

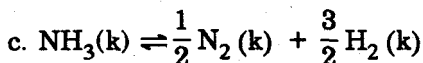
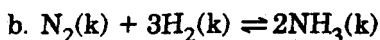
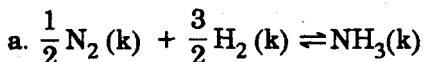
1. Thế nào là phản ứng một chiều, hai chiều ? Trong quá trình phản ứng, hàm  $G$ , biến đổi như thế nào ? Tại sao ?
2. Dựa vào đâu có thể thiết lập được phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff đối với phản ứng giữa các khí lí tưởng ?
3. Thế nào là phương trình hằng số cân bằng ? Ý nghĩa của mỗi một đại lượng trong phương trình hằng số cân bằng ? Tại sao hằng số cân bằng không có đơn vị ? Nếu hằng số cân bằng có đơn vị sẽ xảy ra vấn đề gì ?
4. Các hằng số cân bằng  $K_p$ ,  $K_N$ ,  $K_n$ ,  $K_c$  liên hệ với nhau như thế nào ? Chúng phụ thuộc vào các yếu tố nào ? Tại sao ?
5. Có gì cần chú ý khi viết phương trình hằng số cân bằng ? Tại sao ?
6. Các phương pháp xác định hằng số cân bằng ?
7. Tại sao nếu trong phản ứng có chất rắn tham gia thì nồng độ của nó không có mặt trong phương trình hằng số cân bằng ?
8. Thế nào là sự chuyển dịch cân bằng ? Ảnh hưởng của áp suất, nhiệt độ và nồng độ lên sự chuyển dịch cân bằng ? Cho thí dụ ?  
Phát biểu nguyên lí Le Châtelier và cho thí dụ ? Tại sao có thể nói nguyên lí Le Châtelier đúng cho mọi quá trình bất kì ? Cho vài thí dụ.

9. Dựa vào đầu có thể rút ra được phương trình đẳng áp Van't Hoff ?

10. Hãy thiết lập phương trình biểu thị ảnh hưởng của nhiệt độ lên hằng số cân bằng  $K_p$  khi biết giá trị của  $K_p$ ,  $\Delta H^\circ$  của phản ứng ở một nhiệt độ nào đó và giá trị  $C_p$  của các chất.

### BÀI TẬP

1. Tính hằng số cân bằng ở 25°C của các phản ứng :



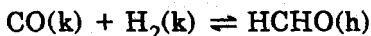
Cho biết  $\Delta G_{298,s}^\circ (NH_3k) = -16,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D.S : a/ 780,35

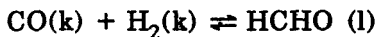
b/  $6,09 \cdot 10^5$  ;

c/  $1,29 \cdot 10^{-3}$ .

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



Cho biết  $\Delta G_{298}^\circ$  của phản ứng :



bằng  $28,95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  và áp suất hơi bão hòa của formaldehyt ở 298K là 1500 mm Hg.

D.S :  $1,68 \cdot 10^{-5}$

3. Khi nung  $NH_4Cl$  ở 427°C, áp suất hơi của nó bằng 4560 mm Hg. Ở 459°C áp suất hơi tăng lên tới 8360 mmHg.

Tính :

a- Hằng số cân bằng  $K_p$

b- Sự biến đổi entanpi tự do chuẩn  $\Delta G^\circ$

c- Sự biến đổi entanpi chuẩn  $\Delta H^\circ$

d- Sự biến đổi entropi chuẩn  $\Delta S^\circ$  của phản ứng nhiệt phân  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ở  $427^\circ\text{C}$  ? Giả sử hơi tuân theo tính chất của khí lí tưởng.

D.S : a/ 9 ;

b/  $-12,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;

c/  $161,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;

d/  $249 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

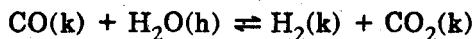
4. Khi đun nóng  $\text{NO}_2$  trong một bình kín tới một nhiệt độ nào đó cân bằng của phản ứng



được thiết lập. Bằng thực nghiệm quang phổ xác định được nồng độ  $\text{NO}_2$  ở lúc cân bằng là  $0,06 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Xác định hằng số cân bằng  $K_c$  của phản ứng trên, biết rằng nồng độ ban đầu của  $\text{NO}_2$  bằng  $0,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  ?

D.S : 1,92

5. Hằng số cân bằng của phản ứng :



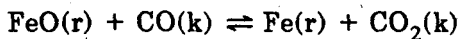
ở  $850^\circ\text{C}$  bằng 1. Tính nồng độ các chất lúc cân bằng ? Cho biết nồng độ các chất ở lúc ban đầu như sau :

$$(\text{CO}) = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \quad (\text{H}_2\text{O}) = 3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$\text{D.S : } (\text{CO}) = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \quad (\text{H}_2\text{O}) = 2,25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$(\text{H}_2) = (\text{CO}_2) = 0,75 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

6. Ở  $1000^\circ\text{C}$  hằng số cân bằng của phản ứng :



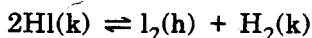
bằng 0,5. Tính nồng độ các chất ở lúc cân bằng, nếu nồng độ ban đầu của các chất như sau :

$$(\text{CO}) = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} ; (\text{CO}_2) = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$\text{D.S : } (\text{CO}) = 0,04 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$(\text{CO}_2) = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

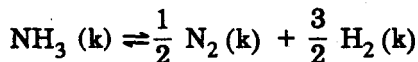
7. Khi đun nóng  $\text{HI}$  xảy ra phản ứng :



Ở một nhiệt độ nào đó, hằng số cân bằng của phản ứng bằng 1/64.  
 Tính xem bao nhiêu phần trăm HI đã bị phân li ở nhiệt độ đó ?

D.S : 20%

8. a- Tính độ phân li của amoniac thành nitơ và hiđrô ở 200°C dưới áp suất tổng cộng ở lúc cân bằng là 1 atm và 0,8 atm ?  
 Cho biết sự biến đổi entanpi tự do chuẩn của phản ứng



$$\Delta G_T^\circ = 43513,6 - 29,706 T \lg T - 15,86 T \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

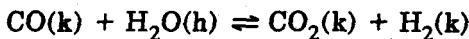
- b- Kết quả này có phù hợp với nguyên lí Le Chatelier không ?  
 Tại sao ?

- c- Cũng bài toán trên nhưng áp suất ban đầu là 1 atm, 0,8 atm.

D.S : a/ 73,10% và 75,76%

b/ 64,13% và 67,87%

9. a- Tính hằng số cân bằng của phản ứng :



ở 298K ?

- b- Tìm phương trình biểu thị sự phụ thuộc của  $K_p$  vào nhiệt độ T ?

- c- Tính nồng độ các chất lúc cân bằng ở 298K và 1000 K nếu nồng độ ban đầu của (CO) = 1 mol.l<sup>-1</sup> và (H<sub>2</sub>O) = 6 mol.l<sup>-1</sup> ? kết quả tính toán này có phù hợp với nguyên lí Le Chatelier không ? Tại sao ?

Các số liệu nhiệt động lấy ở phụ lục 1.

D.S : a/  $K_p = 99834,58$

$$\text{b/ } \ln K_p = -7,72 + \frac{5067,17}{T} + 0,39 \ln T$$

$$\text{c/ } 298\text{K} : (\text{CO}) = 0,001 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$(\text{H}_2\text{O}) = 5 \text{ mol.l}^{-1}$$

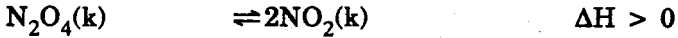
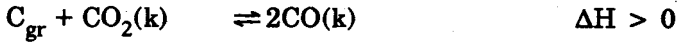
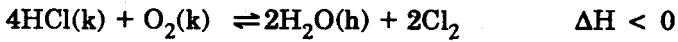
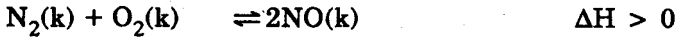
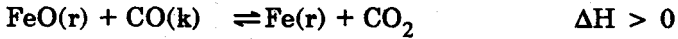
$$(\text{CO}_2) = (\text{H}_2) = 0,999 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$1000 \text{ K} : (\text{CO}) = 0,143 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$(\text{H}_2\text{O}) = 5,143 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$(\text{CO}_2) = (\text{H}_2) = 0,857 \text{ mol.l}^{-1}$$

10. Nhiệt độ và áp suất có ảnh hưởng gì lên trạng thái cân bằng của các phản ứng sau :



## CHƯƠNG IV

# CÂN BẰNG PHA - HỆ MỘT CẤU TỬ

Ở chương trước ta đã nghiên cứu cân bằng hóa học. Trong chương này ta sẽ nghiên cứu cân bằng trong các hệ dị thể, ở đó các chất không phản ứng hóa học với nhau nhưng xảy ra các quá trình chuyển trạng thái của các chất.

### 1. ĐỊNH NGHĨA

#### 1.1 Pha.

*Tập hợp tất cả các phần đồng thể của một hệ có thành phần, tính chất lí học và hóa học giống nhau và có bề mặt phân chia với các phần khác của hệ được gọi là pha.*

Thí dụ nước lỏng và nước đá đọng trong một cốc tạo thành một hệ. Các cục nước đá tạo thành pha rắn, còn nước lỏng tạo thành pha lỏng.

*Pha chỉ gồm một chất được gọi là pha đơn hay pha nguyên chất.*

*Pha gồm hai hay nhiều chất được gọi là pha phức tạp.*

#### 1.2 Hệ đồng thể và hệ dị thể.

*Hệ đồng thể là hệ chỉ có một pha.*

*Hệ dị thể là hệ có từ hai pha trở lên.*

#### 1.3 Cân bằng pha.

*Cân bằng trong các hệ dị thể, ở đó các cấu tử không phản ứng hóa học với nhau nhưng xảy ra các quá trình biến đổi pha của các cấu tử được gọi là cân bằng pha.*

#### 1.4 Cấu tử.

*Phần hợp thành của hệ có thể tách ra và tồn tại bên ngoài hệ gọi là cấu tử.*

Thí dụ phân hợp thành của dung dịch NaCl là nước và NaCl. Trong khi đó ion  $\text{Na}^+$  và ion  $\text{Cl}^-$  không phải là cấu tử của hệ vì không thể tách riêng từng ion này ra khỏi hệ và chúng cũng không có khả năng tồn tại riêng lẻ ở ngoài hệ.

### 1.5 Số cấu tử độc lập.

*Số nhỏ nhất các cấu tử đủ để mô tả thành phần của tất cả các pha có trong hệ được gọi là số cấu tử độc lập. Kí hiệu là K.*

Nếu các cấu tử không phản ứng với nhau và nếu các pha có thành phần khác nhau thì số cấu tử độc lập K sẽ bằng số cấu tử R của hệ.

Thí dụ trong dung dịch NaCl số cấu tử  $R = 2$  cũng chính bằng số cấu tử độc lập K.

Nếu các cấu tử tương tác với nhau và nằm cân bằng với nhau thì chúng không còn độc lập với nhau nữa vì nồng độ của chúng liên hệ với nhau bằng các hệ thức cân bằng. Trong trường hợp này số cấu tử độc lập  $K = \text{số cấu tử } R - \text{số hệ thức } q \text{ liên hệ giữa các nồng độ.}$

Các hệ thức liên hệ giữa các nồng độ có thể là phương trình hằng số cân bằng, điều kiện ban đầu về nồng độ của các cấu tử.

Thí dụ xét hỗn hợp  $\text{O}_2(\text{k}) - \text{H}_2(\text{k}) - \text{H}_2\text{O}(\text{h})$  nằm cân bằng với nhau.

Ở đây  $R = 3$  nhưng K có thể là 2 hoặc 1.

Nếu ban đầu không có điều kiện gì ràng buộc thì  $K = 2$  vì giữa ba cấu tử này chỉ có 1 phương trình hằng số cân bằng liên hệ giữa các nồng độ của chúng.

Nếu hỗn hợp ban đầu chỉ chứa hoặc hơi nước hoặc  $\text{H}_2$  và  $\text{O}_2$  theo tỉ lệ  $[\text{H}_2] : [\text{O}_2] = 2 : 1$  thì  $K = 1$

## 2. QUY TẮC PHA GIBBS

### 2.1. Điều kiện tổng quát của cân bằng pha

Xét hệ cô lập gồm  $\phi$  pha ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots, \phi$ ) nằm cân bằng với nhau.

Điều kiện cân bằng nhiệt động của hệ là nhiệt độ, áp suất và thế hóa của mỗi một cấu tử ở mọi pha phải như nhau :



$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = T^{(\gamma)} = \dots = T^{(\Phi)} : \text{cân bằng nhiệt}$$

$$P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} = P^{(\gamma)} = \dots = P^{(\Phi)} : \text{cân bằng cơ}$$

$$\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)} = \mu^{(\gamma)} = \dots = \mu^{(\Phi)} : \text{cân bằng hóa học.}$$

## 2.2. Quy tắc pha Gibbs.

Năm 1878 dựa vào điều kiện tổng quát của cân bằng pha, Gibbs đã rút ra một quy tắc về pha và được gọi là *quy tắc pha Gibbs*.

Xét hệ gồm  $K$  cấu tử độc lập, mỗi cấu tử có mặt trong  $\phi$  pha.

Vì ta khảo sát hệ nằm trong trường ngoài không đổi nên thông số trạng thái cường độ của hệ là áp suất và nhiệt độ và nồng độ của các cấu tử trong các pha.

*Bậc tự do của hệ (Kí hiệu là  $C$ ) là số thông số trạng thái cường độ có thể thay đổi một cách độc lập mà không làm biến đổi số pha của hệ.*

Khi hệ ở trạng thái cân bằng, nhiệt độ và áp suất của các pha phải như nhau do đó số thông số trạng thái cường độ của tất cả các pha là  $2^*$ .

Gọi  $N_i$  là nồng độ phần mol của cấu tử  $i$  trong một pha, ta có  $\sum N_i = 1$ . Do đó nếu biết nồng độ của  $K - 1$  cấu tử thì có thể xác định được hoàn toàn thành phần của pha đó.

Vậy số thông số trạng thái cường độ xác định thành phần của  $\phi$  pha sẽ là :

$$\phi(K - 1)$$

Tổng số thông số trạng thái cường độ xác định trạng thái của hệ

$$\phi(K - 1) + 2$$

Khi các pha nằm cân bằng với nhau, các thông số trạng thái cường độ không còn có thể thay đổi tùy ý được nữa vì mỗi một cấu tử  $i$  phải thỏa mãn  $\phi - 1$  hệ thức :

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} = \dots = \mu_i^{(\Phi)}$$

Vậy số hệ thức mà  $K$  cấu tử độc lập phải thỏa mãn là

$$K(\phi - 1)$$

---

(\*) Trong trường hợp tổng quát nếu hệ nằm trong trường ngoài thay đổi thì số thông số trạng thái cường độ của tất cả các pha là  $n$ .

Mỗi một hệ thức làm giảm đi một bậc tự do của hệ. Vậy số bậc tự do của hệ sẽ là :

$$C = \phi(K - 1) + 2 - K(\phi - 1)$$

$$\boxed{C = K - \phi + 2} \quad (2-1)$$

Hệ thức (2-1) là biểu thức toán học của *quy tắc pha Gibbs* được rút ra từ nguyên lý II của nhiệt động học.

Từ (2-1) thấy rằng :

- Khi số cấu tử độc lập  $K$  tăng thì bậc tự do của hệ sẽ tăng.
- Khi số pha  $\phi$  tăng thì bậc tự do của hệ giảm.

Vì bậc tự do của hệ  $C \geq 0$  nên số pha của hệ sẽ là :

$$\boxed{\phi \leq K + 2} \quad (2-2)$$

- Nếu giữ cho áp suất hoặc nhiệt độ của hệ là không đổi thì :

$$\boxed{C = K - \phi + 1} \quad (2-3)$$

Hệ có bậc tự do  $C = 0, 1, 2, \dots$  được gọi lần lượt là *hệ vô biến, nhất biến, nhị biến...*

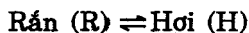
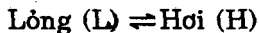
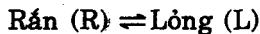
### 3. CÂN BẰNG PHA TRONG HỆ MỘT CẤU TỬ

#### 3.1. Giản đồ pha.

Trong hệ một cấu tử, số pha nhiều nhất theo (2-2) bằng 3.

Một chất nguyên chất tùy điều kiện áp suất và nhiệt độ, có thể tồn tại ở một trong ba trạng thái rắn, lỏng và hơi. Do đó để xác định trạng thái của hệ cân phải biết áp suất và nhiệt độ. Trạng thái của hệ được xác định bởi một điểm trên giản đồ biểu thị sự phụ thuộc của áp suất vào nhiệt độ. Điểm đó được gọi là *điểm biểu diễn của hệ*.

Khi trong hệ có hai pha nằm cân bằng với nhau



thì bậc tự do của hệ sẽ là :

$$C = 1 - 2 + 2 = 1$$

Bậc tự do của hệ bằng 1, điều đó có nghĩa rằng nếu một trong hai thông số trạng thái (P hoặc T) biến đổi thì thông số kia phải biến đổi theo.

$$P = f(T) \quad (2-4)$$

hoặc  $T = f(P) \quad (2-5)$

*Hơi nằm cân bằng với lỏng hoặc rắn gọi là hơi bão hòa.*

*Áp suất do hơi bão hòa gây nên gọi là áp suất hơi bão hòa.*

Áp suất hơi bão hòa của chất nguyên chất phụ thuộc vào bản chất của chất đó và vào nhiệt độ (2-4).

Ở nhiệt độ không đổi, chất nào càng dễ bay hơi (liên kết giữa các phân tử càng yếu) thì áp suất hơi bão hòa của nó càng lớn và ngược lại.

Quá trình bay hơi là quá trình thu nhiệt khi tăng nhiệt độ thì áp suất hơi bão hòa sẽ tăng. Tại nhiệt độ sôi của chất lỏng, cân bằng :

$$L \rightleftharpoons H$$

được thiết lập.

Nhiệt độ sôi của chất lỏng ngoài sự phụ thuộc vào bản chất của chất lỏng còn phụ thuộc vào áp suất trên mặt chất lỏng (theo (2-5))

$$T_{\text{sôi}} = f(P)$$

*Thí dụ :*

*Áp suất trên mặt nước (mmHg)      730 760 760 × 2.*

*Nhiệt độ sôi của nước (°C)      98,9 100 120\*.*

Với mục đích so sánh, người ta quy nhiệt độ sôi của các chất lỏng về áp suất  $P = 101,325 \text{ kPa}$  (1 atm) và được gọi là *nhiệt độ sôi chuẩn*.

---

(\*) Tại các nhiệt độ này, áp suất của hơi nước bão hòa cũng bằng các giá trị này.

Nhiệt độ sôi chuẩn của một chất lỏng là nhiệt độ tại đó áp suất hơi bão hòa của nó bằng 101,325 kPa.

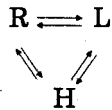
Cân bằng  $R \rightleftharpoons L$   
 được thiết lập tại nhiệt độ nóng chảy. Khi đó :

$$C = 1 - 2 + 2 = 1$$

Từ đó suy ra nhiệt độ nóng chảy của một chất ngoài sự phụ thuộc vào bản chất của nó, còn phụ thuộc vào áp suất :

$$T_{nc} = f(P)$$

Các đường cong biểu thị sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa vào nhiệt độ và nhiệt độ nóng chảy vào áp suất cắt nhau tại một điểm, ở đó 3 pha rắn, lỏng và hơi nằm cân bằng với nhau :



và hệ là vô biến

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

Điểm này được gọi là *điểm ba*. Vị trí của nó chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất nghiên cứu. Nó là một hằng số đặc trưng của các chất nguyên chất. Thí dụ điểm ba của nước nguyên chất là 273,16K và 4,56 mmHg\*.

Tập các đường cong  $P = f(T)$  và  $T_{nc} = f(P)$  tạo thành một giản đồ trạng thái hay giản đồ trong tọa độ  $P - T$ . Có thể định nghĩa giản đồ pha như sau :

*Giản đồ pha là hình ảnh đồ thị của sự phụ thuộc giữa các đại lượng đặc trưng cho trạng thái của hệ và đặc trưng cho sự chuyển pha trong hệ.*

Các đường cong  $P = f(T)$  và  $T_{nc} = f(P)$  chia mặt phẳng  $P-T$  thành 3 miền. Các điểm hình học (điểm biểu diễn của hệ) nằm

---

(\*) Dưới áp suất là 101,325 kPa, điểm nóng chảy của nước đá là 275,15K nghĩa là thấp hơn 0,01K.

trong mỗi một miền biểu diễn các hệ một pha (bậc tự do bằng 2). Những điểm hình học nằm trên các đường cong  $P = f(T)$  biểu diễn các hệ hai pha nằm cân bằng với nhau (hệ là nhất biến).

Như thế bằng cách dùng quy tắc pha Gibbs ta đã tiên đoán được những tính chất tổng quát của hệ một cấu tử. Để biết được tính chất cụ thể của hệ, cần phải biết dạng cụ thể của các đường cong  $P = f(T)$ . Phương trình Clapeyron và Clapeyron - Clausius thiết lập sau đây sẽ cho biết dáng điệu của các đường cong  $P = f(T)$ .

### 3.2. Phương trình Clapeyron, Clapeyron - Clausius.

#### 3.2. a) Thiết lập phương trình

Đối với hệ một cấu tử thế hóa chính bằng thế đẳng áp mol  $G_i \equiv \mu_i$

Điều kiện cân bằng giữa hai pha  $\alpha$  và  $\beta$  ở nhiệt độ và áp suất không đổi là :

$$G^{(\alpha)} = G^{(\beta)} \quad (a)$$

Khi hai pha  $\alpha$  và  $\beta$  nằm cân bằng với nhau, hệ là nhất biến do đó nếu ta thay đổi một trong hai thông số trạng thái ( $P$  hoặc  $T$ ) thì thông số kia buộc phải biến đổi theo.

Giả sử áp suất biến đổi một lượng vô cùng nhỏ là  $dP$ , nhiệt độ  $T$  phải biến đổi một lượng vô cùng nhỏ là  $dT$ . Khi đó :

$$G^{(\alpha)} \rightarrow G^{(\alpha)} + dG^{(\alpha)}$$

$$G^{(\beta)} \rightarrow G^{(\beta)} + dG^{(\beta)}$$

Điều kiện để hai pha  $\alpha$  và  $\beta$  vẫn nằm cân bằng với nhau :

$$G^{(\alpha)} + dG^{(\alpha)} = G^{(\beta)} + dG^{(\beta)} \quad (b)$$

Từ (a) và (b) suy ra :

$$dG^{(\alpha)} = dG^{(\beta)}$$

Thay  $G$  bằng biểu thức của nó ta được :

$$-S^{(\alpha)} dT + V^{(\alpha)} dP = -S^{(\beta)} dT + V^{(\beta)} dP$$

Từ đó :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}}{V^{(\beta)} - V^{(\alpha)}} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Vì quá trình chuyển pha là thuận nghịch nên

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Do đó :

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}} \quad (3-1)$$

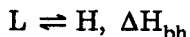
Đây là *phương trình Clapeyron* viết cho 1 mol chất nguyên chất, nó biểu diễn sự phụ thuộc của tốc độ biến thiên của áp suất hơi bão hòa theo nhiệt độ  $\left(\frac{dP}{dT}\right)$  vào sự biến đổi entanpi ( $\Delta H$ ) và thể tích ( $\Delta V$ ) khi chuyển pha ở nhiệt độ  $T$  và áp suất bằng áp suất hơi bão hòa.

Vì khi thiết lập phương trình (3-1), ta không đề cập gì về bản chất của hai pha  $\alpha$  và  $\beta$  nên phương trình này đúng cho mọi quá trình chuyển pha ( $R \rightleftharpoons L$ ,  $L \rightleftharpoons H$ ,  $R \rightleftharpoons H$  và giữa hai dạng tinh thể khác nhau của cùng một chất rắn.

3.2. b/ *Ảnh hưởng của nhiệt độ lên áp suất hơi bão hòa của chất nguyên chất.*

Dáng điệu của các đường cong biểu thị sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa của chất nguyên chất vào nhiệt độ có thể suy đoán được từ (3-1)

- Đối với cân bằng



Vì  $\Delta H_{bh} > 0$  và  $\Delta V = V_h - V_l > 0$  và rất lớn nên độ dốc của đường cong  $P - T$  là dương nhưng không lớn.

Khi áp suất tăng thì  $V_h$  giảm, do đó độ dốc  $\left(\frac{dP}{dT}\right)$  của đường cong  $P-T$  sẽ tăng, nghĩa là đường cong  $P-T$  quay bề lõm xuống dưới.

Đối với cân bằng

$$R \rightleftharpoons H, \Delta H_{th}$$

Tại lân cận điểm ba, entanpi thăng hoa ( $\Delta H_{th}$ )  
entanpi nóng chảy ( $\Delta H_{nc}$ ) và entanpi bay hơi ( $\Delta H$ )

$$\Delta H_{th} = \Delta H_{bh} + \Delta H_{nc}$$

Vì  $\Delta H_{nc} > 0$  nên

$$\Delta H_{th} > \Delta H_{bh}$$

và

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{th} > \left( \frac{dP}{dT} \right)_{bh}$$

nghĩa là đường cong biểu thị sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa của chất rắn nguyên chất vào nhiệt độ sẽ dốc hơn so với của chất lỏng nguyên chất.

Vì thể tích 1 mol chất ở trạng thái rắn và lỏng rất nhỏ so với thể tích của 1 mol chất ở trạng thái hơi nên có thể coi

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

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

Nếu hơi là lí tưởng thì

$$V_h = \frac{RT}{P}$$

và ta có :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} = \frac{\Delta H}{T \cdot V_h} = \frac{\Delta H \cdot P}{RT^2}$$

$$\frac{dP}{P} = d \ln P = \frac{\Delta H dT}{RT^2}$$

Hay

$$\boxed{\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}}$$

(3-2)

Đây là phương trình Clapeyron - Clausius

Trong khoảng hẹp của nhiệt độ, có thể coi  $\Delta H = \text{const}$ . Tích phân (3-2) ta được :

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3-3)$$

hay

$$P_2 = P_1 \exp \left[ -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (3-4)$$

Phương trình (3-4) cho phép :

- Tính áp suất hơi bão hòa ở nhiệt độ  $T_2$  bất kì nếu biết áp suất hơi bão hòa ở nhiệt độ  $T_1$  và  $\Delta H$  chuyển pha (bài tập 3).

- Bằng cách đo áp suất hơi bão hòa ở hai nhiệt độ khác nhau có thể xác định được  $\Delta H$  chuyển pha.

- Tính được nhiệt độ sôi ở áp suất bất kì nếu biết nhiệt độ sôi ở một áp suất nào đó và  $\Delta H$  bay hơi (bài tập 4).

### 3.2.c) Ảnh hưởng của áp suất lên nhiệt độ nóng chảy.

Dáng điệu của đường cong biểu thị ảnh hưởng của áp suất lên nhiệt độ nóng chảy của một chất nguyên chất được suy ra từ (3-1)

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{nc} \Delta V}{\Delta H_{nc}}$$

Vì  $\Delta H_{nc} > 0$  và lớn, trong khi đó đối với đa số các chất  $\Delta V = V_l - V_r > 0$  và rất nhỏ nên đường cong  $P - T$  rất dốc, hầu như là thẳng đứng và khi áp suất tăng thì nhiệt độ nóng chảy tăng nhưng rất ít.

Nếu  $\Delta V = V_l - V_r < 0$  (trường hợp của nước) thì  $\frac{dT}{dP} < 0$  nghĩa là khi áp suất tăng thì nhiệt độ nóng chảy sẽ giảm nhưng rất ít.

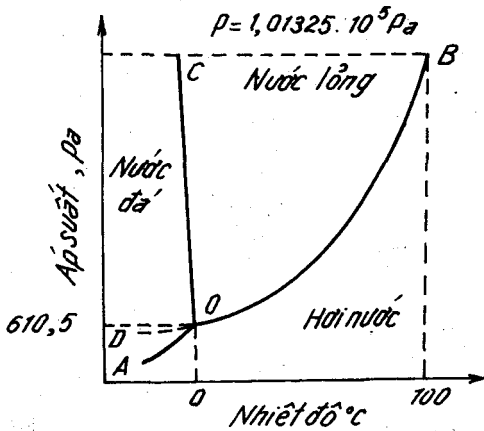
### 3.3. Giản đồ pha của nước.

Hình 4 là giản đồ pha của nước ở miền áp suất không cao.

Các đường cong  $P - T$  OB, OA, OC chia mặt phẳng  $P - T$  thành 3 miền tương ứng với các hệ một pha.

$$C = 1 - 1 + 2 = 2$$





Hình 4. Giản đồ pha của nước ở miền áp suất không cao.

hoặc P hoặc T. Nếu một trong hai thông số trạng thái biến đổi thì thông số kia sẽ biến đổi theo.

Ở điểm O (điểm ba), hệ là ba pha :

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

Trạng thái cân bằng này (ba pha lỏng, rắn, hơi nằm cân bằng với nhau) chỉ tồn tại ở áp suất và nhiệt độ hoàn toàn xác định.

Đoạn kéo dài OD biểu diễn những hệ ở trạng thái lỏng quá lạnh (chậm đông). Về mặt nhiệt động những hệ này không bền.

### CÂU HỎI ÔN TẬP.

1. Thế nào là pha, pha nguyên chất, pha phức tạp, hệ đồng thể, hệ dị thể ? Cho thí dụ.
2. Thế nào là cấu tử, số cấu tử độc lập ? Cho thí dụ ? Khi tính số cấu tử độc lập cần phải chú ý gì ? Cho thí dụ ?
3. Điều kiện tổng quát của cân bằng pha ? Tại sao khi cân bằng pha được thiết lập thì thế hóa của một chất ở mọi pha phải như nhau ?
4. Thế nào là bậc tự do của một hệ ? Cho thí dụ ?

Để xác định trạng thái của hệ cần biết cả T và P. Mặt khác trong mỗi một miền, P và T có thể lấy những giá trị tùy ý mà không làm biến đổi số pha.

Những điểm hình học nằm trên các đường cong OA, OB, OC biểu diễn những hệ gồm hai pha nằm cân bằng với nhau

$$C = 1 - 2 + 2 = 1$$

Để xác định trạng thái của hệ chỉ cần biết

5. Hãy thiết lập quy tắc pha Gibbs ? Tại sao có thể nói quy tắc pha Gibbs là hệ quả của nguyên lí II ?
6. Hãy thiết lập phương trình Clapeyron, Clapeyron-Clausius ?
7. Thế nào là giản đồ pha ? Hãy dùng quy tắc pha Gibbs tiên đoán những tính chất tổng quát của hệ một cấu tử và phương trình Clapeyron, Clapeyron-Clausius mô tả dáng điệu của các đường cong trên giản đồ pha của hệ một cấu tử nói chung và của nước nói riêng ?
8. Từ phương trình Clapeyron, Clapeyron-Clausius hãy thiết lập công thức tính nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy dưới áp suất  $p_1$  khi biết nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt bay hơi, nhiệt nóng chảy ở áp suất  $p_2$ .
9. Khi áp suất tăng thì nhiệt độ nóng chảy của nước đá giảm. Tại sao ? Điều đó có phù hợp với nguyên lí Le Chatelier không ? Tại sao ?

## BÀI TẬP

1. Có bao nhiêu pha ?
  - a) Trong một bình hở chứa một nửa nước lỏng, nửa còn lại là không khí bão hòa hơi nước ?
  - b) Trong một bình dung tích 1 lít chứa 2g nước, không có không khí ở  $100^\circ\text{C}$  ?
  - c) Trong hỗn hợp dầu và nước phân tán dưới dạng nhũ tương ?
2. Có bao nhiêu bậc tự do trong mỗi một hệ sau ? Hãy cho biết các thông số trạng thái nào có thể diễn giải các bậc tự do này ?
  - a) Nước lỏng và hơi nước nằm cân bằng với nhau dưới áp suất là 1 atm
  - b) Nước lỏng và hơi nước nằm cân bằng với nhau
  - c)  $\text{I}_2$  phân bố giữa nước lỏng và benzen lỏng dưới áp suất là 1 atm và không có mặt  $\text{I}_2$  rắn
  - d)  $\text{CaCO}_3$  rắn nằm cân bằng với  $\text{CaO}$  rắn và  $\text{CO}_2$ .

3. Tính áp suất hơi bão hòa của nước 90°C ? Cho biết ở 100°C áp suất hơi bão hòa của nước bằng 1 atm và  $\Delta H_{bh} = 40,66 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Đ.S : 0,697 atm

4. Dưới áp suất 1 atm, nước sôi ở 100°C. Hỏi dưới áp suất 1,95 atm nước sôi ở nhiệt độ nào ? Cho biết ở 100°C  $\Delta H_{bh}$  của nước bằng 40,66 kJ.mol<sup>-1</sup>

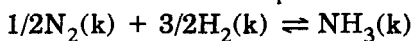
Đ.S : 119,71°C

5. Áp suất hơi bão hòa của niken cacbonyl ở 0°C và 13°C lần lượt bằng 129 và 224 mmHg. Tính nhiệt bay hơi, nhiệt độ sôi và phương trình biểu thị ảnh hưởng của nhiệt độ lên áp suất hơi bão hòa ?

Đ.S :  $\Delta H_{bh} = 27584,80 \text{ J.mol}^{-1}$

$$t_s^{\circ} = 46,70^{\circ}\text{C} ; \ln P = -\frac{3317,87}{T} + 17$$

6. a) Xác định giá trị của  $\Delta G^{\circ}$  và  $K_p$  ở 298K của phản ứng :



b) Thiết lập biểu thức của sự phụ thuộc của  $K_p$  vào T ?  
Tính giá trị của  $K_p$  ở 773 K ?

c) Hãy chứng minh rằng để hiệu suất của phản ứng được lớn nhất phải trộn  $\text{N}_2$  với  $\text{H}_2$  theo tỉ lệ 1 : 3 ?

d) Tìm điều kiện để hiệu suất của phản ứng lớn nhất ở 773K ?

d) Tính áp suất riêng phần của  $\text{NH}_3$  nếu duy trì áp suất tổng cộng bằng 50 atm và 100 atm và các chất phản ứng lấy theo tỉ lệ  $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$  ?

Giá trị của  $\Delta H_{298,s}^{\circ}$ ,  $S_{298,s}^{\circ}$  và  $C_p$  của các chất lấy trong bảng 1 (cuối sách)

Đ.S : a)  $\Delta G_{298}^{\circ} = -16,63 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $K_p = 822,39$

$$b) \ln K_p = 5,919 + \frac{4761,4}{T} - 2,66 \ln T, K_p(773) = 3,65 \cdot 10^{-3}$$

c) Gợi ý : Khi  $dP_{\text{NH}_3} = 0$  thì hiệu suất của phản ứng sẽ lớn nhất.

Lấy vi phân 2 phương trình  $p_{H_2} + p_{N_2} + p_{NH_3} = P$  và

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} p_{H_2}^{3/2}}$$
 và dựa vào điều kiện trên sẽ tìm được

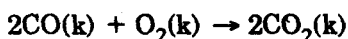
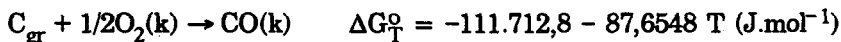
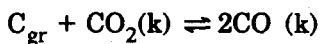
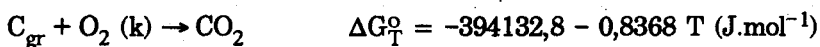
lời giải.

d) Tăng áp suất

$$P = 50 \text{ atm} ; p_{NH_3} = 2,655 \text{ atm}$$

$$P = 100 \text{ atm} ; p_{NH_3} = 8,09 \text{ atm}$$

7. a) Tìm điều kiện để tổng hợp cacbon oxit CO từ graphit và oxi ? Biết rằng khi đốt cháy graphit có thể xảy ra đồng thời bốn phản ứng :



b) Tính thành phần của CO và CO<sub>2</sub> trong hỗn hợp cân bằng dưới áp suất tổng cộng là 1 atm và 800, 900 và 1000°C

c) Cũng câu hỏi trên nhưng áp suất tổng cộng là 0,5 atm ? Kết quả tính toán này có phù hợp với nguyên lí Le Chatelier không ? Tại sao ?

Đ.S : a) Thiếu không khí hoặc oxi để hạn chế phản ứng cháy của CO,  $T > 978 \text{ K}$ , P thấp

b) 1073K : 87,86% CO và 12,14% CO<sub>2</sub>

1173K : 97,1% CO và 2,9% CO<sub>2</sub>

1273K : 99,23% CO và 0,77% CO<sub>2</sub>

c) 1073K : 93,17% CO và 6,83% CO<sub>2</sub>

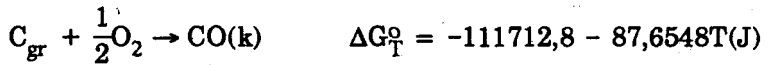
1173K : 98,51% CO và 1,49% CO<sub>2</sub>

1273K : 99,61% CO và 0,39% CO<sub>2</sub>

8. Bằng thực nghiệm người ta đã xác định được một hỗn hợp khí gồm 1,95% CO và 98,05% CO<sub>2</sub> (theo thể tích) nằm cân

bằng với niken và oxit của nó ở trạng thái rắn và nguyên chất dưới áp suất 1 atm và ở 1500°C.

Tính áp suất riêng phần của oxi nằm cân bằng với niken và oxit nguyên chất của nó và entanpi tự do tạo thành chuẩn của NiO ở nhiệt độ này chỉ dựa vào các dữ kiện sau :



$$Đ.S : P_{O_2} = 6,78.10^{-5} \text{ atm}$$

$$\Delta G_{1773K}^o = -70742,722 \text{ J.mol}^{-1}$$

## CHƯƠNG V

### DUNG DỊCH

#### A. DUNG DỊCH

##### 1. HỆ THỐNG PHÂN TÁN

Một hệ gồm hai (hay nhiều chất) trong đó một chất ở dạng các hạt rất nhỏ được phân bố vào trong chất kia thì hệ đó được gọi là hệ phân tán.

Chất được phân bố gọi là *pha phân tán*, còn chất trong đó có pha phân tán phân bố gọi là *môi trường phân tán*.

Thí dụ đem đất sét nghiền nhỏ thả vào nước ta được một hệ phân tán, các hạt đất sét là pha phân tán còn nước là môi trường phân tán. Nếu các hạt của pha phân tán có cùng kích thước thì hệ được gọi là *đơn phân tán*, trong trường hợp ngược lại thì hệ được gọi là *đa phân tán*.

Tính chất của một hệ phân tán, đặc biệt tính bền của nó phụ thuộc vào kích thước của pha phân tán. Kích thước của các hạt của pha phân tán càng lớn thì chúng càng dễ lắng xuống và như thế hệ càng không bền. Dựa vào kích thước của các hạt của pha phân tán, người ta chia ra làm ba loại hệ phân tán.

**1.1. Hệ phân tán thô là hệ trong đó kích thước của các hạt của pha phân tán nằm trong khoảng từ  $10^{-7}$  đến  $10^{-4}$ m. Hệ này không bền.**

*Huyền phù* và *nhũ tương* là những hệ phân tán thô. Huyền phù là hệ phân tán trong đó pha phân tán là những hạt chất rắn rất nhỏ còn môi trường phân tán là chất lỏng. Nhũ tương là hệ phân tán trong đó pha phân tán và môi trường phân tán

đều là chất lỏng. Thí dụ nước phù sa là huyền phù, sữa (có những hạt mỡ lơ lửng) là nhũ tương.

Các hạt của hệ phân tán thô có thể nhìn bằng kính hiển vi và đôi khi bằng mắt thường.

**1.2. Dung dịch keo là hệ thống phân tán trong đó các hạt của pha phân tán có kích thước từ  $10^{-7}$  đến  $10^{-9}$  m. Dung dịch keo tương đối bền. Các hạt keo chỉ có thể nhìn thấy dưới kính siêu hiển vi.**

**1.3. Dung dịch thật là hệ thống phân tán trong đó các hạt của pha phân tán bằng kích thước của phân tử hoặc ion ( $10^{-10}$ m). Hệ này rất bền.**

Trong dung dịch thật, các hạt của "pha phân tán" và các phân tử của môi trường có kích thước xấp xỉ nhau, không còn bề mặt phân chia nữa do đó toàn bộ dung dịch là một *hệ đồng thể*. Chất được phân bố gọi là *chất tan* còn môi trường trong đó chất tan phân bố gọi là *dung môi*. *Lượng* chất tan trong một lượng dung môi xác định có thể biến đổi trong một phạm vi tương đối rộng. Vậy có thể định nghĩa dung dịch như sau :

*Dung dịch là một hệ đồng thể lỏng hoặc rắn gồm có hai hay nhiều chất mà thành phần của chúng biến đổi trong một phạm vi tương đối rộng.*

Dung dịch lỏng được tạo thành khi cho khí hòa tan vào lỏng, lỏng trong lỏng và rắn trong lỏng. Loại dung dịch này gặp nhiều trong thực tế và được nghiên cứu nhiều.

Dung dịch rắn được tạo thành bởi các kim loại hoặc các chất kết tinh hòa tan trong nhau. Dung dịch rắn kim loại có tính đồng nhất rất cao, được ứng dụng nhiều trong các ngành chế tạo máy vì chúng ít bị ăn mòn, bền ngay ở nhiệt độ cao.

## 2. NỒNG ĐỘ CỦA DUNG DỊCH

Đặc trưng quan trọng nhất của mọi dung dịch là nồng độ.

*Nồng độ của dung dịch là lượng chất tan có trong một đơn vị khối lượng hoặc một đơn vị thể tích dung dịch hay dung môi.*

Có nhiều phương pháp biểu diễn nồng độ của dung dịch và có thể chia thành ba nhóm : nồng độ khối lượng, nồng độ thể tích và nồng độ không có đơn vị.

## 2.1. Nồng độ khối lượng.

2.1.a. Nồng độ phần trăm : Lượng chất tan có trong 100g (100kg) dung dịch và được xác định theo :

$$C = \frac{A}{A+B} 100$$

Trong đó :

C : Nồng độ phần trăm (%)

A, B : lượng chất tan và dung môi tính bằng gam (hoặc kilôgam).

Về bản chất, nồng độ phần trăm có thể xem như nồng độ không có đơn vị nếu ta định nghĩa nồng độ phần trăm là số phần khối lượng của chất tan có trong 100 phần khối lượng của dung dịch.

Loại nồng độ này được dùng rộng rãi trong sản xuất.

2.1.b. Nồng độ molan là số mol chất tan có trong 1 kg (1000g) dung môi

## 2.2. Nồng độ thể tích.

2.2.a. Nồng độ mol (kí hiệu là M) là số mol chất tan có trong 1 lít dung dịch.

Thí dụ : Dung dịch  $H_2SO_4$  2M có nghĩa là trong 1 lít dung dịch có 2 mol  $H_2SO_4$  ( $2 \times 98$  gam).

2.2.b. Nồng độ đương lượng gam (kí hiệu N) số đương lượng gam chất tan có trong 1 lít dung dịch.

Thí dụ : dung dịch NaOH 1N có nghĩa là trong 1 lít dung dịch có 1 đương lượng gam NaOH (40g).

Nồng độ đương lượng gam được dùng rộng rãi trong hóa học và rất thuận tiện.

Xét phản ứng giữa chất A và chất B tác dụng với nhau ở dạng dung dịch.



Gọi  $C_{NA}$  và  $C_{NB}$  lần lượt là nồng độ đương lượng gam của chất A và chất B ;  $V_A$  và  $V_B$  là thể tích của dung dịch các chất này tác dụng vừa đủ với nhau. Ta có :

- Số đương lượng gam chất A có trong thể tích  $V_A$  sẽ là :  $C_{NA} \cdot V_A$

- Số đương lượng gam chất B có trong thể tích  $V_B$  sẽ là :  $C_{NB} \cdot V_B$

Theo định luật đương lượng hai chất tác dụng với nhau vừa đủ bằng những số đương lượng gam bằng nhau, do đó :

$$C_{NA} \cdot V_A = C_{NB} \cdot V_B \quad (2-1)$$

Trong hóa học phân tích dựa vào hệ thức này để xác định lượng chất tan có trong dung dịch

*Thí dụ :*

Để trung hòa 25ml dung dịch NaOH cần 28ml dung dịch axít 0,1N. Tính lượng NaOH có trong 1 lít dung dịch đó.

*Giải :*

Gọi x là nồng độ đương lượng gam của NaOH theo (2-1) ta có :

$$x \times 25 = 0,1 \times 28$$

$$\text{Từ đó } x = \frac{28 \times 0,1}{25}$$

Đương lượng gam của NaOH bằng 40 gam, do đó số gam NaOH có trong 1 lít dung dịch sẽ là :

$$m = 40 \times x = 40 \times \frac{28 \times 0,1}{25} = 4,48g$$

Cần chú ý rằng vì đương lượng gam của một chất có thể thay đổi theo phản ứng hóa học, nên khác với nồng độ  $\text{mol.l}^{-1}$ , nồng độ đương lượng gam có thể thay đổi.

**2.3. Nồng độ không có đơn vị được đo bằng phân mol của chất tan và dung môi, nó là số mol của chất tan (dung môi) có trong 1 mol dung dịch.**

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

$N_i$  : nồng độ phân mol của chất i

$n_i$  : số mol chất  $i$ ,  $\sum n_i$  tổng số mol của tất cả các chất tạo nên dung dịch. Dĩ nhiên  $\sum N_i = 1$ .

Nồng độ molan và nồng độ phần mol không phụ thuộc vào nhiệt độ (khác với nồng độ  $\text{mol.l}^{-1}$  và nồng độ đương lượng  $\text{gam.l}^{-1}$ ) nên được dùng nhiều trong việc tính toán hóa lí chính xác.

### 3. SỰ HÒA TAN, HIỆU ỨNG NHIỆT CỦA QUÁ TRÌNH HÒA TAN

Quá trình hòa tan là quá trình phân tán chất tan dưới dạng ion, nguyên tử, phân tử vào trong khắp thể tích của dung môi. Đồng thời xảy ra quá trình tương tác giữa các phân tử của dung môi với các phân tử (ion, nguyên tử, phân tử) của chất tan để tạo thành các hợp chất hóa học gọi là các *sonvat*, nếu dung môi là nước thì gọi là các *hidrát*.

Sự phân tán chất tan bao gồm quá trình phá vỡ trạng thái tập hợp của chất tan thành các ion, nguyên tử, phân tử và khuếch tán chúng vào trong toàn bộ thể tích của dung môi. Quá trình này cần tiêu tốn một năng lượng  $\Delta H_{pt}$ .

Sự sonvat hóa là quá trình hóa học tỏa ra một năng lượng gọi là *năng lượng sonvat hóa*  $\Delta H_s$ . Nếu dung môi là nước thì gọi là *năng lượng hidrát hóa*  $\Delta H_h$ .

Hiệu ứng nhiệt của quá trình hòa tan ( $\Delta H_{ht}$ ) dĩ nhiên bằng

$$\Delta H_{ht} = \Delta H_{pt} + \Delta H_s$$

Vì  $\Delta H_{pt} > 0$ , còn  $\Delta H_s < 0$  nên nhiệt hòa tan  $\Delta H_{ht}$  có thể là âm hoặc dương.

*Nhiệt lượng thoát ra hay thu vào khi hòa tan 1 mol của một chất gọi là nhiệt hòa tan.*

Thí dụ khi hòa tan 1 mol  $\text{CaCl}_2$  vào nước thoát ra một nhiệt lượng là 72,802 kJ. Vậy nhiệt hòa tan của  $\text{CaCl}_2$  là  $\Delta H_{ht} = -72,802 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Sự hòa tan chất rắn vào dung môi theo Mendélêep xảy ra như sau :

Các phân tử nằm trên bề mặt vật rắn do dao động không ngừng và do tương tác với các phân tử dung môi tách ra khỏi mạng lưới tinh thể. Quá trình này tiêu tốn một năng lượng để phá vỡ mạng lưới ( $\Delta H_1 > 0$ ). Đồng thời với quá trình phá vỡ mạng lưới tinh thể xảy ra sự kết hợp hóa học giữa các phân tử của chất tan với các phân tử dung môi để tạo thành các sonvat. Sau đó các sonvat khuếch tán khỏi bề mặt vật rắn và đi vào toàn bộ thể tích của dung môi. Quá trình này tiêu tốn một năng lượng là  $\Delta H_{kt}$ . Thường năng lượng này rất nhỏ so với năng lượng phá vỡ mạng lưới tinh thể và năng lượng sonvat hóa nên có thể bỏ qua.

Các sonvat nói chung kém bền, phần lớn bị phá hủy khi làm bay hơi dung dịch. Nhưng cũng có những sonvat tương đối bền, chúng có thể tách ra khỏi dung dịch dưới dạng tinh thể gọi là các *sonvat tinh thể*. Nếu dung môi là nước thì gọi là các *hidrat tinh thể* và nước nằm trong các tinh thể này được gọi là *nước kết tinh*.

Thí dụ khi cho dung dịch  $\text{CuSO}_4$  bay hơi tới một lúc nào đó sẽ thoát ra các hidrat tinh thể  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Khi các chất hòa tan vào nhau thì các phân tử của chúng khuếch tán vào nhau và tương tác với nhau.

Nếu năng lượng liên kết giữa các phân tử dung môi và chất tan lớn hơn giữa chất tan - chất tan và dung môi - dung môi thì quá trình hòa tan là tỏa nhiệt và ngược lại.

Trong trường hợp các tương tác này là bằng nhau thì nhiệt hòa tan  $\Delta H_{ht} = 0$ . Đây là các dung dịch lí tưởng.

Sự hòa tan chất khí trong lỏng nói chung kèm theo sự giải phóng năng lượng vì khi đó chỉ có quá trình sonvat hóa, thêm vào đó phần động năng của các phân tử khí giảm đi, sẽ biến thành nhiệt.

Quá trình hòa tan của chất rắn và lỏng trong lỏng thường kèm theo sự tăng entropi của hệ. Chính vì vậy mặc dù sự hòa tan của đa số các tinh thể là thu nhiệt nhưng quá trình hòa tan vẫn là tự xảy ra.

Trong quá trình hòa tan, hàm entanpi tự do của hệ giảm dần cho tới khi đạt giá trị cực tiểu thì chất tan không tan được nữa dù có khuấy bao nhiêu đi chăng nữa. Dung dịch thu được có tên gọi là *dung dịch bão hòa*.

#### 4. ĐỘ HÒA TAN

*Độ hòa tan của một chất là nồng độ của dung dịch bão hòa chất đó.* Do đó có thể biểu diễn độ hòa tan bằng các phương pháp biểu diễn nồng độ. Trong thực tế người ta thường biểu diễn độ hòa tan bằng số gam chất tan có trong 100g dung môi và kí hiệu là S.

Người ta quy ước :

$S > 10$  : Dễ tan

$S < 1$  : Khó tan

$S < 0,01$  : Coi như thực tế không tan

Độ hòa tan của một chất ngoài sự phụ thuộc vào bản chất của chất tan và bản chất của dung môi, còn phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất<sup>1</sup>.

Cho tới nay chưa có một định luật nào về độ hòa tan của các chất. Thực nghiệm cho thấy *các chất có cấu tạo phân tử giống nhau thì dễ hòa tan trong nhau*. Quy tắc này có nghĩa rằng nếu phân tử của dung môi là không phân cực hoặc phân cực nhỏ thì nó có khả năng hòa tan tốt các chất mà phân tử của chúng là không phân cực hoặc phân cực nhỏ, còn các chất phân cực lớn thì tan ít và các chất có cấu tạo ion thì thực tế không tan. Ngược lại nếu phân tử của dung môi là phân cực lớn thì hòa tan tốt các chất phân cực và một phần các hợp chất không phân cực.

Thí dụ các phân tử benzen và lưu huỳnh ( $S_8$ ) là không phân cực nên lưu huỳnh hòa tan tốt trong benzen (dung môi không phân cực) và thực tế không hòa tan trong nước (dung môi phân cực).

---

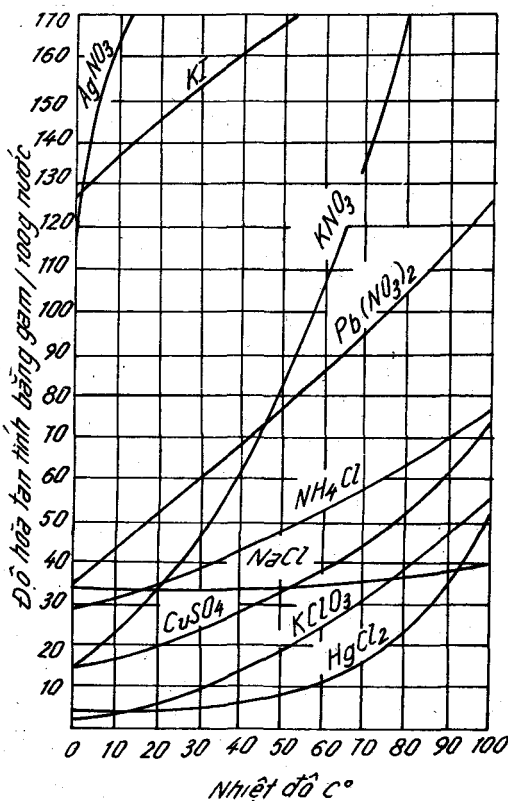
(1) Áp suất ảnh hưởng rất ít tới độ hòa tan của chất rắn.

Quy tắc này có thể giải thích được dễ dàng nếu ta chú ý tới lực tương tác giữa các phân tử dung môi và chất tan và sự tăng entropi khi hòa tan (đã khảo sát ở mục 3).

#### 4.1. Độ hòa tan của chất rắn.

Độ hòa tan của hầu hết các chất rắn tăng khi nhiệt độ tăng. Thí dụ độ hòa tan của  $KNO_3$  (tính bằng g/100g nước) phụ thuộc vào nhiệt độ như sau :

Nhiệt độ °C	0	20	40	60	80	100
Độ hòa tan	13,5	31,5	64	110	169	247



Hình 5. Sự phụ thuộc của độ hòa tan của một số muối vào nhiệt độ

Sự phụ thuộc của độ hòa tan của các chất rắn khác nhau vào nhiệt độ cũng khác nhau (hình 5)

Ở một nhiệt độ xác định, độ hòa tan của một chất có một giá trị hoàn toàn xác định. Nếu làm nguội dung dịch bão hòa của một chất ở nhiệt độ  $T_2$  xuống nhiệt độ  $T_1$  thì lượng dư  $a = S_2 - S_1$  sẽ kết tinh lại. Nhưng nếu làm nguội rất cẩn thận dung dịch bão hòa của một số chất thì lượng dư  $a$  không kết tinh lại. Lúc này ta được một dung dịch có nồng độ lớn hơn nồng độ của dung dịch bão hòa. Các dung dịch như thế được gọi là dung dịch quá bão hòa.

Dung dịch quá bão hòa là dung dịch chứa

*lượng chất tan lớn hơn độ hòa tan của nó ở nhiệt độ đó.*

Dung dịch quá bão hòa về mặt nhiệt động là không bền, nó chỉ tồn tại ở trạng thái tĩnh và không có mặt tinh thể của chất hòa tan. Nếu cho tinh thể của chất đó hoặc tinh thể đồng hình với nó vào thì lượng dư a sẽ kết tinh lại và dung dịch trở lại trạng thái bão hòa. Lắc mạnh hoặc lấy đũa thủy tinh cọ vào thành bình đôi khi cũng có tác dụng tương tự.

Nguyên nhân của hiện tượng quá bão hòa là do sự tạo thành các trung tâm kết tinh ban đầu hay thường gọi là các "mầm tinh thể" rất khó khăn<sup>1</sup>.

#### **4.2. Độ hòa tan của chất lỏng.**

Hầu hết các chất lỏng hòa tan tương hỗ vào nhau có thể xảy ra các trường hợp sau :

- Hòa tan vô hạn : thí dụ glyxêrin hòa tan trong nước theo bất kì tỉ lệ nào. Lượng chất nào nhiều thì chất đó là dung môi.

- Hòa tan có giới hạn : Thí dụ thêm dần từng giọt benzen vào nước và lắc, đầu tiên benzen tan nhưng đến một lúc nào đó sẽ phân làm hai lớp : lớp trên là benzen bão hòa nước, còn lớp dưới là nước bão hòa benzen.

Trong đa số trường hợp khi nhiệt độ tăng thì độ hòa tan tương hỗ vào nhau của các chất lỏng tăng.

#### **4.3. Độ hòa tan của khí. Định luật Henry.**

Quá trình hòa tan của khí như đã nói ở trên thường kèm theo sự giải phóng năng lượng. Do đó khi tăng nhiệt độ thì cân bằng.

*Khí trên mặt chất lỏng  $\rightleftharpoons$  khí hòa tan  $\Delta H < 0$  chuyển dịch từ phải sang trái nghĩa là độ hòa tan của khí giảm đi.*

Quy luật trên đúng với các dung môi phân cực.

Độ hòa tan của khí trong các dung môi hữu cơ thường tăng lên khi nhiệt độ tăng vì quá trình hòa tan là thu nhiệt.

---

(1) Mục 2 chương VII sẽ khảo sát chi tiết hơn về mặt nhiệt động.

Khi tăng áp suất thì cân bằng trên chuyển dịch từ trái sang phải, độ hòa tan của khí sẽ tăng lên.

*Ở nhiệt độ không đổi, khối lượng chất khí hòa tan trong một thể tích chất lỏng xác định tỉ lệ thuận với áp suất của nó trên bề mặt chất lỏng.*

Định luật này do Henry (1775-1836) thiết lập.

Nếu gọi  $p$  là áp suất của khí và  $m$  là khối lượng khí hòa tan vào trong một thể tích xác định của chất lỏng thì biểu thức toán học của định luật Henry có dạng :

$$m = kp \quad (4-1)$$

Trong đó  $k$  là hệ số tỉ lệ phụ thuộc vào bản chất của khí và của dung môi.

Nếu trên mặt chất lỏng có một hỗn hợp khí thì độ hòa tan của mỗi khí sẽ tỉ lệ với áp suất riêng phần của nó.

Định luật Henry chỉ đúng với các khí có độ hòa tan nhỏ và không tác dụng hóa học với dung môi và ở khu vực áp suất không lớn.

## B. TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH

Sự có mặt của chất hòa tan và tương tác giữa các phân tử chất tan với các phân tử của dung môi làm cho tính chất của dung dịch khác với tính chất của dung môi nguyên chất.

Trong phạm vi chương trình ta giới hạn ở việc nghiên cứu *dung dịch chứa chất hòa tan không bay hơi và chất hòa tan không tạo dung dịch rắn với dung môi*. Trước hết ta khảo sát áp suất hơi bão hòa của các dung dịch này vì như đã thấy ở chương trước nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc có liên quan chặt chẽ với áp suất hơi bão hòa.

### 1. Áp suất hơi bão hòa của dung dịch chứa chất hòa tan không bay hơi. Định luật Raoult 1.

Để cho đỡ phức tạp ta khảo sát dung môi chứa một chất tan nghĩa là ta khảo sát hệ hai cấu tử. Các kết luận rút ra được cũng đúng cho hệ nhiều cấu tử.

Gọi 1 là dung môi và 2 là chất hòa tan và  $\mu_1^o$  là thế hóa của dung môi nguyên chất. Thế hóa của dung môi trong dung dịch sẽ là  $\mu_1$

$$\mu_1 = \mu_1^o + RT \ln N_1$$

Như thế khi có mặt chất hòa tan, thế hóa của dung môi sẽ giảm đi một lượng là  $RT \ln N_1$ .

Đối với dung môi nguyên chất, khi cân bằng  $L \rightleftharpoons H$  được thiết lập ở một nhiệt độ nào đó thì thế hóa của hai pha phải bằng nhau.

$$\mu_{1.0}^l = \mu_{1.0}^h = \mu_{1.0}^o + RT \ln P_{1.0}$$

Chỉ số o chỉ chất nguyên chất.

Vì thế hóa của dung môi trong dung dịch luôn luôn nhỏ hơn thế hóa của dung môi nguyên chất ở cùng một nhiệt độ nên cân bằng

$$\text{dung dịch} \rightleftharpoons \text{hơi}$$

Sẽ được thiết lập ở áp suất hơi bão hòa thấp hơn so với dung môi nguyên chất.

*Vậy áp suất hơi bão hòa của dung dịch chứa chất hòa tan không bay hơi luôn luôn nhỏ hơn áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất ở cùng một nhiệt độ.*

Nếu gọi  $N_1$  là nồng độ phần mol của dung môi  $P_1$  và  $P_{1.0}$  lần lượt là áp suất hơi bão hòa của dung dịch và áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất ở cùng một nhiệt độ thì bằng thực nghiệm năm 1887 nhà vật lí Pháp Raoult đã thiết lập được

$$\boxed{P_1 = N_1 P_{1.0}} \quad (1-1)$$

Nhưng

$$N_1 = 1 - N_2$$

nên

$$P_1 = (1 - N_2) P_{1.0}$$

hay

$$\frac{P_{1.0} - P_1}{P_{1.0}} = \frac{\Delta P}{P_{1.0}} = N_2$$



$$\boxed{\frac{\Delta P}{P_{1.0}} = N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}} \quad (1-2)$$

$\frac{\Delta P}{P_{1.0}}$  : độ giảm áp suất hơi bão hòa tương đối của dung dịch.

$n_2$  : số mol chất hòa tan

$n_1$  : số mol dung môi

Những dung dịch tuân theo định luật Raoult với mọi giá trị của  $N_1$  gọi là *dung dịch lí tưởng*.

Thông thường các dung dịch chỉ tuân theo (4-2) khi  $N_1 \rightarrow 1$  nghĩa là dung dịch loãng mới tuân theo định luật Raoult. Những dung dịch này được gọi là *dung dịch lí tưởng loãng*. Khi đó  $n_1 \gg n_2$ , ta có thể coi  $n_1 + n_2 \approx n_1$  và (1-2) trở thành :

$$\boxed{\frac{\Delta P}{P_{1.0}} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{m}{n_1 M}} \quad (1-3)$$

Trong đó :  $m$  : lượng chất hòa tan có trong  $n_1$  mol dung môi  
 $M$  : Khối lượng mol của chất hòa tan.

Và định luật Raoult có thể phát biểu như sau :

*Độ giảm áp suất hơi bão hòa tương đối của dung dịch loãng chứa chất hòa tan không bay hơi tỉ lệ với số mol của chất hòa tan có trong một lượng dung môi xác định.*

Từ (1-3) thấy rằng có thể xác định được khối lượng mol của chất hòa tan không bay hơi nếu đo được áp suất bão hòa của dung dịch.

*Thí dụ :*

Ở 50°C áp suất hơi bão hòa của dung dịch chứa 23g chất hòa tan trong 250g rượu êtylic bằng 207,2 mmHg. Xác định khối lượng mol của chất hòa tan biết rằng áp suất hơi bão hòa của rượu êtylic nguyên chất ở nhiệt độ này bằng 219,8 mm Hg ?

*Giải :*

Từ (1-3)

$$M = \frac{m p_{1.0}}{n_1 \Delta P}$$

$$\Delta P = 219,8 - 207,2 = 12,6$$

$$n_1 = \frac{250}{46} = 5,43 \text{ (khối lượng mol của rượu êtylic = 46g)}$$

$$M = 23 \frac{219,8}{5,43 \cdot 12,6} = 73,89g.$$

## 2. NHIỆT ĐỘ SÔI VÀ NHIỆT ĐỘ ĐÔNG ĐẶC CỦA DUNG DỊCH CHỨA CHẤT HÒA TAN KHÔNG BAY HƠI

### 2.1. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch chứa chất hòa tan không bay hơi. Định luật Raoult 2.

Ở chương trước ta đã dùng giản đồ pha để khảo sát tính chất nhiệt động của hệ một cấu tử. Trong mục này ta cũng dùng quy tắc pha Gibbs và các đường cong  $P = f(T)$  để xây dựng giản đồ trạng thái của dung dịch nhưng cần chú ý *thông số trạng thái của hệ ngoài áp suất và nhiệt độ ra còn có nồng độ*.

Trước hết ta xét hệ 2 pha nằm cân bằng với nhau

$$L = H$$

$$\begin{aligned} C &= K - \phi + 2 \\ &= 2 - 2 + 2 = 2 \end{aligned}$$

Áp suất hơi bão hòa của dung dịch ngoài sự phụ thuộc vào nhiệt độ còn phụ thuộc vào nồng độ của dung dịch. *Vậy khác với dung môi nguyên chất nhiệt độ sôi của dung dịch ngoài sự phụ thuộc vào áp suất trên mặt dung dịch còn phụ thuộc vào nồng độ của chất tan.*

$$T_s = f(P, C)$$

Hệ hai pha rắn, lỏng nằm cân bằng với nhau

$$C = 2 - 2 + 2 = 2$$

*Nhiệt độ đông đặc (nóng chảy) ngoài sự phụ thuộc vào áp suất bên ngoài còn phụ thuộc vào nồng độ chất tan.*

$$T_{nc} = f(P, C)$$

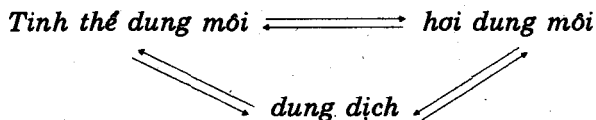
Hệ rắn, hơi nằm cân bằng với nhau

$$R = H$$

Vì hơi chỉ gồm có hơi của dung môi (chất hòa tan không bay hơi) và chất tan không tạo dung dịch rắn với tinh thể của dung môi nên giống như trường hợp của dung môi nguyên chất áp suất hơi bão hòa là hàm chỉ của nhiệt độ

$$P = f(T)$$

Hệ ba pha rắn, lỏng, hơi nằm cân bằng với nhau.



Tại điểm ba

$$C = 2 - 3 + 2 = 1$$

Vậy khác với dung môi nguyên chất (hệ vô biến), hệ là nhất biến. Nhiệt độ chất tan sẽ ảnh hưởng lên vị trí của điểm ba.

Khi xuất hiện pha thứ tư (tinh thể của chất tan)

$$C = 2 - 4 + 2 = 0$$

Hệ là vô biến. Áp suất, nhiệt độ, nồng độ giữ nguyên cho tới khi toàn bộ dung dịch trở thành một khối rắn (gồm tinh thể của dung môi và tinh thể chất tan).

Từ sự phân tích ở trên và dựa vào định luật Raoult ta có thể xây dựng được dáng điệu giản đồ pha của dung dịch chứa chất hòa tan không bay hơi.

Số thông số trạng thái là 3 (P, T, C) nên giản đồ pha sẽ là giản đồ trong không gian ba chiều. Nếu ta lấy một mặt cắt vuông góc với trục OC (trục nồng độ) thì giản đồ pha sẽ là giản đồ trong không gian hai chiều.

Vì nồng độ trong trường hợp này là không đổi, nên áp suất hơi bão hòa của dung dịch chỉ là hàm của nhiệt độ.

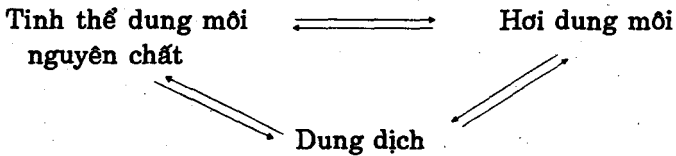
$$P = f(T)$$

Hình 6 là giản đồ pha của nước và dung dịch nước chứa chất hòa tan không bay hơi ở các nồng độ khác nhau. Từ giản đồ này ta dễ dàng thấy dung dịch chứa chất hòa tan không bay

hơi sôi ở nhiệt độ cao hơn và đông đặc ở nhiệt độ thấp hơn so với dung môi nguyên chất :

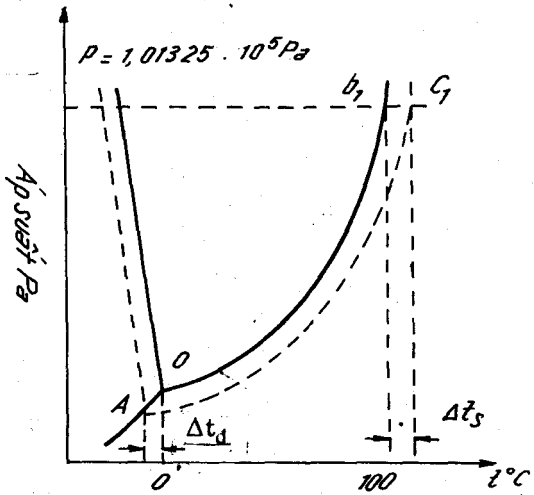
Thật vậy theo định nghĩa nhiệt độ sôi chuẩn thì nhiệt độ sôi của một chất lỏng phải ứng với giao điểm của đường thẳng  $p = 1,01325 \cdot 10^5 \text{Pa}$  ( $P = 760 \text{mmHg}$ ) và đường cong biểu thị sự phụ thuộc áp suất hơi bão hòa của chất lỏng vào nhiệt độ. Trên giản đồ đối với nước nguyên chất là điểm  $b_1$  (nhiệt độ tương ứng là  $100^\circ\text{C}$ ), còn đối với dung dịch có nồng độ  $C$  là điểm  $c_1$  (ứng với nhiệt độ cao hơn  $100^\circ\text{C}$ ).

Tại nhiệt độ đông đặc của dung dịch loãng chứa chất hòa tan không bay hơi, tinh thể dung môi nguyên chất xuất hiện đầu tiên. Theo điều kiện tổng quát của cân bằng pha thì cân bằng :



chỉ được thiết lập khi áp suất hơi bão hòa trên tinh thể dung môi nguyên chất phải bằng áp suất hơi bão hòa của dung môi trên dung dịch. Vậy nhiệt độ đông đặc của dung dịch loãng chứa chất hòa tan không bay hơi là nhiệt độ tại đó áp suất hơi bão hòa của dung môi trên dung dịch bằng áp suất hơi bão hòa của dung môi trên tinh thể nguyên chất của nó.

Trên giản đồ pha ta thấy nó là giao điểm của



Hình 6. Giản đồ pha của nước và dung dịch nước có nồng độ  $C$

đường cong biểu thị sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa của tinh thể dung môi nguyên chất vào nhiệt độ và đường cong biểu thị sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa của dung dịch loãng chứa chất hòa tan không bay hơi vào nhiệt độ. Đó là điểm A ứng với nhiệt độ thấp hơn so với nhiệt độ đông đặc của nước nguyên chất (điểm O).

Từ giản đồ trên ta cũng thấy *nồng độ của dung dịch càng lớn thì nhiệt độ sôi của dung dịch càng tăng, còn nhiệt độ đông đặc của dung dịch càng giảm*. Về mặt định lượng Raoult đã thiết lập được rằng :

*Độ giảm nhiệt độ đông đặc và độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch loãng chứa chất hòa tan không bay hơi tỉ lệ với lượng chất tan có trong một lượng dung môi xác định.*

Nếu gọi :

$\Delta t_s$  = nhiệt độ sôi của dung dịch ( $t_{sdd}$ ) - nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất ( $t_{sdm}$ ) = độ tăng nhiệt độ sôi.

$\Delta t_d$  = nhiệt độ đông đặc của dung môi nguyên chất

( $t_{ddm}$ ) - nhiệt độ đông đặc của dung dịch ( $t_{ddd}$ ) = độ giảm nhiệt độ đông đặc.

$\mathcal{E}$  : nồng độ molan (số mol chất tan có trong 1000g dung môi)

thì biểu thức toán học của định luật Raoult 2 có dạng

$$\Delta t_s = k_s \mathcal{E} \quad (2-1)$$

$$\Delta t_d = k_d \mathcal{E} \quad (2-2)$$

Trong đó  $k_s$  và  $k_d$  là những hệ số tỉ lệ chỉ phụ thuộc vào bản chất của dung môi,  $k_s$  được gọi là *hằng số nghiệm sôi* và  $k_d$  được gọi là *hằng số nghiệm đông*.

Dung môi	$k_s$	$k_d$
Nước	0,52	1,86
Benzen	2,64	5,07

Nếu gọi  $m$  là khối lượng chất tan (tính bằng gam) có trong 1000g dung môi và  $M$  là khối lượng mol của chất tan thì

$\mathcal{E} = \frac{m}{M}$  và (2-1) và (2-2) sẽ có dạng :

$$\Delta t_s = k_s \frac{m}{M} \quad (2-3)$$

$$\Delta t_d = k_d \frac{m}{M} \quad (2-4)$$

Từ (2-3) và (2-4) thấy rằng có thể xác định được khối lượng của phân tử chất tan không bay hơi bằng cách đo nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch loãng của chúng.

*Thí dụ :*

Xác định khối lượng phân tử của glixêrin biết rằng dung dịch chứa 2,76g glixêrin trong 200g nước đông đặc ở  $-0,279^\circ\text{C}$  ?

*Giải :*

Từ (2-4) rút ra :

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

Khối lượng của glixêrin có trong 1000g nước

$$m = 2,76 \frac{1000}{200} = 13,8\text{g}$$

Độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch :

$$\Delta t_d = 0^\circ\text{C} - (-0,279^\circ\text{C}) = 0,279^\circ\text{C}$$

Khối lượng mol glixêrin

$$M = 1,86 \frac{13,8}{0,279} = 92\text{g}$$

Vậy khối lượng phân tử của glixêrin bằng 92 đơn vị cacbon.

Phép đo nhiệt độ đông đặc cho kết quả chính xác nên thường được dùng để xác định khối lượng phân tử của chất hòa tan không bay hơi.

## 2.2. Quá trình sôi và quá trình đông đặc của dung dịch loãng chứa chất hòa tan không bay hơi.

Vì khi các dung dịch loãng chứa chất hòa tan không bay hơi sôi chỉ các phân tử của dung môi thoát ra nên nồng độ của dung dịch tăng và do đó áp suất hơi bão hòa của dung dịch giảm đi. Sự giảm áp suất hơi bão hòa này làm cho dung dịch không sôi được nữa. Muốn cho dung dịch tiếp tục sôi phải tiếp tục tăng nhiệt độ. *Vậy khác với dung môi nguyên chất, trong quá trình sôi nhiệt độ của dung dịch tiếp tục tăng.*

Nhưng nhiệt độ sôi của dung dịch không tiếp tục tăng mãi mà tới một nhiệt độ nào đó sẽ dừng lại, tại nhiệt độ này bắt đầu xuất hiện tinh thể của chất hòa tan làm cho thành phần của dung dịch không thay đổi do đó nhiệt độ của dung dịch không tăng lên nữa. Bậc tự do của hệ lúc này  $C = 2 - 3 + 1 = 0$ .

(áp suất trên mặt dung dịch không đổi = 1atm)

Ta biết rằng chất tan chỉ kết tinh khi nồng độ của nó lớn hơn độ hòa tan, cho nên khi dung dịch loãng đông đặc thì các tinh thể của dung môi thoát ra đầu tiên. Kết quả là nồng độ của dung dịch tăng lên và do đó nhiệt độ đông đặc của dung dịch tiếp tục giảm.

*Vậy khác với dung môi nguyên chất, trong quá trình đông đặc nhiệt độ của dung dịch tiếp tục giảm.*

Tuy nhiên, nhiệt độ của dung dịch không tiếp tục giảm đi mãi. Khi nồng độ của dung dịch hơi lớn hơn nồng độ của dung dịch bão hòa ở nhiệt độ đó một ít thì đồng thời với tinh thể của dung môi còn xuất hiện tinh thể của chất tan. Bậc tự do của hệ lúc này

$$C = 2 - 4 + 2 = 0$$

(một pha lỏng, một pha hơi và hai pha rắn là tinh thể của dung môi và tinh thể của chất hòa tan) và nhiệt độ giữ nguyên cho tới khi tất cả dung dịch đông đặc thành một khối rắn. Khối này gồm các tinh thể của dung môi và tinh thể của chất hòa tan và được gọi là *otectic*. *Nhiệt độ ở đó tạo thành otectic được*

*gọi là nhiệt độ otecti và nồng độ tương ứng với lúc tạo thành otectic gọi là nồng độ otecti.*

Dung dịch của mỗi một chất có một nhiệt độ otecti nhất định. Thí dụ nhiệt độ otecti của dung dịch  $\text{KNO}_3$  và  $\text{CaCl}_2$  lần lượt là  $-2,9^\circ\text{C}$  và  $-55^\circ\text{C}$ .

*Cần chú ý rằng chỉ ở nhiệt độ otecti, tinh thể của dung môi mới có thể tồn tại đồng thời với tinh thể của chất hòa tan. Ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ otecti chúng không thể cùng tồn tại và nếu cho chúng tiếp xúc với nhau thì pha nào (thường là dung môi) có áp suất hơi bão hòa lớn hơn sẽ biến mất.*

Thí dụ khi trộn nước đá với tinh thể  $\text{NaCl}$  ở nhiệt độ thường, nước đá sẽ tan ra và nhiệt độ của hỗn hợp giảm xuống dưới  $0^\circ\text{C}$ .

Hiện tượng này được giải thích như sau :

Nước đá và tinh thể  $\text{NaCl}$  chỉ có thể tồn tại đồng thời ở  $-21,2^\circ\text{C}$  (nhiệt độ otecti của dung dịch  $\text{NaCl}$ ). Ở nhiệt độ thường, nước đá có áp suất hơi bão hòa lớn hơn nên sẽ tan ra. Khi nóng chảy, nước đá hấp thụ nhiệt nên nhiệt độ của hỗn hợp giảm xuống.

Trong thực tế, ứng dụng hiện tượng này để tạo các hỗn hợp làm lạnh. Bằng cách trộn nước đá với  $\text{CaCl}_2$  tinh thể, lần đầu tiên, năm 1792, nhà bác học Nga Lôvit đã tạo được nhiệt độ  $-50^\circ\text{C}$ .

### 3. ÁP SUẤT THẨM THẤU

#### 3.1. Sự thẩm thấu.

Ta hãy quan sát thí nghiệm sau :

Trong một ống hình chữ U có khóa ở giữa. Đổ mực xanh vào nhánh A còn nhánh B đổ nước. Sau đó mở khóa. Một lúc sau thấy dung dịch ở hai nhánh đều có cùng một màu xanh nhưng nhạt hơn màu của mực xanh ở ống A lúc ban đầu. Điều này chứng tỏ các phân tử mực đã khuếch tán từ nhánh A sang nhánh B và các phân tử nước thì ngược lại khuếch tán từ nhánh B sang nhánh A. Hiện tượng này được gọi là sự khuếch tán hai



chiều. Động lực của sự khuếch tán hai chiều này là do thế hóa của các cấu tử ở hai nhánh A và B khác nhau : thế hóa của nước ở nhánh B lớn hơn thế hóa của nước ở nhánh A ; thế hóa của mực ở nhánh A lớn hơn thế hóa của mực ở nhánh B. Kết quả sự khuếch tán hai chiều là dẫn tới sự san bằng về thế hóa của hai cấu tử nghĩa là san bằng nồng độ của chúng.

Qua thí nghiệm này ta thấy rằng giữa khí và chất hòa tan có điểm giống nhau :

- Khí chiếm toàn bộ thể tích của bình.
- Chất hòa tan chiếm toàn bộ thể tích của dung dịch.

Bây giờ ta ngăn hai dung dịch trên bằng một màng ngăn. Nếu màng này chỉ cho các phân tử của dung môi đi qua và ngăn các phân tử của chất hòa tan lại thì màng đó được gọi là *màng bán thấm* và hiện tượng các phân tử dung môi đi qua màng bán thấm gọi là *sự thấm thấu*.

Màng bán thấm có nhiều trong thiên nhiên và cũng có thể chế tạo được. Màng của nhiều loại củ thí dụ màng củ cải, là những màng bán thấm. Màng bán thấm có thể chế tạo bằng cách sau : lấy một bình hình trụ bằng gốm xốp (có nhiều lỗ) tẩm dung dịch  $\text{CuSO}_4$ , sau đó nhúng vào dung dịch  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Khi đó ở các lỗ nhỏ tạo thành kết tủa  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  chỉ cho các phân tử nước đi qua và giữ các phân tử của chất hòa tan lại.

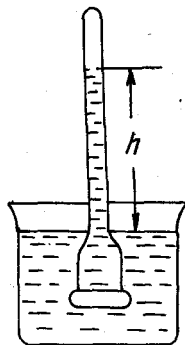
Hiện tượng thấm thấu đóng một vai trò rất quan trọng trong sự sống của các cơ thể động vật và thực vật. Vỏ tế bào là những màng bán thấm cho các phân tử nước đi qua nhưng các chất tan trong chất lỏng bên trong tế bào hầu như không đi qua được. Khi nước thấm thấu qua màng tế bào làm tăng áp suất bên trong tế bào và làm cho vỏ của nó căng nhẹ lên và giữ cho tế bào ở trạng thái căng đó. Chính nhờ hiện tượng thấm thấu này mà các phần mềm của thực vật như lá, cánh hoa... có tính đàn hồi. Khi thiếu nước thể tích của chất lỏng trong tế bào giảm đi, vỏ tế bào bị xẹp đi và lá, hoa sẽ bị héo. Ngoài ra nhờ hiện tượng

thấm thấu mà cây có thể hút được nước từ đất lên để nuôi các tế bào.

### 3.2. Áp suất thẩm thấu.

Ta hãy làm thí nghiệm sau :

Nhúng bình A, thành của nó là một màng bán thấm, đựng dung dịch đường vào cốc nước B (hình 7). Do sự thẩm thấu một lúc sau thấy cột dung dịch trong bình A dâng lên dần và tới độ cao  $h$  thì sự thẩm thấu dừng lại. Tính chất thẩm thấu của dung dịch được đặc trưng bằng một đại lượng gọi là *áp suất thẩm thấu* về giá trị nó bằng áp suất cần tác dụng lên dung dịch để làm ngừng sự thẩm thấu.



HÌNH 7. Sơ đồ thí nghiệm về sự thẩm thấu

Trong thí nghiệm trên, áp suất thẩm thấu chính bằng áp suất thủy tĩnh của cột dung dịch có chiều cao là  $h$ . Thực nghiệm cho thấy chiều cao  $h$  không phụ thuộc vào hình dáng của bình A mà chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và nồng độ của dung dịch.

Dựa vào sự phân tích các kết quả thực nghiệm và dựa vào nhận xét về sự tương tự giữa chất hòa tan và chất khí năm 1886, Van't Hoff phát biểu một định luật như sau :

*Áp suất thẩm thấu của các dung dịch loãng bằng áp suất của chất hòa tan có được nếu nó ở trạng thái khí ở cùng nhiệt độ với dung dịch và chiếm một thể tích bằng thể tích của dung dịch.*

Biểu thức toán học của định luật này chính là phương trình trạng thái khí lí tưởng Clapeyron-Mendéléep

$$pv = \frac{m}{M} RT \quad (3-1)$$

Trong đó :

$p$  : áp suất thẩm thấu của dung dịch chứa  $m$  gam chất tan trong thể tích  $v$  và ở nhiệt độ  $T(K)$

M : Khối lượng mol của chất hòa tan

R : hằng số khí lí tưởng (giá trị của nó phụ thuộc vào đơn vị tính áp suất và thể tích v).

Bằng cách đo áp suất thẩm thấu của dung dịch và dựa vào (3-1) ta có thể xác định được khối lượng mol của các chất hòa tan.

*Thí dụ :*

Áp suất thẩm thấu của dung dịch chứa 3g đường trong 250 ml dung dịch ở 12°C bằng  $8,314 \cdot 10^4 \text{ N.m}^{-2}$ . Xác định khối lượng mol của đường.

*Giải.*

$$\begin{aligned} \text{Từ (3-1) rút ra : } M &= \frac{mRT}{pv} \\ &= \frac{3 \times 8,314 \times (273 + 12)}{8,314 \cdot 10^4 \times 0,25 \cdot 10^{-3}} = 342 \text{ g} \end{aligned}$$

*Ghi chú :*

- Các định luật Raoult chỉ đúng đối với các dung dịch loãng chứa chất tan không bay hơi và không điện li.

- Công thức (3-1) chỉ đúng đối với dung dịch loãng của các chất không điện li.

## CÂU HỎI ÔN TẬP

1. Thế nào là hệ thống phân tán, huyền phù, nhũ tương, dung dịch keo, dung dịch thật, chất hòa tan, dung môi ?
2. Giữa dung dịch thật, hợp chất hóa học, hỗn hợp cơ học có gì giống nhau và có gì khác nhau ?
3. Quá trình hòa tan xảy ra như thế nào ? Thế nào là dung dịch bão hòa ?
4. Tại sao có quá trình hòa tan thu nhiệt và quá trình hòa tan phát nhiệt ?
5. Các phương pháp biểu diễn nồng độ và ứng dụng của chúng ?

6. Độ hòa tan của một chất phụ thuộc vào những yếu tố nào ? Tại sao ? Thế nào là dung dịch quá bão hòa ? Tính chất của dung dịch quá bão hòa ?
7. Tính chất của dung dịch và tính chất của dung môi nguyên chất khác nhau như thế nào ? Tại sao ?
8. Độ giảm áp suất hơi bão hòa tương đối, độ tăng nhiệt độ sôi, độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch chứa chất hòa tan không bay hơi phụ thuộc vào những yếu tố nào ? Tại sao ? Ý nghĩa của mỗi một đại lượng trong biểu thức của hai định luật Raoult ?
9. Sẽ có hiện tượng gì xảy ra khi :
  - a) Thả miếng nước đá vào nước lỏng giữ ở  $0^{\circ}\text{C}$  ?
  - b) Thả miếng nước đá vào dung dịch nước giữ ở  $0^{\circ}\text{C}$  ?
  - c) Một cốc nước nguyên chất và cốc nước đường được đặt vào trong cùng một cái chuông thủy tinh.  
Giải thích ? Từ đó rút ra kết luận gì ?
10. Thế nào là sự thẩm thấu, áp suất thẩm thấu ? Ý nghĩa của mỗi một đại lượng trong công thức tính áp suất thẩm thấu ?

## BÀI TẬP

1. Cần bao nhiêu KOH và nước để điều chế 75 lít dung dịch KOH 12% có khối lượng riêng  $d = 1100 \text{ kg.m}^{-3}$  ? Xác định nồng độ  $\text{mol.l}^{-1}$  của dung dịch ?

Đ.S : 9,9 kg KOH  
72,6 kg nước  
2,35M.

2. Cần bao nhiêu mililit dung dịch KOH 40% ( $d = 1460 \text{ kg.m}^{-3}$ ) để điều chế 800ml dung dịch KOH 12% ( $d = 1100 \text{ kg.m}^{-3}$ ) ?

Đ.S : 180,8ml

3. Để trung hòa 20ml dung dịch axit nồng độ 0,1N cần 8 ml dung dịch NaOH. Tính lượng NaOH có trong 1 lít dung dịch ?

Đ.S : 10g

4. Để trung hòa 20ml dung dịch chứa 12 gam kiềm trong 1 lít phải dùng 24 ml dung dịch axit 0,25N. Xác định đương lượng của kiềm ?

D.S : 40

5. Khi hòa tan 32 gam  $\text{CuSO}_4$  khan vào nước tỏa ra một nhiệt lượng là 13,221 kJ. Khi hòa tan 50g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  vào nước thu một nhiệt lượng là 2,343 kJ. Tính nhiệt hidrat hóa của  $\text{CuSO}_4$  ?

D.S :  $-77,613 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

6. Một hỗn hợp khí gồm 40%  $\text{N}_2\text{O}$  và 60% NO (theo thể tích) hòa tan trong nước cho tới khi bão hòa ở  $17^\circ\text{C}$  và dưới áp suất không đổi. Tính thành phần phần trăm của hỗn hợp khí trong nước ? Cho biết độ hòa tan của  $\text{N}_2\text{O}$  ở  $17^\circ\text{C}$  là 690 ml và độ hòa tan của NO là 50 ml trong 1 lít nước.

D.S : 90,2%  $\text{N}_2\text{O}$  và 9,8 % NO

7. Áp suất hơi của dung dịch chứa 13,68 gam đường  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  trong 90 gam nước ở  $65^\circ\text{C}$  sẽ là bao nhiêu nếu áp suất hơi nước bão hòa ở nhiệt độ này bằng 187,5 mmHg ?

D.S : 186mmHg

8. Áp suất của hơi nước bão hòa ở  $70^\circ\text{C}$  bằng 233,8 mmHg. Ở cùng nhiệt độ này, áp suất hơi của dung dịch chứa 12 gam chất hòa tan trong 270 gam nước bằng 230,68 mmHg. Xác định khối lượng phân tử của chất tan ?

D.S : 60 đ.v.C

9. Tính nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch chứa 9 gam glucôzơ ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) trong 100 gam nước ?

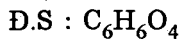
D.S :  $100,26^\circ\text{C}$  ;  $- 0,93^\circ\text{C}$

10. Khi hòa tan 3,24 gam lưu huỳnh vào 40 gam benzen nhiệt độ sôi của dung dịch tăng lên  $0,81^\circ$ . Tính xem trong dung dịch này, một phân tử lưu huỳnh gồm mấy nguyên tử ?

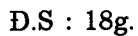
D.S : 8

11. Xác định công thức phân tử của một chất chứa 50,69% carbon ; 4,23% hiđrô và 45,08% oxi ? Biết rằng dung dịch

chứa 2,13 gam chất này trong 60 gam benzen đông đặc ở  $4,25^{\circ}\text{C}$  và nhiệt độ đông đặc của benzen nguyên chất là  $5,5^{\circ}\text{C}$  ?



12. Trong 1 lít dung dịch phải có bao nhiêu gam glucôzơ  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  để cho áp suất thẩm thấu của nó bằng áp suất thẩm thấu của dung dịch chứa 3 gam andêhit fomic HCHO trong 1 lít ở cùng nhiệt độ đó.



CHƯƠNG VI  
DUNG DỊCH ĐIỆN LI

1. TÍNH CHẤT BẤT THƯỜNG CỦA CÁC  
DUNG DỊCH AXIT, BAZƠ VÀ MUỐI.

Thực nghiệm cho thấy áp suất thẩm thấu, độ giảm áp suất hơi bão hòa tương đối, độ tăng nhiệt độ sôi, độ giảm nhiệt độ đông đặc của các dung dịch axit, bazơ và muối đo được bằng thực nghiệm luôn luôn lớn hơn so với tính theo lí thuyết. Thí dụ độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch chứa 1 g NaCl trong 100g nước tính theo công thức của Raoult.

$$\Delta_{td} = k_d \frac{m}{M} = 1,86 \frac{10}{58,5} = 0,318^\circ$$

Những giá trị thực tế đo được là  $0,617^\circ$ , nghĩa là lớn hơn gần gấp 2 lần so với tính theo lí thuyết.

Để phù hợp với thực nghiệm, Van't Hoff đề nghị đưa vào các công thức tính áp suất thẩm thấu, độ giảm áp suất hơi bão hòa tương đối, độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc một hệ số  $i$  gọi là *hệ số Van't Hoff*.

$$P' = iCRT = iP$$

$$\frac{\Delta P'}{P_{1,0}} = i \frac{n_2}{n_1} = i \frac{\Delta P}{P_{1,0}}$$

$$\Delta t' = ikC = i\Delta t$$

Từ đó :

$$i = \frac{P'}{P} = \frac{\Delta t'}{\Delta t} = \frac{\Delta p'}{\Delta p} \quad (1-1)$$

Như vậy hệ số  $i$  cho biết áp suất thẩm thấu  $P'$ , độ giảm áp suất hơi bão hòa tương đối  $\frac{\Delta p'}{P_{1,0}}$  độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc  $\Delta t'$  đo được bằng thực nghiệm lớn hơn so với tính theo lý thuyết ( $P, \Delta p/p_{1,0}, \Delta t$ ) bao nhiêu lần.

Giá trị của  $i$  được xác định bằng thực nghiệm.

Đối với các dung dịch của các chất khác nhau,  $i$  có giá trị khác nhau (bảng 1) và khi dung dịch càng loãng thì  $i$  càng tiến dần tới 2, 3, 4.

BẢNG 1. Giá trị của hệ số  $i$  đối với dung dịch của một số muối có nồng độ là 0,2N.

Muối	Độ giảm nhiệt độ đông đặc		$i = \frac{\Delta t'_d}{\Delta t_d}$
	Tính theo Raoult ( $\Delta t_d$ )	Đo được $\Delta t'_d$	
KCl	0,372	0,673	1,81
KNO <sub>3</sub>	0,372	0,664	1,78
MgCl <sub>2</sub>	0,186	0,519	2,79
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,186	0,461	2,18

Một đặc điểm khác của các dung dịch axit, bazơ và muối là chúng dẫn điện.

## 2. THUYẾT ĐIỆN LI

### 2.1. Thuyết điện li của Arrhenius.

Ở chương trước ta đã thấy áp suất thẩm thấu, độ giảm áp suất hơi bão hòa tương đối, độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc của các dung dịch loãng chứa chất hòa tan không bay hơi chỉ phụ thuộc vào nồng độ của dung dịch chứ không phụ thuộc vào số phân tử của chất tan có trong 1 l dung dịch. Tính chất bất thường của các dung dịch axit, bazơ và muối theo Arrhenius (Svante Arrhenius) chỉ có thể giải thích được nếu giả thiết rằng khi hòa tan vào nước, các phân tử axit, bazơ và



muối phân li thành các phần tử nhỏ hơn. Vì dung dịch của các axit, bazơ và muối dẫn điện nên các phần tử này phải mang điện. Vì các phần tử là trung hòa về điện nên các phần tử này phải tích điện trái dấu. Những phần tử tích điện trái dấu này được Arrhenius gọi là ion.

*Hiện tượng các phân tử phân li thành các ion gọi là sự điện li hay sự ion hóa.*

*Những chất khi hòa tan vào dung môi các phân tử của chúng phân li thành ion gọi là chất điện li.*

*Như thế theo Arrhenius nguyên nhân của tính bất thường và tính dẫn điện của các dung dịch axit, bazơ và muối là sự điện li của các phân tử của chúng.*

Từ đó :

$$i = \frac{\text{Số phần tử có trong dung dịch}}{\text{Số phân tử hòa tan}}$$

Thuyết điện li của Arrhenius (1887) giải thích được tính bất thường và tính dẫn điện của các dung dịch axit, bazơ và muối. Tuy nhiên, thuyết này chưa cho thấy nguyên nhân của sự điện li, chưa giải thích được tại sao cùng 1 chất, thí dụ HCl, trong dung môi này dẫn điện (trong nước) nhưng trong dung môi khác lại không dẫn điện (trong benzen). Thiếu sót cơ bản của Arrhenius là chưa để ý tới tương tác giữa các phân tử của chất tan và dung môi.

## 2.2. Thuyết điện li hiện đại.

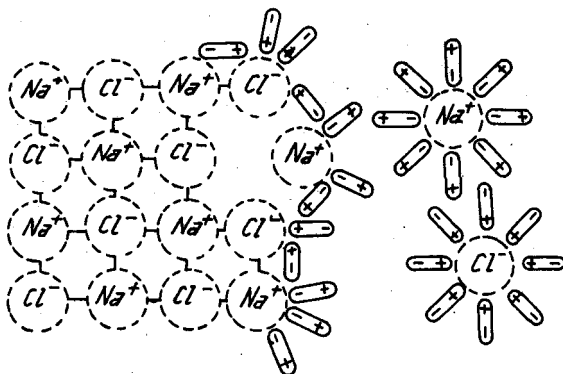
Viện sĩ Liên Xô I.A. Cablucốp (1857-1942) cho rằng nguyên nhân cơ bản của sự điện li là sự tác dụng tương hỗ giữa chất điện li và các phân tử dung môi để tạo thành các ion bị solvat hóa.

Giả thuyết của Cablucốp đã được thực nghiệm thừa nhận. Để làm sáng tỏ sự đúng đắn của thuyết này ta hãy khảo sát quá trình điện li của một số chất.

### 2.2.a. Sự điện li của hợp chất ion.

Xét sự điện li của NaCl trong nước.

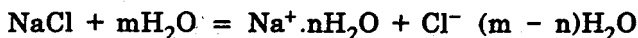
Các ion  $\text{Na}^+$  và  $\text{Cl}^-$  nằm trên bề mặt tinh thể do dao động không ngừng và do tương tác với các phân tử  $\text{H}_2\text{O}$  phân cực



Hình 8. Sơ đồ sự điện li của NaCl

tách ra khỏi mạng lưới tinh thể và đi vào dung dịch dưới dạng ion bị hidrat hóa (h.8)

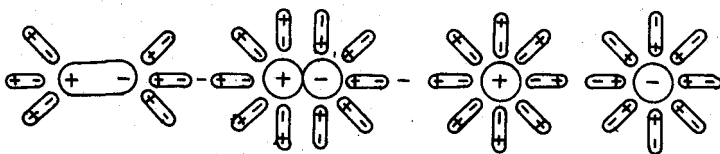
Như vậy, có thể biểu diễn sự điện li của NaCl bằng phương trình sau :



Từ sơ đồ trên ta thấy rằng các ion ở trong dung dịch khác với các ion nằm trong mạng lưới tinh thể. Thực vậy ion  $\text{Cu}^{2+}$  trong tinh thể  $\text{CuSO}_4$  khan không màu nhưng trong dung dịch nước có màu xanh da trời vì kết hợp thêm 4 phân tử  $\text{H}_2\text{O}$  tạo thành  $\text{Cu}^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

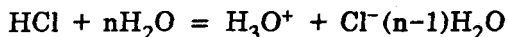
### 2.2.b. Sự điện li của hợp chất phân cực.

Các phân tử có liên kết cộng hóa trị phân cực khi hòa tan vào nước cũng phân li thành các ion.



Hình 9. Sơ đồ sự điện li của phân tử phân cực HCl

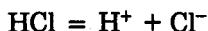
Dưới tác dụng của điện trường do các cực của các phân tử  $H_2O$  gây ra, liên kết cộng hóa trị phân cực chuyển dần thành liên kết ion và phân tử phân li thành ion.



$H_3O^+$  gọi là ion hiđrôxoni.

Như vậy kết quả của sự điện li không phải là tạo thành các ion tự do mà tạo thành những ion bị hidrat hóa.

Để đơn giản phương trình điện li thường viết :



Từ các sự khảo sát trên thấy rằng vai trò của dung môi đối với sự điện li rất quan trọng. Ngoài nước ra, còn nhiều dung môi khác như axit fomic, axêton, hidro florua lỏng v.v... cũng có tác dụng ion hóa. Phân tử của dung môi phân cực càng mạnh, hằng số điện môi của nó càng lớn thì tác dụng ion hóa của nó càng mạnh.

### 3. CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH CỦA CHẤT ĐIỆN LI YẾU.

#### 3.1. Chất điện li mạnh, chất điện li yếu.

*Chất điện li mạnh là chất khi hòa tan vào nước thì tất cả các phân tử của chúng phân li thành ion, nghĩa là trong dung dịch không còn các phân tử không điện li.*

Các axit mạnh, bazơ mạnh và đa số các muối tan là các chất điện li mạnh. Dung dịch của chúng dẫn điện tốt.

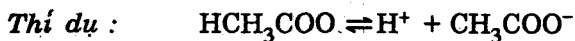
Để chỉ sự điện li hoàn toàn, trong phương trình điện li ghi dấu bằng (=) :



*Chất điện li yếu là chất khi hòa tan vào nước chỉ một phần các phân tử phân li thành ion.*

Các axit hữu cơ, vô cơ yếu, các bazơ yếu và một số muối như  $HgCl_2$ ,  $CdCl_2$ ... là những chất điện li yếu.

Trong dung dịch của các chất điện li yếu, các phân tử không phân li nằm cân bằng động với các ion của chúng. Để biểu thị cân bằng động này ta dùng dấu.



### 3.2. Độ điện li $\alpha$ .

Độ điện li  $\alpha$  là tỉ số phân tử phân li trên số phân tử hòa tan

$$\alpha = \frac{\text{Số phân tử phân li}}{\text{Số phân tử hòa tan}}$$

Từ định nghĩa suy ra  $0 < \alpha \leq 1$

*Thí dụ :* Trong 1 lít dung dịch  $\text{HCH}_3\text{COO}$  0,1M có 0,00132 mol phân li, độ điện li  $\alpha$  sẽ là :

$$\alpha = \frac{0,00132}{0,1} = 0,0132 \text{ hay } 1,32\%$$

### 3.3. Hằng số điện li.

Xét sự điện li của chất điện li yếu AB



Ta có 
$$K = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]}$$

Hằng số cân bằng K ở đây gọi là *hằng số điện li*, nó đặc trưng cho khả năng điện li của một chất. Giá trị của K càng lớn thì sự điện li càng mạnh và ngược lại.

Đối với một chất điện li cho trước, hằng số điện li K chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

### 3.4. Sự liên hệ giữa hằng số điện li và độ điện li - Định luật pha loãng Ostwald.

Gọi C là nồng độ  $\text{mol.l}^{-1}$  của chất điện li AB và  $\alpha$  là độ điện li của nó.

Số mol phân li là :  $C\alpha$ .

Số mol chưa phân li :  $C - C\alpha$ .

Số mol ion  $\text{A}^+$  và số mol ion  $\text{B}^- = C\alpha$ .

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

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

(3-1)

Đó là biểu thức toán học của định luật pha loãng Ostwald.

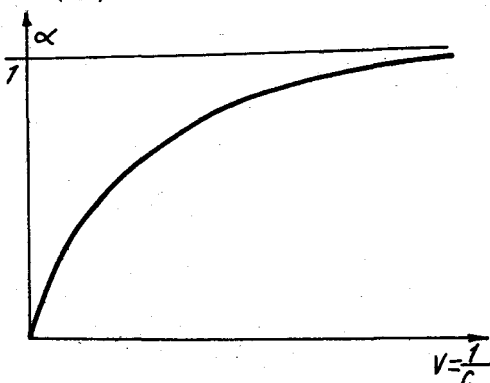
Từ (3-1) thấy rằng khi  $\alpha$  tăng thì  $1 - \alpha$  giảm, do đó  $\alpha^2/1 - \alpha$  sẽ tăng. Ở nhiệt độ không đổi K là một hằng số do đó muốn cho

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C = \text{hằng số}$$

thì C phải giảm, nghĩa là độ loãng của dung dịch phải tăng.

Vậy dung dịch càng loãng thì độ điện li càng lớn và ngược lại.

Khi độ loãng  $\left(\frac{1}{C}\right)$  tiến tới vô cùng thì  $\alpha \rightarrow 1$ .



Hình 10. Sự phụ thuộc của độ điện li  $\alpha$  vào độ loãng  $(1/C)$  của dung dịch.

Biểu thức (3-1) cho phép tính độ điện li ở các nồng độ khác nhau nếu biết hằng số điện li. Ngược lại nếu biết độ điện li ở một nồng độ nào đó thì tính được hằng số điện li.

**Thí dụ 1 :** Tính hằng số điện li của axit axêtic, biết rằng trong dung dịch 0,1M độ điện li  $\alpha = 0,0132$

**Giải :**

Axit axêtic điện li theo :



Hằng số điện li của axit axêtic

$$K = C \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = 0,1 \frac{(0,0132)^2}{1 - 0,0132} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

*Thí dụ 2 :*

Tính độ điện li của axit axêtic trong dung dịch nồng độ 0,001 M ?  
Cho biết hằng số điện li của axit axêtic bằng  $1,76 \cdot 10^{-5}$ .

*Giải :*

$$\text{Từ (3-1) : } C\alpha^2 + K\alpha - K = 0$$

$$\alpha = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 + 4KC}}{2C}$$

Chỉ lấy được nghiệm  $\alpha > 0$

Thay giá trị của K và C vào ta được :

$$\alpha = 0,125 \text{ hay } 12,5\%$$

nếu  $\alpha < 5\%$  thì với mức độ không cần chính xác lắm có thể coi  $1 - \alpha \approx 1$ . Do đó :

$$K = C\alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

(3-2)

*Thí dụ :* Tính độ điện li của axit xyanhydric HCN trong dung dịch nồng độ 0,05M ? Cho biết hằng số điện li của HCN bằng  $7 \cdot 10^{-10}$ .

*Giải :*

Vì HCN là một chất điện li rất yếu (K rất nhỏ) nên trong điều kiện nồng độ của bài toán có thể hi vọng rằng  $\alpha < 5\%$ . Ta hãy thử thay giá trị của K và C vào (3-2)

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{7 \cdot 10^{-10}}{0,005}} = 1,18 \cdot 10^{-4}$$

Hay  $\alpha = 0,0118\%$ .<sup>(1)</sup>

### 3.5. Các phương pháp xác định độ điện li.

*3.5.a. Xác định độ điện li theo độ giảm nhiệt độ đông đặc.*

Nếu gọi N là số phân tử hòa tan,  $\alpha$  là độ điện li và q là số ion mà một phân tử phân li ra thì :

---

(1) Trong trường hợp nếu thấy  $\alpha > 5\%$  thì phải dùng (3-1) để tính  $\alpha$ .

- Số phân tử phân li sẽ là :  $\alpha N$
- Số phân tử không phân li :  $N - \alpha N$
- Số ion có trong dung dịch :  $q\alpha N$

Số phân tử có trong dung dịch  $N' =$  Số ion không phân li.

$$N' = q\alpha N + N - \alpha N = N(q\alpha + 1 - \alpha)$$

Nhưng :

$$i = \frac{N'}{N} = \frac{N(q\alpha + 1 - \alpha)}{N}$$

Từ đó

$$\alpha = \frac{i - 1}{q - 1} \quad (3-3)$$

Biết  $i$  có thể tính được  $\alpha$  và ngược lại.

*Thí dụ :*

Dung dịch chứa 8g NaOH trong 1000g nước đông đặc ở  $-0,677^\circ\text{C}$ . Xác định độ điện li  $\alpha$ .

*Giải :*

$$\text{Ta có : } i = \frac{\Delta t'_d}{\Delta t_d}$$

$$\Delta t'_d = 0^\circ - (-0,677^\circ) = 0,677^\circ$$

$$\Delta t_d = k_d \frac{m}{M} = 1,86 \frac{8}{40} = 0,372^\circ$$

$$i = \frac{0,677}{0,372} = 1,82$$

Độ điện li của NaOH trong dung dịch này :

$$\alpha = \frac{i - 1}{q - 1} = \frac{1,82 - 1}{2 - 1} = 0,82$$

hay  $\alpha = 82\%$

*Ghi chú :* Về nguyên tắc  $\alpha$  có thể xác định bằng cách đo áp suất thẩm thấu, độ giảm áp suất hơi bão hòa và độ tăng nhiệt độ sôi, nhưng các phép đo này cho kết quả kém chính xác hơn

phép đo độ giảm nhiệt độ đông đặc nên thực tế hay xác định độ điện li bằng cách đo độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch.

*3.5.b\*. Xác định độ điện li bằng cách đo độ dẫn điện.*

Trong thực tế thường xác định độ điện li của một chất ở nồng độ nào đó bằng cách đo độ dẫn điện của dung dịch.

Độ dẫn điện riêng của dung dịch là độ dẫn điện của 1 cm<sup>3</sup> dung dịch.

$$\chi = 1/\rho$$

Trong đó  $\rho$  là **điện trở riêng** của dung dịch.

Các dung dịch điện li dẫn được điện là nhờ các ion, do đó độ dẫn điện của dung dịch sẽ tỉ lệ với nồng độ các ion và tốc độ di chuyển của chúng. Nồng độ của ion như đã biết phụ thuộc vào nồng độ của chất điện li và độ điện li của nó. Khi pha loãng dung dịch một mặt làm giảm nồng độ của dung dịch nhưng mặt khác làm tăng độ điện li do đó nồng độ của ion biến đổi rất phức tạp. Kết quả dẫn tới là sự phụ thuộc của độ dẫn điện riêng của dung dịch vào nồng độ của nó rất phức tạp. Cho tới nay cũng chưa thiết lập được một quy luật nào về sự phụ thuộc này.

Do đó để xác định độ điện li người ta không đo độ dẫn điện riêng mà đo độ dẫn điện đương lượng của dung dịch.

*Độ dẫn điện đương lượng là độ dẫn điện của một thể tích dung dịch chứa một đương lượng gam của chất điện li. Nó chỉ phụ thuộc vào độ điện li. Chất nào điện li càng mạnh thì độ dẫn điện đương lượng càng lớn và ngược lại.*

Nếu gọi C là nồng độ đương lượng gam thì  $V = \frac{1000}{C}$  ml chính là thể tích chứa một đương lượng gam của chất điện li.

Nếu gọi  $\chi$  là độ dẫn điện của 1 cm<sup>3</sup> dung dịch này thì độ dẫn điện đương lượng của dung dịch sẽ là :

$$\lambda = \chi \cdot V = \chi \cdot \frac{1000}{C}$$

Do  $\chi$  sẽ tính được  $\lambda$ .



Khi pha loãng dung dịch thì độ điện li tăng (số ion có trong thể tích V sẽ tăng) do đó độ dẫn điện đương lượng sẽ tăng. Nhưng độ dẫn điện đương lượng của dung dịch không tăng mãi theo sự tăng độ loãng của dung dịch mà tới một giới hạn nào đó sẽ dừng lại. Sở dĩ như vậy vì khi pha loãng dung dịch tới một độ loãng nào đó, gọi là độ loãng vô cùng, thì tất cả các phân tử phân li thành ion ( $\alpha = 1$ ); nên nếu tiếp tục pha loãng dung dịch thì số ion cũng không thể tăng hơn nữa và do đó độ dẫn điện đương lượng cũng không tăng nữa. Độ dẫn điện đương lượng ở độ loãng vô cùng gọi tắt là độ dẫn điện vô cùng và kí hiệu là  $\lambda_{\infty}$ .

Nếu gọi N là số phân tử có trong một đương lượng gam của chất điện li và q là số ion mà một phân tử phân li ra thì số ion có trong dung dịch ở độ loãng đã cho sẽ là  $N\alpha q$ .

Số ion có trong dung dịch ở độ loãng vô cùng ( $\alpha = 1$ ) sẽ là  $Nq$ .

Vì độ dẫn điện của dung dịch tỉ lệ với số ion và với tốc độ di chuyển của chúng, nên :

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{N\alpha q u}{Nq u_{\infty}}$$

Trong đó u và  $u_{\infty}$  là tốc độ di chuyển của các ion ở các độ loãng khảo sát.

Nếu  $u = u_{\infty}$ <sup>(1)</sup> thì :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (3-4)$$

Độ dẫn điện đương lượng vô cùng  $\lambda_{\infty}$  của một chất có một giá trị xác định nên từ (3-4) thấy rằng nếu đo được độ dẫn điện đương lượng thì có thể xác định được độ điện li  $\alpha$  ở bất kì nồng độ nào.

---

(1) Giả thiết này chỉ đúng đối với các dung dịch loãng của chất điện li yếu, đối với các dung dịch có nồng độ ion lớn (chất điện li mạnh) giả thiết này không còn đúng nữa, ta sẽ xét ở mục 4.

Phương pháp đo độ dẫn điện đương lượng của dung dịch còn là một trong những phương pháp xác định hằng số điện li.

### 3.6. Sự chuyển dịch cân bằng ion.

Sự điện li của chất điện li yếu là một phản ứng hai chiều nên cân bằng giữa các ion và các phân tử không phân li chỉ được bảo toàn khi điều kiện tồn tại (nồng độ, nhiệt độ...) của cân bằng không biến đổi. Nếu thay đổi một trong các điều kiện tồn tại thì cân bằng ion sẽ bị phá vỡ để thiết lập một cân bằng mới.

Sự chuyển dịch cân bằng này cũng tuân theo nguyên lí Le Châtelier.

Để làm sáng tỏ vấn đề này ta hãy khảo sát sự chuyển dịch cân bằng trong dung dịch axit axêtic.



Nếu ta tăng nồng độ của một trong 2 ion có trong dung dịch, thí dụ ion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  chẳng hạn (bằng cách cho vào dung dịch một lượng tinh thể  $\text{NaCH}_3\text{COO}^-$ ) thì theo nguyên lí Le Châtelier cân bằng sẽ chuyển dịch về phía phân tử không phân li nghĩa là làm giảm độ điện li của  $\text{HCH}_3\text{COO}$ .

*Vậy nếu đưa vào dung dịch của một chất điện li yếu các ion đồng loại (nghĩa là những ion của chất điện li phân li ra) thì độ điện li sẽ giảm.*

## 4. TRẠNG THÁI CỦA CHẤT ĐIỆN LI MẠNH TRONG DUNG DỊCH

Nghiên cứu bằng quang phổ thấy rằng trong dung dịch của các chất điện li mạnh không thấy có vết của các phân tử không phân li. Điều đó cho phép kết luận khi hòa tan vào nước thì tất cả các phân tử của chất điện li mạnh phân li thành ion. Nhưng trong thực tế độ điện li  $\alpha$  xác định bằng các phương pháp đã trình bày ở trên ngay đối với các chất điện li rất mạnh cũng luôn luôn nhỏ hơn 1 và chỉ khi dung dịch rất loãng  $\alpha$  mới tiến tới 1.

Những mâu thuẫn trên có thể giải thích như sau :

Trong dung dịch loãng của chất điện li yếu, nồng độ các ion rất nhỏ. Khoảng cách giữa các ion rất lớn nên có thể bỏ qua lực tĩnh điện tác dụng tương hỗ giữa chúng. Nhưng trong dung dịch của chất điện li mạnh, nồng độ ion rất lớn, khoảng cách giữa các ion nhỏ nên phải kể tới lực hút và lực đẩy giữa các ion. Các ion tích điện cùng dấu sẽ đẩy nhau còn các ion tích điện ngược dấu sẽ hút nhau. Kết quả là mỗi một ion sẽ được các ion tích điện ngược dấu bao quanh và tạo thành những "khí quyển ion". Nếu các ion không chuyển động thì khí quyển ion là đối xứng. Dung dịch càng đậm đặc thì lực tác dụng tương hỗ giữa các ion càng lớn, các ion có khuynh hướng sắp xếp giống như trong mạng lưới tinh thể nhưng khác ở chỗ là khoảng cách giữa các ion lớn hơn, khoảng không gian giữa chúng là các phân tử dung môi và chúng bị sonvat hóa. Nhưng các phân tử dung môi luôn luôn chuyển động hỗn loạn nên lôi kéo các ion tham gia vào sự chuyển động nhiệt. Sự chuyển động nhiệt của các ion làm xáo trộn cấu tạo đối xứng của khí quyển ion. Như thế sự phân bố của các ion trong dung dịch bị chi phối bởi tương tác tĩnh điện và sự chuyển động nhiệt của chúng. Vì năng lượng tương tác tĩnh điện và động năng của các ion là xấp xỉ nhau nên sự phân bố này là trung gian giữa sự phân bố có quy luật và hỗn loạn.

Theo Debye và Hückel sự tạo thành các "khí quyển ion" ảnh hưởng lên các tính chất của dung dịch điện li (áp suất thẩm thấu, độ giảm áp suất hơi bão hòa, độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc, độ dẫn điện...) theo chiều giống như có sự kết hợp một phần các ion thành các phân tử nghĩa là theo chiều làm giảm độ điện li.

Để thấy rõ vấn đề này, ta hãy khảo sát ảnh hưởng của sự tạo thành "khí quyển ion" lên độ dẫn điện của dung dịch chất điện li mạnh.

Khi nhúng hai điện cực được nối với một nguồn điện vào dung dịch thì các ion sẽ chuyển động ưu tiên theo phương của điện trường : ion dương đi về catốt còn ion âm đi về anốt. Nhưng các ion trong dung dịch không phải là hoàn toàn tự do mà được

bao bọc bằng những "khí quyển ion" tích điện ngược dấu với chúng. Khi đi về catốt, ion dương sẽ bị "khí quyển ion" giữ lại. Sự làm giảm tốc độ di chuyển của ion vì nguyên nhân này gọi là *hiệu ứng điện di*. Khi ion dương rời khỏi tâm "khí quyển ion" thì "khí quyển ion" này bị phá vỡ. Tới vị trí mới do tương tác tĩnh điện, ion dương lại có khuynh hướng thiết lập một "khí quyển ion" mới. Sự phá vỡ và sự tái lập các "khí quyển ion" này mặc dù xảy ra rất nhanh nhưng không phải là ngay tức khắc mà đòi hỏi phải có thời gian. Vì ở vị trí mới, "khí quyển ion" chưa được thành lập kịp thời và ở phía sau "khí quyển ion" cũ chưa kịp bị phá vỡ nên nồng độ ion âm ở phía trước ion dương luôn luôn nhỏ hơn so với ở phía sau nó. Cấu tạo bất đối xứng này làm cho điện tích âm ở phía sau luôn luôn lớn hơn ở phía trước. Do đó mà ion dương bị hút trở lại. Sự làm giảm tốc độ di chuyển của ion do sự bất đối xứng này gọi là *hiệu ứng bất đối*.

Đối với các ion âm cũng có hình ảnh tương tự.

Vậy nguyên nhân chủ yếu làm giảm độ dẫn điện của dung dịch của chất điện li mạnh là hiệu ứng điện di và hiệu ứng bất đối. Nhưng hai hiệu ứng này như đã nói ở trên lại sinh ra do tạo thành "khí quyển ion", cho nên suy tới cùng sự làm giảm độ dẫn điện của dung dịch của các chất điện li mạnh là do tạo thành "khí quyển ion".

Ở nồng độ rất nhỏ, khoảng cách giữa các ion lớn, năng lượng tương tác tĩnh điện giữa các ion rất nhỏ so với động năng của ion, do đó không còn khí quyển ion nữa và các ion lúc này sẽ chuyển động với vận tốc lớn nhất.

Như thế cũng giống như chất điện li yếu khi nồng độ giảm thì độ dẫn điện đương lượng của dung dịch chất điện li mạnh cũng tăng theo. Nhưng ở đây cần chú ý rằng khác với chất điện li yếu, sự tăng này không phải do số ion tăng lên mà do tốc độ di chuyển của ion tăng lên.

Thường xác định độ điện li bằng cách đo độ dẫn điện đương lượng của dung dịch. Vì độ dẫn điện đương lượng  $\lambda$  của dung dịch chất điện li mạnh ở độ loãng bất kì nào cũng đều nhỏ hơn độ dẫn điện đương lượng vô cùng  $\lambda_{\infty}$  nên :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} < 1$$

Như thế độ điện li  $\alpha$  xác định bằng phương pháp đo độ dẫn điện đương lượng chỉ là độ điện li hiệu dụng hay thường gọi là *độ điện li "biểu kiến"*. Thực ra dù ở bất kì nồng độ nào, độ điện li của chất điện li mạnh luôn luôn bằng 1.

Khi nói tới độ điện li biểu kiến thí dụ của NaCl bằng 80% ta sẽ hiểu là có 80% ion được tự do còn 20% ion "mất tự do" vì tương tác tĩnh điện. Như thế nồng độ của mỗi một ion nếu không kể tới tương tác tĩnh điện giữa các ion, không thể đặc trưng cho tính chất của dung dịch. Để đặc trưng cho các tính chất của dung dịch của các chất điện li mạnh phải thay nồng độ bằng hoạt độ.

Ở nồng độ rất nhỏ, khoảng cách giữa các ion rất lớn, lực tương tác giữa các ion rất nhỏ nên có thể bỏ qua. Lúc này không còn "khí quyển ion" nữa và nồng độ thật của ion có thể đặc trưng cho tính chất của dung dịch.

## 5. THUYẾT AXIT - BAZƠ

### 5.1. Sơ lược sự phát triển khái niệm axit - bazơ.

Đến thế kỉ XVII, hóa học đã thu thập được một số tài liệu thực nghiệm trong đó đã phát hiện được một lớp hợp chất có tính chất chung và giống dấm (axit axêtic) và được gọi là *các axit*. Trước đó rất lâu, các nhà khoa học còn phát hiện được một lớp hợp chất khác có tính chất ngược với tính chất của các axit, tác dụng được với các axit và được gọi là *kiềm*. Năm 1744 Ruel mở rộng khái niệm về kiềm bằng cách coi chúng là một lớp hợp chất rộng hơn và được gọi là *bazơ*.

Các axit được đặc trưng bởi các tính chất sau của dung dịch nước của chúng.

- Phản ứng được với bazơ để tạo thành muối.
- Phản ứng được với một số kim loại cho hiđrô thoát ra.

- Làm biến đổi màu của các chất chỉ thị, thí dụ biến quỳ tím thành đỏ.

- Có vị chua.

Tính chất chung của các bazơ là dung dịch nước của chúng :

- Phản ứng được với axit tạo thành muối.

- Làm biến đổi màu của các chất chỉ thị, thí dụ làm xanh quỳ.

- Có vị "xà phòng".

Một câu hỏi đặt ra phải giải đáp lúc bấy giờ là tại sao hai lớp hợp chất này lại có tính chất chung, trong khi đó các muối lại không có ? Chỉ sau khi thuyết điện li của Arrhenius ra đời, câu hỏi này mới được giải đáp.

Dựa vào thuyết điện li của mình, Arrhenius đưa ra thuyết axit và bazơ.

*Axit là những hợp chất chứa hiđrô khi hòa tan vào nước các phân tử của chúng phân li thành ion hiđrô  $H^+$ .*

*Bazơ là mọi hợp chất chứa nhóm hiđrôxyl  $OH$  và khi hòa tan vào nước các phân tử của chúng phân li thành ion  $OH^-$ .*

Thuyết axit - bazơ của Arrhenius đã giải thích được nhiều dữ kiện thực nghiệm :

- Dung dịch của các axit (các bazơ) đều có tính chất chung vì đều có mặt ion  $H^+$  (ion  $OH^-$ ).

- Nhiệt trung hòa của phản ứng giữa các axit mạnh và các bazơ mạnh là một hằng số ( $- 57,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) : phản ứng trung hòa giữa một bazơ mạnh và một axit mạnh thực chất là phản ứng giữa  $H^+$  và  $OH^-$ ,



- Giữa tính xúc tác của các axit và độ dẫn điện của dung dịch của chúng có một sự tương ứng : ion  $H^+$  có tính xúc tác đồng thời rất dễ linh động (dẫn điện tốt).

Ngoài ra thuyết này còn cho phép tính định lượng độ mạnh của các axit và các bazơ dựa vào hằng số điện li của chúng.

Tuy nhiên có nhiều dữ kiện mà thuyết của Arrhenius không thể giải thích được.

- Các axit và bazơ có thể phản ứng với nhau mà không cần phân li thành các ion. Thí dụ phản ứng giữa HCl khan và các bazơ khan.

- Nhiều chất trong phân tử của chúng không có nhóm OH thí dụ  $\text{NH}_3$  và các amin  $\text{RNH}_2$ ... nhưng vẫn thể hiện tính bazơ. Thí dụ phản ứng giữa  $\text{NH}_3$  và HCl khan là phản ứng axit và bazơ điển hình.

- Tính xúc tác của axit không tương ứng với nồng độ ion  $\text{H}^+$ .

- Trong dung dịch nước, dựa vào các dữ kiện về năng lượng hydrat hóa của  $\text{H}^+$  (gần  $1000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) đã tính được tỉ số  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} : a_{\text{H}^+} = 10^{140}$  nghĩa là hầu như không có mặt ion  $\text{H}^+$ .

Ngoài ra thuyết của Arrhenius không áp dụng được cho trường hợp dung môi không phải là nước.

Thiếu sót cơ bản của Arrhenius là đã không để ý tới vai trò của dung môi và đã gán tính bazơ với ion  $\text{OH}^-$ .

Năm 1923, xuất hiện hầu như đồng thời hai thuyết mới tổng quát hơn.

Bronsted (J. Bronsted - Đan Mạch) và Lowry (T. Lowry - Anh) độc lập với nhau đưa ra thuyết prôtôn về axit - bazơ.

*Axit là mọi chất (phân tử, ion) có khả năng cho prôtôn, còn bazơ là mọi chất (phân tử, ion) có khả năng nhận prôtôn.*

Lewis (G. Lewis) coi prôtôn chỉ là một trường hợp đặc biệt của axit và đưa ra một thuyết tổng quát hơn.

*Axit là những phân tử, nguyên tử, ion thiếu electron.*

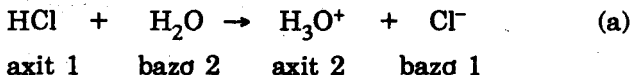
*Bazơ là những phân tử, nguyên tử, ion có một hoặc nhiều cặp electron chưa sử dụng.*

Thí dụ theo Lewis ion  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  là những axit,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$  là những bazơ.

Trong phạm vi chương trình, ta khảo sát chi tiết thuyết prôtôn của Bronsted và dùng nó tính độ pH của các dung dịch nước của axit, bazơ và muối.

## 5.2. Thuyết axit - bazơ của Bronsted.

Để làm sáng tỏ thuyết axit - bazơ của Bronsted ta hãy xét phản ứng điện li của HCl trong dung môi là nước :



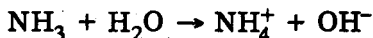
Trong phản ứng trên, HCl nhường proton cho H<sub>2</sub>O, vậy HCl là một axit và H<sub>2</sub>O là một bazơ.

Trong phản ứng nghịch, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> nhường proton cho Cl<sup>-</sup> vậy H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> là một axit, còn Cl<sup>-</sup> là một bazơ.

HCl được gọi là *axit liên hợp của bazơ Cl<sup>-</sup>*, còn H<sub>2</sub>O là *bazơ liên hợp của H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>*.

HCl - Cl<sup>-</sup> và H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O là các *cặp axit - bazơ liên hợp*.

Có thể nghĩ rằng, axit càng mạnh thì bazơ liên hợp với nó càng yếu và ngược lại. Tuy nhiên nhận xét này là chưa đầy đủ vì để một axit nhường proton cho một bazơ phải có một bazơ nhận proton, do đó *độ mạnh của một cặp axit - bazơ nào đó ngoài sự phụ thuộc vào bản chất của nó còn phụ thuộc vào bản chất của cặp axit - bazơ cùng tồn tại với nó. Điều đó cũng có nghĩa là khái niệm axit - bazơ có tính tương đối.* Thật vậy trong phản ứng (a) H<sub>2</sub>O là một bazơ, nhưng trong phản ứng :



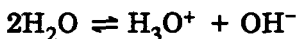
H<sub>2</sub>O lại đóng vai trò một axit.

Từ sự trình bày ở trên ta thấy muốn so sánh độ mạnh của các cặp axit - bazơ khác nhau phải đo tính axit của chúng đối với cùng một cặp axit - bazơ lấy làm chuẩn. Có thể dùng nhiều cặp chuẩn nhưng ở đây ta xét dung dịch nước nên cặp H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O được lấy làm chuẩn. Thang này gọi là *thang axit - bazơ đối với nước*.

## 5.3. Tích số ion của nước - Chỉ số hiđrô (độ pH).

### 5.3.a. Tích số ion của nước.

Nước nguyên chất, tuy với mức độ rất nhỏ cũng điện li theo phương trình :





$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,24 \cdot 10^{-18} \text{ (ở } 25^\circ\text{C)}$$

Vì nước điện li rất yếu nên có thể coi ( $\text{H}_2\text{O}$ ) không đổi và :

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,5 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$K[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Đặt  $K_{\text{H}_2\text{O}} = K[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

Ở nhiệt độ không đổi, K là một hằng số, do đó  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  là một hằng số và được gọi là tích số ion của nước, nó chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ (bảng 2).

Ở  $25^\circ\text{C}$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 3,24 \cdot 10^{-18} \times (55,5)^2 \approx 10^{-14}$$

**BẢNG 2.** Tích số ion của nước ở các nhiệt độ khác nhau.

Nhiệt độ $^\circ\text{C}$	$K_{\text{H}_2\text{O}}$
0	$0,13 \cdot 10^{-14}$
20	$1,00 \cdot 10^{-14}$
50	$5,66 \cdot 10^{-14}$
100	$74,00 \cdot 10^{-14}$

Trong nước nguyên chất (môi trường trung tính)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Ở  $25^\circ\text{C}$   $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

Môi trường trung tính là môi trường trong đó  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$   
và ở  $25^\circ\text{C}$   $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ .

(\*) Ở nhiệt độ thường (từ 20 đến  $25^\circ\text{C}$ ).  $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$

Khi thêm vào nước nguyên chất một lượng axit nào đó thì  $[H_3O^+]$  sẽ tăng và  $[OH^-]$  sẽ giảm do đó trong dung dịch axit  $[OH^-] < [H_3O^+]$ .

Môi trường axit là môi trường trong đó  $[H_3O^+] > [OH^-]$  và ở 25°C  $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

Lí luận tương tự ta có :

Môi trường kiềm là môi trường trong đó  $[H_3O^+] < [OH^-]$  và ở 25°C  $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$

### 5.3.b. Chỉ số hidrô (độ pH).

Biểu thị độ axit hoặc độ kiềm của dung dịch bằng nồng độ ion  $H_3O^+$  rất không có lợi vì có lũy thừa âm và thường là số thập phân. Năm 1920 Sorensen đưa vào khái niệm *chỉ số hidrô hay độ pH (đọc là độ pê-hat)*

$$pH = -\lg[H_3O^+]$$

Bảng 3. Cho biết sự liên quan giữa giá trị của độ pH và tính chất của môi trường.

BẢNG 3

$[H_3O^+]$	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$	$10^{-10}$	$10^{-11}$	$10^{-12}$	$10^{-13}$	$10^{-14}$
	← độ axit tăng							trung tính	độ kiềm tăng →						
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

### 5.4. Hằng số axit, hằng số điện li của axit.

Xét sự tương tác của axit HA với dung môi B



Hằng số điện li của HA trong dung môi B

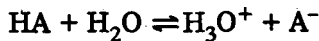
$$K_{HAB} = \frac{a_{BH^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA} \cdot a_B}$$

Nếu dung dịch là loãng :

$$K_{\text{HAB}} = \frac{[\text{BH}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{B}]}$$

$K_{\text{HAB}}$  là hằng số điện li của axit HA trong dung môi B.

Nếu dung môi B là nước :



$$K' = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Vì hoạt độ của  $\text{H}_2\text{O}$  có thể coi như không đổi nên :

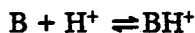
$$K' \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$

$K_a$  là hằng số điện li của axit HA trong nước.

Trong dung dịch loãng của HA :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Cân bằng (1) có thể biểu diễn dưới dạng hai cân bằng liên tiếp :



$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K_{\text{BH}^+} = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]}$$

Các hằng số  $K_{\text{HA}}$  và  $K_{\text{BH}^+}$  lần lượt được gọi là hằng số axit của HA và  $\text{BH}^+$ .

Dễ dàng thấy rằng :

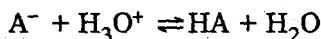
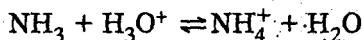
$$K_{\text{HAB}} = \frac{K_{\text{HA}}}{K_{\text{BH}^+}}$$

Thực nghiệm chỉ có thể đo được  $K_{HAB}$

Theo tính chất chung của hằng số cân bằng, *hằng số điện li của axit HA trong nước chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ*; ở nhiệt độ không đổi nó là một hằng số và đặc trưng cho khả năng điện li của HA trong nước:  $K_a$  càng lớn thì axit HA càng mạnh. Người ta quy ước:

- $K_a \geq 10^{-1}$  : axit mạnh
- $10^{-5} < K_a < 10^{-1}$  : axit mạnh trung bình
- $K_a < 10^{-5}$  : axit yếu

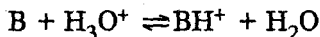
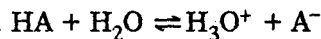
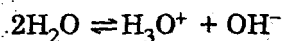
Để so sánh độ mạnh của các bazơ, ta có thể so sánh khả năng lấy proton của chúng ra khỏi  $H_3O^+$



Đây là những phản ứng nghịch của sự điện li của axit HA và  $NH_4^+$  trong nước. Do đó không cần đưa thêm một đại lượng nào để đặc trưng cho độ mạnh của các bazơ\*. Thí dụ để đặc trưng cho tính bazơ của  $NH_3$  có thể dùng  $K_a$  của  $NH_4^+$  (axit liên hợp của  $NH_3$ ).

### 5.5. Tính độ pH của các dung dịch axit, bazơ và muối.

Để tính pH của các dung dịch trước hết phải tính nồng độ ion  $H_3O^+$ . Trong các dung dịch axit - bazơ tồn tại đồng thời các cân bằng:



Do đó bài toán tính pH của các dung dịch axit, bazơ và muối thực chất là bài toán cân bằng hoá học. Sự phức tạp ở đây là ion  $H_3O^+$  tham gia đồng thời vào hai (có thể nhiều hơn) quá trình xảy ra trong cùng một không gian. Để giải bài toán này ngoài các hằng số cân bằng, nồng độ ban đầu của các chất, định

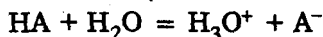
---

(\*) Trong các tài liệu khoa học hiện nay vẫn còn dùng cả  $K_a$  và  $K_b$ . Giữa  $K_a$  và  $K_b$  liên hệ với nhau bằng hệ thức  $K_a \cdot K_b = K_{H_2O} = 10^{-14}$ .

luật bảo toàn khối lượng các chất ra còn phải xử dụng nguyên lí tính trung hòa điện của dung dịch.

### 5.5.a - Tính pH của dung dịch axit mạnh.

Kết dung dịch axit mạnh HA nồng độ  $C_a$ .



Tồn tại đồng thời 4 phần tử :  $H_3O^+$ ,  $A^-$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$

Ta có :  $K_{H_2O} = [H_3O^+] [OH^-]$

$[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$  (do tính trung hòa điện)

Vì HA điện li hoàn toàn nên :

$$C_a = [A^-]$$

Do đó :

$$[H_3O^+] = C_a + \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]}$$

Hay :  $[H_3O^+]^2 - C_a[H_3O^+] - K_{H_2O} = 0$

Phương trình bậc 2 đối với  $[H_3O^+]$  cho hai nghiệm

$$[H_3O^+] = \frac{C_a \pm \sqrt{C_a^2 + 4K_{H_2O}}}{2} \quad (5-1)$$

Ta chỉ có thể lấy nghiệm  $[H_3O^+] > 0$  (ứng với dấu +). Nếu dung dịch HA không quá loãng thì  $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ . Ta có thể bỏ qua nồng độ  $[OH^-]$  trước  $[H_3O^+]$  của dung dịch :

$$[H_3O^+] \approx [A^-] = C_a$$

$$\boxed{pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg C_a} \quad (5-2)$$

Thí dụ 1 :

Tính pH của dung dịch HCl 0,1M

Giải :

Nồng độ  $[H_3O^+]$  do HCl phân li ra rất lớn so với  $[OH^-]$  do đó có thể tính pH gần đúng theo :

$$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg C_a = -\lg 10^{-1} = 1$$

Thí dụ 2 :

Tính pH của dung dịch HCl  $6,3 \cdot 10^{-8} \text{M}$ .

Giải :

Nếu dùng sự gần đúng ở trên ta được

$$\text{pH} = -\lg 6,3 \cdot 10^{-8} = 7,20$$

Kết quả này là vô lí.

Trong trường hợp này (dung dịch axit quá loãng) không thể dùng sự gần đúng (5-2) mà phải tính pH theo trường hợp tổng quát

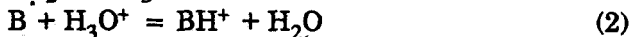
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{6,3 \cdot 10^{-8} + \sqrt{(6,3 \cdot 10^{-8})^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 13,6 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,87$$

5.5.b. Tính pH của dung dịch bazơ mạnh :

Xét dung dịch bazơ mạnh B nồng độ  $C_b$ .



(2) là hoàn toàn vì B là một bazơ mạnh)

Ta có :

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+]$$

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+] + C_b$$

Hay 
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + C_b[\text{H}_3\text{O}^+] - K_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

Giải phương trình bậc 2 đối với  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ta được hai nghiệm :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-C_b \pm \sqrt{C_b^2 + 4K_{\text{H}_2\text{O}}}}{2} \quad (5-3)$$

Chỉ lấy được nghiệm  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 0$  (nghiệm ứng với dấu +)

Nếu dung dịch bazơ không quá loãng thì  $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$  và ta có thể bỏ qua  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  trước  $[\text{OH}^-]$

$$[\text{OH}^-] \approx [\text{BH}^+] = C_b$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{C_b}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = 14 + \lg C_b$$

(5-4)

*Thí dụ 1.*

Tính pH của dung dịch NaOH 0,1M.

*Giải :*

Vì dung dịch NaOH không quá loãng nên ta có thể sử dụng sự gần đúng.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = 14 + \lg 0,1 = 13$$

*Thí dụ 2.*

Tính pH của dung dịch NaOH  $10^{-8}$ M.

*Giải.*

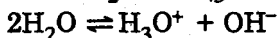
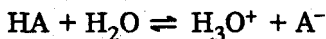
Trong trường hợp này (dung dịch NaOH quá loãng) không thể sử dụng sự gần đúng ở trên mà phải tính theo trường hợp tổng quát.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-10^{-8} + \sqrt{(6,3 \cdot 10^{-8})^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2}$$

$$\text{pH} = 7,02$$

*5.5.c - Tính pH của dung dịch axit yếu.*

Trong dung dịch tồn tại đồng thời hai cân bằng



và có các phân tử : HA,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{A}^-$  và  $\text{H}_2\text{O}$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \quad (1)$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2)$$

$$[\text{OH}^-] + [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (3)$$

$$[\text{HA}] = C_a - [\text{A}^-] \quad (4)$$

$$\text{Từ (1) : } [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Từ (3) :  $[A^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$

$$[A^-] = [H_3O^+] = \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]}$$

Từ (4) :  $[HA] = C_a - [H_3O^+] + \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]}$

Thay vào (2) ta được

$$K_a = \frac{\left( [H_3O^+] - \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]} \right) [H_3O^+]}{C_a - [H_3O^+] + \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]}}$$

Đây là phương trình bậc 3 đối với  $[H_3O^+]$

$$[H_3O^+]^3 + K_a[H_3O^+]^2 - (K_{H_2O} + K_a C_a)[H_3O^+] - K_a K_{H_2O} = 0$$

Giải chính xác phương trình này không phải là đơn giản. Tuy nhiên trong nhiều trường hợp do điều kiện cụ thể của bài toán có thể đi tới phương trình đơn giản hơn.

- Sự gần đúng cấp 1.

Nếu dung dịch là đủ axit thì  $[OH^-] \ll [H_3O^+]$  và ta có thể bỏ qua  $[OH^-]$  trước  $[H_3O^+]$ <sup>(1)</sup>

Từ (3)  $[H_3O^+] \approx [A^-]$

Từ (4)  $[HA] = C_a - [A^-] = C_a - [H_3O^+]$

Thay vào (2) ta được

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a - [H_3O^+]}$$

Hay  $[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_a = 0$

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2} \quad (5-5)$$

(1) Điều này có nghĩa bỏ qua sự điện ly của  $H_2O$



- Sự gần đúng cấp 2

Nếu axit rất yếu và nồng độ axit không quá nhỏ thì  $[A^-] \ll [HA]$

$$\text{Từ (3)} \quad [H_3O^+] \approx [A^-]$$

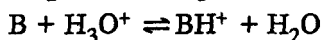
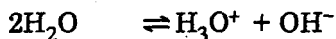
$$\text{Từ (4)} \quad [HA] \approx C_a^{(1)} \\ [H_3O^+]^2$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a}$$

$$\text{Từ đó :} \quad \boxed{[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a}} \quad (5-6)$$

5.5.d. Tính pH của dung dịch bazơ yếu

Trong dung dịch bazơ yếu tồn tại đồng thời hai cân bằng :



Ta có :

$$K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} \quad (1)$$

$$K_{H_2O} = [H_3O^+][OH^-] \quad (2)$$

$$[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-] \quad (3)$$

$$C_b = [B] + [BH^+] \quad (4)$$

Kết quả sẽ dẫn tới phương trình bậc 3 đối với  $[H_3O^+]$ .

- Sự gần đúng cấp 1

Nếu dung dịch đủ kiềm thì  $[H_3O^+] \ll [OH^-]$  và ta có thể bỏ qua  $[H_3O^+]$  trước  $[OH^-]^{(1)}$

$$\text{Từ (3)} \quad [BH^+] \approx [OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]}$$

$$\text{Từ (4)} \quad [B] = C_b - [BH^+] = C_b - \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]}$$

(1) Điều này tương đương với  $a < 50\%$ .

(2) Bỏ qua sự điện ly của  $H_2O$

Thay vào (1) và bằng các phép tính số học đơn giản ta đi tới phương trình bậc 2 đối với  $[H_3O^+]$  :

$$C_b [H_3O^+]^2 - K_{H_2O} [H_3O^+] - K_a K_{H_2O} = 0$$

Từ đó :

$$[H_3O^+] = \frac{K_{H_2O} \pm \sqrt{K_{H_2O}^2 + 4C_b K_a K_{H_2O}}}{2C_b} \quad (5-7)$$

- Sự gần đúng cấp 2

Nếu bazơ rất yếu ( $K_a$  rất lớn) và nồng độ bazơ không quá nhỏ thì  $[BH^+] \ll [B]$ . Ta có thể bỏ qua  $[H_3O^+]$  trước  $[OH^-]$  và  $[BH^+]$  trước  $[B]$ <sup>(1)</sup>.

Từ (3) và (4) :

$$[BH^+] = [OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]}$$

$$C_b = [B]$$

Thay vào (1) ta được :

$$K_a = \frac{C_b [H_3O^+]}{K_{H_2O} / [H_3O^+]} = \frac{C_b [H_3O^+]^2}{K_{H_2O}}$$

Từ đó :

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a K_{H_2O} / C_b} \quad (5-8)$$

Thí dụ

Tính độ pH của dung dịch methylamin  $CH_3NH_2$  0,2M ? Cho biết hằng số điện li của axit  $CH_3NH_3^+$  bằng  $2.10^{-11}$ .

Giải.

Thay giá trị của  $K_a$  và  $C_b$  vào (5-7) ta được

$$[H_3O^+] = 10^{-12}$$

$$pH = 12.$$

(1) Điều này tương đương với  $\alpha < 5\%$

Nếu thay giá trị của  $K_a$  và  $C_b$  vào (5-8) ta cũng được :

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-11} \cdot 10^{-14}}{0,2}} = 10^{-12}$$
$$pH = 12.$$

Trong trường hợp này sự gần đúng cấp 2 cũng được thỏa mãn.

### 5.5.e - Tính pH của các dung dịch muối.

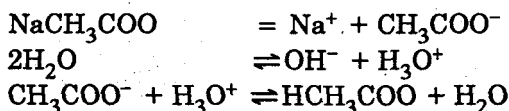
Muối là sản phẩm của sự trung hòa một axit bằng một bazơ. Khi hòa tan vào nước, các muối sẽ phân li thành các ion bị hidrat hóa.

Nếu ion của muối là những anion bazơ yếu (axit liên hợp là axit mạnh) và những cation axit yếu (bazơ liên hợp là bazơ mạnh) thì quá trình chỉ dừng lại ở đây và pH của dung dịch không thay đổi ( $pH = 7$ ).

Nếu muối có chứa hoặc anion bazơ mạnh (axit liên hợp là axit yếu) hoặc cation axit mạnh (bazơ liên hợp là bazơ yếu) thì chúng sẽ tương tác với nước. Hiện tượng đó được gọi là *sự thủy phân của muối*. Trong các trường hợp này pH của dung dịch sẽ thay đổi. Từ đó ta thấy chỉ các loại muối sau mới bị thủy phân :

- Muối tạo bởi bazơ mạnh và axit yếu (chứa anion bazơ mạnh)
- Muối tạo bởi axit mạnh và bazơ yếu (chứa cation axit mạnh)
- Muối tạo bởi axit yếu và bazơ yếu (chứa anion bazơ mạnh và cation axit mạnh).

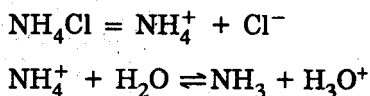
#### Thí dụ 1.



Trong trường hợp này dung dịch có phản ứng kiềm. Để tránh sự thủy phân của muối loại này phải thêm kiềm.

Bài toán tính pH của dung dịch muối loại này chính là bài toán tính pH của dung dịch bazơ yếu (bài tập số 7).

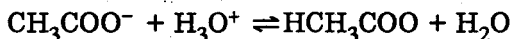
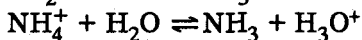
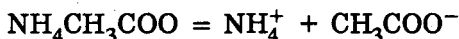
#### Thí dụ 2.



Dung dịch muối loại này có phản ứng axit. Để tránh thủy phân của các muối loại này cần thêm axit vào.

pH của các dung dịch loại này tính giống như pH của các dung dịch axit yếu (bài tập 7).

*Thí dụ 3.*



Có thể chứng minh được rằng

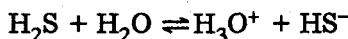
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$$

$$\text{Với } \text{p}K_1 = -\lg K_1 \quad K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCH}_3\text{COO}]}$$

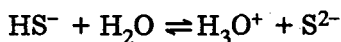
$$\text{p}K_2 = -\lg K_2 \quad K_2 = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

### 5.5.g - Tính pH của dung dịch axit nhiều bậc.

Các axit nhiều bậc thí dụ  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ... điện li theo nhiều nấc, nấc đầu tiên mạnh nhất, các nấc sau yếu dần. Thí dụ :



$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 10^{-7}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 10^{-13}$$

Việc tính pH của các dung dịch axit này phức tạp hơn vì có nhiều cân bằng liên tiếp. Tuy nhiên trong nhiều trường hợp sự điện li của nấc thứ hai yếu hơn nấc thứ nhất rất nhiều nên trong sự gần đúng có thể bỏ qua sự điện li của nấc thứ hai, ba... Bài toán tính pH của dung dịch axit nhiều bậc trở về bài toán tính pH của dung dịch axit một bậc mà ta đã gặp ở trên.

## 6. CHẤT CHỈ THỊ MÀU.

Nhiều phản ứng chỉ xảy ra ở độ pH xác định. Dư ion  $H_3O^+$  hoặc  $OH^-$  không những làm biến đổi mạnh vận tốc của phản ứng mà đôi khi còn làm biến đổi chiều và hướng của phản ứng. Do đó trong nghiên cứu và trong sản xuất việc biết độ pH của dung dịch là rất quan trọng.

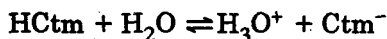
Để xác định chính xác pH của dung dịch người ta dùng một dụng cụ được gọi là pH met.

Trong thực tế khi không cần độ chính xác cao nhưng cần nhanh người ta dùng một loại giấy pH, màu của nó phụ thuộc vào độ pH, ngoài ra còn thường dùng các chất chỉ thị màu kí hiệu là Ctm.

*Chất chỉ thị màu là chất mà màu của nó biến đổi theo nồng độ  $H_3O^+$ .*

Chất chỉ thị màu thường là các axit hoặc bazơ hữu cơ yếu mà màu của ion khác với màu của phân tử không phân li. Thí dụ quỳ là một axit hữu cơ yếu, phân tử của nó có màu đỏ nhưng ion của nó có màu xanh.

Màu của chất chỉ thị trong dung dịch dĩ nhiên do tỉ số nồng độ của HCtm và Ctm<sup>-</sup> quyết định. Nhưng tỉ số này lại do độ pH của dung dịch xác định. Thật vậy :



$$K_a = \frac{[H_3O^+][Ctm^-]}{[HCtm]}$$

$$\text{Từ đó : } [H_3O^+] = K_a \frac{[HCtm]}{[Ctm^-]}$$

$$\text{hay } pH = pK_a + \lg \frac{[Ctm^-]}{[HCtm]} \quad (a)$$

Mắt ta chỉ có thể phân biệt được màu của dung dịch khi tỉ số hai dạng lớn hơn một giá trị xác định. Thí dụ phân tử héliantin có màu đỏ, còn anion của nó có màu vàng. Mắt ta chỉ có thể cảm thấy màu đỏ hay màu vàng khi dạng này lớn hơn dạng kia hơn 10 lần.

Nếu  $\frac{[H\text{Ctm}]}{[\text{Ctm}^-]} > 10$  màu đỏ

$\frac{[\text{Ctm}^-]}{[H\text{Ctm}]} > 10$  màu vàng

Theo phương trình (a) và từ điều kiện trên thì màu đỏ tương ứng với pH lớn nhất là

$$\text{pH} = \text{pK}_a - 1$$

còn màu vàng tương ứng với pH nhỏ nhất là

$$\text{pH} = \text{pK}_a + 1$$

Vậy màu của chất chỉ thị không biến đổi liên tục theo độ pH của dung dịch mà chỉ biến đổi trong khoảng từ  $\text{pK}_a - 1$  đến  $\text{pK}_a + 1$

*Khoảng pH trong đó màu của chất chỉ thị biến đổi được gọi là khoảng chuyển màu.*

Đối với mỗi một chất chỉ thị màu ( $K_a$  có một giá trị hoàn toàn xác định) có một khoảng chuyển màu hoàn toàn xác định.

Bảng 4 cho biết khoảng chuyển màu (miền gạch chéo) của quỳ, metyl da cam và phenolphthalêin và màu của chúng trong các dung dịch có độ pH khác nhau.

Bảng 4

pH	0	3,1	4,4	7	8	10	11	14
Metyl da cam	← hồng →		da cam	← vàng →				
Quỳ	← đỏ →				tím	← xanh →		
Phenolphthalêin	← không màu →					hồng	← đỏ thẫm →	

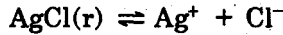
Từ đó thấy rằng tùy trường hợp mà ta dùng các chất chỉ thị màu khác nhau. Thí dụ muốn thử môi trường axit phải dùng metyl da cam chứ không được dùng phenolphthalêin.

## 7. TÍCH SỐ HÒA TAN.

### 7.1. Định nghĩa.

Xét sự hòa tan của chất điện li ít tan thí dụ AgCl

Trong dung dịch bão hòa của AgCl cân bằng :



được thiết lập.

Hằng số cân bằng của quá trình dị thể này :

$$K = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

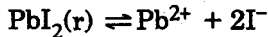
Vì chất điện li tan rất ít nên có thể coi hoạt động của ion bằng nồng độ của nó :

$$K = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

Theo tính chất chung của hằng số cân bằng, K phụ thuộc vào bản chất của chất điện li ít tan và vào nhiệt độ. K càng lớn thì chất đó tan càng nhiều và ngược lại. Như vậy K đặc trưng cho tính tan của các chất điện li do đó được gọi là *tích số hòa tan*.

*Trong dung dịch bão hòa của chất điện li ít tan, tích số nồng độ các ion là một hằng số. Hằng số đó được gọi là tích số hòa tan và được kí hiệu là T.*

Trong trường hợp, chất điện li ít tan cho nhiều ion thí dụ  $\text{PbI}_2$ , phương trình tích số hòa tan sẽ có dạng



$$T_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2$$

### 7.2 Điều kiện kết tủa một chất điện li ít tan.

Một chất chỉ có thể kết tủa từ dung dịch khi nồng độ của nó lớn hơn độ hòa tan. Từ đó suy ra :

*Một chất điện li ít tan chỉ có thể kết tủa khi tích số nồng độ ion của nó lớn hơn tích số hòa tan.*

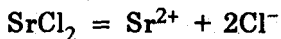
*Thí dụ :*

Tính xem có kết tủa  $\text{SrSO}_4$  hay không khi trộn lẫn hai thể tích bằng nhau của các dung dịch  $\text{SrCl}_2$  0,02M và  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,04M ? Cho biết tích số hòa tan của  $\text{SrSO}_4$  bằng  $3,6 \cdot 10^{-7}$ .

*Giải :*

Muốn biết có kết tủa  $\text{SrSO}_4$  hay không ta phải tính tích số nồng độ ion  $[\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ . Nếu tích số này lớn hơn tích số hòa tan của  $\text{SrSO}_4$  thì có kết tủa, còn nếu nhỏ hơn thì không có kết tủa.

Ion  $\text{Sr}^{2+}$  do  $\text{SrCl}_2$  phân li ra :



do đó :

$$[\text{Sr}^{2+}] = [\text{SrCl}_2] = 0,02 \text{ mol.l}^{-1}$$

Cũng lí luận tương tự ta được :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{K}_2\text{SO}_4] = 0,04 \text{ mol.l}^{-1}$$

Sau khi trộn vì thể tích của dung dịch tăng lên gấp đôi nên nồng độ các ion sẽ giảm đi 2 lần :

$$[\text{Sr}^{2+}] = \frac{0,02}{2} = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0,04}{2} = 0,02 \text{ mol.l}^{-1}$$

Tích số nồng độ các ion :

$$[\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \times 0,02 = 2 \cdot 10^{-4}$$

Tích số này lớn hơn tích số hòa tan của  $\text{SrSO}_4$  nên có kết tủa  $\text{SrSO}_4$ .

### 7.3. Điều kiện hòa tan kết tủa.

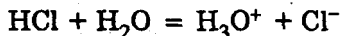
Xét sự hòa tan  $\text{FeS}$  bằng  $\text{HCl}$

Trong dung dịch bão hòa của  $\text{FeS}$  có cân bằng động :



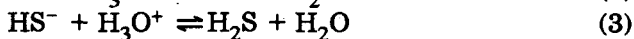
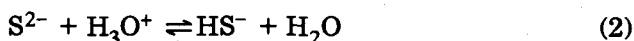
Lúc này  $[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = T_{\text{FeS}}$

Khi thêm  $\text{HCl}$  vào



Cation axit  $\text{H}_3\text{O}^+$  sẽ nhường proton cho  $\text{S}^{2-}$  để tạo thành  $\text{HS}^-$  và  $\text{H}_2\text{S}$  ít điện li.





$H_2S$  bay ra, làm cho các cân bằng (3), (2) và (1) chuyển dịch không ngừng từ trái qua phải nghĩa là  $FeS$  bị hòa tan (bài tập 15).

Vậy muốn hòa tan một chất điện li ít tan thì phải thêm vào dung dịch một chất nào đó có khả năng kết hợp với một trong các ion của chất điện li ít tan để tạo thành chất điện li yếu sao cho tích số nồng độ các ion của chất điện li ít tan luôn luôn nhỏ hơn tích số hòa tan.

### CÂU HỎI ÔN TẬP

1. Dựa vào những dữ kiện thực nghiệm nào, Arrhenius đề ra thuyết điện li ? Ưu và khuyết của thuyết này ?
2. Nội dung của thuyết điện li hiện đại ?
3. Thế nào là chất điện li mạnh, chất điện li yếu ? Trong dung dịch nước, những chất nào là chất điện li mạnh, chất điện li yếu ? Tại sao ?
4. Thế nào là độ điện li, hằng số điện li ? Hằng số điện li phụ thuộc vào những yếu tố nào ? Tại sao ?
5. Sự liên hệ giữa hằng số điện li và độ điện li ? Khi pha loãng dung dịch thì độ điện li tăng hay giảm ? Tại sao ?
6. Biết nhiệt độ đông đặc của dung dịch điện li có thể xác định được độ điện li hay không ? Hãy thiết lập mối liên hệ này.
7. Nhiệt độ, nồng độ ion đồng loại ảnh hưởng lên sự chuyển dịch cân bằng ion như thế nào ? Hãy dùng nguyên lí Le Chatelier giải thích tại sao khi pha loãng dung dịch thì độ điện li của chất điện li yếu lại tăng ?
8. Tại sao độ điện li của chất điện li mạnh lại nhỏ hơn 1 và chỉ khi  $C \rightarrow 0$  thì  $\alpha \rightarrow 1$  ?
9. Định nghĩa axit, bazơ theo thuyết điện li của Arrhenius ? Ưu và khuyết của thuyết này ?
10. Định nghĩa axit-bazơ theo Bronsted và Lewis ? Tại sao có thể nói thuyết axit-bazơ của Lewis tổng quát hơn so với thuyết của Bronsted ? Ưu điểm của hai thuyết này so với thuyết của Arrhenius ? Cho thí dụ.

11. Thế nào là tích số ion của nước ? Thế nào là độ pH ? Định nghĩa môi trường trung tính, axit, kiềm ?
12. Thế nào là hằng số điện li của axit và hằng số axit ? Hai hằng số này khác nhau ở chỗ nào ?
13. Hãy thiết lập công thức tính độ pH của các dung dịch axit mạnh, axit yếu, bazơ mạnh, bazơ yếu và các dung dịch muối ?
14. Thế nào là sự thủy phân của muối ? Bản chất của phản ứng thủy phân của muối ? Những muối nào bị thủy phân ? Cho thí dụ ? Cách tránh thủy phân của các muối ?
15. Các axit nhiều bậc điện li như thế nào ? Tại sao nấc đầu mạnh hơn các nấc sau ? Trong hai cách viết sau về sự điện li của  $H_2SO_3$ , cách nào viết đúng ? Tại sao ?  
 Cách 1 :  $H_2SO_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + SO_3^{2-}$   
 Cách 2 :  $H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^-$   
 $HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_3^{2-}$
16. Thế nào là chất chỉ thị màu, khoảng chuyển màu ? Khi dùng chất chỉ thị màu, cần phải chú ý gì ? Cho thí dụ ?
17. Thế nào là tích số hòa tan của chất điện li ít tan ? Nó phụ thuộc vào những yếu tố nào ? Tại sao ?
18. Điều kiện kết tủa và hòa tan kết tủa của chất điện li ít tan ? Cho thí dụ ?
19. Biết tích số hòa tan của một chất điện li ít tan có thể tính được độ hòa tan của nó không ? Hãy thiết lập mối liên hệ này ?

## BÀI TẬP

1. Dung dịch đường và dung dịch  $Na_2SO_4$  chứa số mol của chất hòa tan có trong một lượng nước bằng nhau. Ở cùng một nhiệt độ, áp suất hơi bão hòa của hai dung dịch có bằng nhau không ? Tại sao ?
2. Hai dung dịch  $NaCl$  và  $CaCl_2$  có nồng độ  $mol.l^{-1}$  bằng nhau, giá sử độ điện li biểu kiến của chúng ở điều kiện này bằng nhau. Ở cùng một nhiệt độ, dung dịch nào có áp suất thẩm thấu lớn hơn ? Tại sao ?

3. Xác định độ điện li biểu kiến của  $K_2SO_4$  trong dung dịch chứa 8,7 gam  $K_2SO_4$  trong 100 gam nước ? Cho biết dung dịch này đông đặc ở  $-1,83^\circ C$ .

D.S : 48,4%

4. Có hai dung dịch chứa một lượng nước bằng nhau. Dung dịch thứ nhất chứa 0,5 mol đường, dung dịch thứ hai chứa 0,2 mol  $CaCl_2$ . Hai dung dịch này đông đặc ở cùng một nhiệt độ. Xác định độ điện li biểu kiến của  $CaCl_2$  trong dung dịch này ?

D.S : 75%

5. Ở  $50^\circ C$  áp suất của hơi nước bão hòa bằng 92,51 mmHg. Tính áp suất hơi bão hòa của dung dịch chứa 1 mol NaCl trong 1000 gam nước, nếu độ điện li biểu kiến của NaCl trong dung dịch này bằng 70%.

D.S : 89,68 mmHg

6. Trong dung dịch nồng độ 0,1M, độ điện li của axit axêtic bằng 1,32%. Ở nồng độ nào của dung dịch để độ điện li của nó bằng 90%?

D.S :  $1,67 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

7. Tính nồng độ ion  $H_3O^+$  và độ pH của các dung dịch sau :

- $HNO_3$  0,1M ;  $10^{-6}M$  ?
- KOH 0,5M ;  $10^{-6}M$  ?
- $NaCH_3COO$  0,1M ?
- $NH_4Cl$  0,1M ?
- $NH_4CH_3COO$  0,1M, 0,01M ?
- $NaHCO_3$  0,1M ?

Cho biết  $K_a(CH_3COOH) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_a(NH_4^+) = 5,6 \cdot 10^{-10}$  và hằng số điện li của axit  $H_2CO_3$   $K_1$  và  $K_2$  lần lượt bằng  $4,31 \cdot 10^{-7}$  và  $5,61 \cdot 10^{-11}$

8. Độ hòa tan của  $PbI_2$  ở  $18^\circ C$  bằng  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ . Tính :

- Nồng độ của ion  $Pb^{2+}$  và  $I^-$  trong dung dịch bão hòa  $PbI_2$  ở  $18^\circ C$  ?
- Tích số hòa tan của  $PbI_2$  ở  $18^\circ C$  ?
- Khi thêm KI vào thì độ hòa tan của  $PbI_2$  tăng hay giảm ? Tại sao ?
- Muốn giảm độ hòa tan của  $PbI_2$  đi 15 lần thì phải thêm bao nhiêu mol KI vào trong 1 lít dung dịch bão hòa  $PbI_2$  ?

D.S : a)  $1,5 \cdot 10^{-3}$  và  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

b)  $1,35 \cdot 10^{-8}$

d)  $1,14 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

9. Tính số hòa tan của bạc sunfat  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  bằng  $7 \cdot 10^{-5}$ . Tính độ hòa tan của bạc sunfat biểu diễn bằng  $\text{mol.l}^{-1}$  và  $\text{gam.l}^{-1}$  ?

D.S :  $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  ;  $8,1 \text{g.l}^{-1}$

10. Độ hòa tan của canxi oxalat  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  trong dung dịch amôn oxalat  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,05M sẽ nhỏ hơn trong nước nguyên chất bao nhiêu lần nếu độ điện li biểu kiến của amôn oxalat bằng 70% và tính số hòa tan của canxi oxalat bằng  $3,8 \cdot 10^{-9}$  ?

D.S : 570 lần

11. Tính xem có kết tủa  $\text{BaSO}_4$  hay không nếu trộn lẫn hai thể tích bằng nhau của hai dung dịch  $\text{BaCl}_2$  0,01M và  $\text{CaSO}_4$  bão hòa ? Cho biết tích số hòa tan của  $\text{BaSO}_4$  và  $\text{CaSO}_4$  lần lượt bằng  $1,08 \cdot 10^{-10}$  và  $6,1 \cdot 10^{-5}$ .

D.S : Có kết tủa

12. a) Có gì xảy ra khi hòa tan riêng từng chất sau vào nước :



Viết phương trình của các phản ứng xảy ra ?

b) Muốn tránh các phản ứng trên phải làm thế nào ? (trong trường hợp có thể)

13. Có gì xảy ra khi trộn lẫn hai dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}$  và  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ? Giải thích ?

14. Tính xem ở độ pH nào của dung dịch  $\text{FeCl}_3$  0,1M bắt đầu kết tủa  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ? Cho biết tích số hòa tan của  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  bằng  $3,8 \cdot 10^{-38}$ .

D.S : 1,86

15. Tính xem các muối sunfua sau có hòa tan trong dung dịch HCl 1M hay không ?



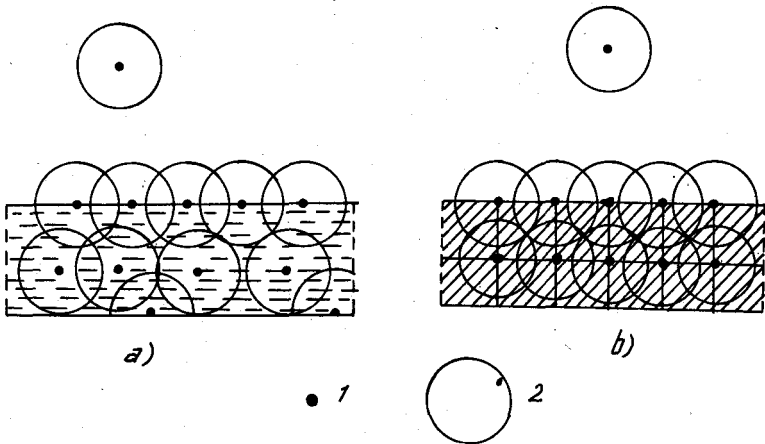
Cho biết hằng số điện li axit của  $\text{H}_2\text{S}$   $K_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$  và  $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$  và tích số hòa tan của các sunfua kim loại trên  $T_{\text{FeS}} = 3,7 \cdot 10^{-19}$ ,  $T_{\text{ZnS}} = 1,2 \cdot 10^{-23}$  và  $T_{\text{CuS}} = 8,5 \cdot 10^{-45}$  và dung dịch bão hòa  $\text{H}_2\text{S}$  dưới áp suất 1 atm có nồng độ là 0,1M.

## CHƯƠNG VII

### HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT - HỆ PHÂN TÁN

Lực giữa các phân tử như đã biết giảm rất nhanh theo khoảng cách (tỉ lệ nghịch với  $r^6$ ). Như thế các phân tử chỉ tác dụng với nhau trong phạm vi khoảng cách  $r$  không lớn (chừng vài đường kính hiệu dụng của phân tử). Khoảng cách  $r$  đó được gọi là *bán kính tác dụng phân tử* và hình cầu có bán kính tác dụng phân tử được gọi là *hình cầu tác dụng phân tử*.

Các phân tử nằm cách bề mặt pha ngưng tụ (rắn, lỏng) một khoảng cách lớn hơn bán kính tác dụng phân tử chịu tác dụng trung bình về mọi phía các lực như nhau nên lực tổng hợp tác dụng lên một phân tử bằng không. Trong khi đó, các phân tử nằm trong lớp bề mặt có bề dày nhỏ hơn  $r$  chịu tác dụng của các lực không đồng đều : lực kéo ra ngoài bề mặt pha ngưng tụ nhỏ hơn lực hút vào trong lòng pha ngưng tụ (hình 11).



Hình 11. Sơ đồ sinh ra năng lượng bề mặt  
a) lỏng, b) tinh thể, 1. phân tử, 2. miền tác dụng

Như thế tính chất của lớp bề mặt của vật rắn, lỏng khác với tính chất ở trong lòng của chúng (tính chất thể tích). Tính chất bề mặt của các pha ngưng tụ thể hiện ở mọi bề mặt phân chia hai pha nhưng với mức độ khác nhau. Bề mặt riêng (bề mặt tính cho một đơn vị khối lượng) của pha ngưng tụ càng lớn thì sự đóng góp của phần năng lượng của lớp bề mặt vào năng lượng của toàn bộ hệ sẽ càng lớn. Trong các chương trước khi khảo sát các hệ ta đã không để ý tới tính chất bề mặt của các pha. Sự bỏ qua này chỉ được phép đối với các hệ có bề mặt riêng kém phát triển. Trong các hệ có độ phân tán cao, vật rắn có nhiều lỗ, sự đóng góp của phần năng lượng bề mặt vào năng lượng của toàn bộ hệ rất quan trọng. Trong các hệ này, tính chất bề mặt sẽ ảnh hưởng lên khả năng phản ứng của các chất, vị trí cân bằng của các phản ứng, độ hòa tan của các chất, áp suất hơi bão hòa, nhiệt độ nóng chảy... và là nguyên nhân của nhiều hiện tượng như hấp phụ, thấm ướt... Vì thế trong những năm gần đây hiện tượng bề mặt được nghiên cứu rất nhiều và càng ngày người ta càng thấy vai trò của nó trong tự nhiên, đời sống, sản xuất và nghiên cứu. Sự phát triển của nó mạnh mẽ đến mức là nếu trước đây hiện tượng bề mặt là một phần của hóa lí thì ngày nay nó đã tách ra thành một môn học độc lập.

## 1. NĂNG LƯỢNG BỀ MẶT

### 1.1. Năng lượng bề mặt

Các phân tử nằm trên lớp bề mặt có bề dày nhỏ hơn  $r$  chịu tác dụng của các lực kéo vào trong theo phương vuông góc với bề mặt của pha ngưng tụ. *Lực tác dụng trên một đơn vị chiều dài của giới hạn bề mặt phân chia hai pha được gọi là sức căng bề mặt. Trong hệ S.I sức căng bề mặt được tính bằng  $N \cdot m^{-1}$ .*

*Năng lượng bề mặt được đo bằng công thuận nghịch và đẳng nhiệt cần tiêu tốn để tạo ra một đơn vị diện tích bề mặt. Trong hệ S.I năng lượng bề mặt được tính bằng  $J \cdot m^{-2}$ .*

Về giá trị sức căng bề mặt bằng năng lượng bề mặt do đó hai đại lượng này thường được kí hiệu bằng cùng một chữ  $\sigma$ .

Vì bề mặt chất lỏng là đồng nhất nên sức căng bề mặt của nó ở mọi điểm là như nhau. Đối với vật rắn, vấn đề trở nên phức tạp hơn vì mật độ hạt ở các cạnh, góc và trên bề mặt là khác nhau nên sức căng bề mặt ở các điểm khác nhau là khác nhau. Trong trường hợp này người ta chấp nhận lấy giá trị trung bình và chỉ đo được bằng phương pháp gián tiếp.

## 1.2. Các yếu tố ảnh hưởng tới năng lượng bề mặt.

Năng lượng bề mặt phụ thuộc vào cường độ của lực kéo các phân tử nằm trên lớp bề mặt pha ngưng tụ vào trong lòng của nó. Nhưng lực này đến lượt nó lại phụ thuộc vào lực tác dụng giữa các phân tử của pha ngưng tụ và của các phân tử nằm trên bề mặt của pha thứ hai tiếp xúc với nó và nhiệt độ.

Vậy năng lượng bề mặt phụ thuộc vào cấu tạo của pha ngưng tụ và pha tiếp xúc với nó và nhiệt độ.

### 1.2.a. Ảnh hưởng của cấu tạo của pha ngưng tụ.

Lực tương tác giữa các phân tử của pha ngưng tụ có thể là lực giữa các phân tử, lực tĩnh điện Coulomb, liên kết kim loại...

Vì lực giữa các phân tử là nhỏ nên sức căng bề mặt của các hợp chất phân tử nhỏ và giảm theo chiều :

Phân cực + liên kết hiđrô > phân cực > không phân cực. Vì lí do này mà sức căng bề mặt của nước rất lớn và các hiđrôcacbon có sức căng bề mặt nhỏ (bảng 5). Các chất điện li nóng chảy và các kim loại lỏng có sức căng bề mặt lớn vì liên kết giữa các phân tử bền.

### 1.2.b. Ảnh hưởng của cấu tạo của pha tiếp xúc.

Vì mật độ của khí hoặc hơi nhỏ hơn so với pha ngưng tụ nên nếu trên bề mặt pha ngưng tụ là khí hoặc hơi thì sức căng bề mặt lớn hơn so với khi tiếp xúc với pha lỏng khác.

Lực tương tác giữa các phân tử của pha tiếp xúc với pha ngưng tụ càng lớn thì sức căng bề mặt càng nhỏ do đó sức căng bề mặt giữa các pha ngưng tụ nói chung nhỏ hơn sức căng bề mặt của pha tự do (pha ngưng tụ - khí) (bảng 6).

**Bảng 5**  
**Năng lượng bề mặt của một vài chất lỏng**

Không phân cực			Phân cực		
Chất lỏng	t°C	$\sigma(\text{J.m}^{-2})$	Chất lỏng	t°C	$\sigma(\text{J.m}^{-2})$
Hidro	-258,1	0,00283	Nước	20	0,07275
metan	-180	0,018	Etanol	20	0,02203
Butan	-20	0,01734	Glixêrin	18	0,06247
Benzen	+20	0,02887	Anilin	20	0,04366
ion			Kim loại		
Chất lỏng	t°C	$\sigma(\text{J.m}^{-2})$	Chất lỏng	t°C	$\sigma(\text{J.m}^{-2})$
KCl	800	0,0958	Natri	98	0,191
KN <sub>3</sub>	380	0,1104	Magiê	651	0,569
NaCl	803	0,1138	Sắt	1528	1,840

**Bảng 6**  
**Năng lượng bề mặt giữa các pha.**

Pha		t°C	$\sigma(\text{J.m}^{-2})$
1	2		
Nước	Hơi nước bão hòa	20	0,07275
Nước	Anilin	26	0,0048
Nước	Benzen	25	0,0342

**1.2.c. Ảnh hưởng của nhiệt độ.**

Khi nhiệt độ tăng thì sức căng bề mặt giảm vì sự tăng chuyển động nhiệt của các phân tử làm giảm lực tác dụng tương hỗ giữa chúng. Khi nhiệt độ tăng tới nhiệt độ tới hạn thì không còn ranh giới phân chia lỏng và hơi nữa và khi đó sức căng bề mặt bằng không.

**2. NHIỆT ĐỘNG HỌC CỦA HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT.**

Nếu gọi  $\Delta G_{\text{bm}}$  là sự biến đổi entanpi tự do trong quá trình tạo thành diện tích bề mặt S một cách thuận nghịch và đẳng nhiệt thì :



$$\Delta G_{\text{bm}} = \sigma S \quad (2-1)$$

Hiện tượng bề mặt chỉ xảy ra khi

$$\Delta G_{\text{bm}} < 0$$

Để thỏa mãn điều kiện này hoặc  $\sigma$  hoặc  $S$  phải giảm.

*Như thế hiện tượng bề mặt tự xảy ra theo chiều làm giảm hoặc sức căng bề mặt hoặc diện tích bề mặt.*

Điều này giúp ta hiểu được tại sao các giọt chất lỏng có hình cầu (bề mặt nhỏ nhất) và các hạt nhỏ tập hợp lại thành các hạt lớn hơn.

Cũng từ đây ta thấy rằng muốn cho các hạt nhỏ không tập hợp lại thành tập hợp lớn hơn (thí dụ các hạt dầu trong nhũ tương dùng làm chất làm nguội và bôi trơn trong gia công cơ khí) cần phải thêm vào hệ những chất có khả năng làm giảm sức căng bề mặt giữa hai pha. Đó là những chất hoạt động bề mặt mà ta sẽ khảo sát ở phần sau.

Từ (2-1) ta cũng thấy rằng hiện tượng bề mặt rất quan trọng đối với các hệ phân tán cao, chất rắn có nhiều lỗ ( $S$  lớn)... Sự biến đổi entanpi tự do tạo thành của những hệ như thế sẽ bao gồm hai phần thể tích và bề mặt.

$$\Delta G_{\text{hệ}} = \Delta G_{\text{thể tích}} + \Delta G_{\text{bm}}$$

Vì sự biến đổi entanpi tự do của quá trình tạo bề mặt là luôn luôn dương nên sự biến đổi entanpi tự do của quá trình tạo thành các hệ có bề mặt riêng lớn sẽ dương hơn so với các hệ có bề mặt riêng nhỏ (lấy cùng một chất). Từ đây ta hiểu được tại sao các chất ở trạng thái phân tán cao lại tan nhiều hơn so với ở trạng thái có độ phân tán nhỏ và đây cũng là nguyên nhân của hiện tượng chậm hóa lỏng, chậm đông và sự tạo thành các dung dịch quá bão hòa.

Các chất ở trạng thái phân tán cao, vật rắn xốp có entanpi tự do tạo thành dương hơn so với ở trạng thái phân tán thấp, do đó có khả năng phản ứng lớn hơn. Tính chất này đã được biết từ lâu. Thí dụ bạc halôgenua ở dạng huyền phù rất nhạy đối với ánh sáng nên được ứng dụng trong kĩ nghệ phim, ảnh.

Hiện tượng tự bốc cháy của mỡ, hống và kim loại ở trạng thái phân tán rất cao cũng liên quan tới vấn đề này. Từ đây ta cũng thấy một trong những phương pháp hoạt hóa vật rắn là tăng độ phân tán của nó.

### 3. SỰ HẤP THỤ.

Như đã trình bày ở trên, bề mặt của pha ngưng tụ còn những lực dư do đó nó có khả năng thu hút các phân tử của pha tiếp xúc với nó. Hiện tượng đó được gọi là *sự hấp thụ*. Tùy thuộc vào cơ chế hấp thụ mà người ta chia ra làm *hấp phụ* và *hấp thụ*.

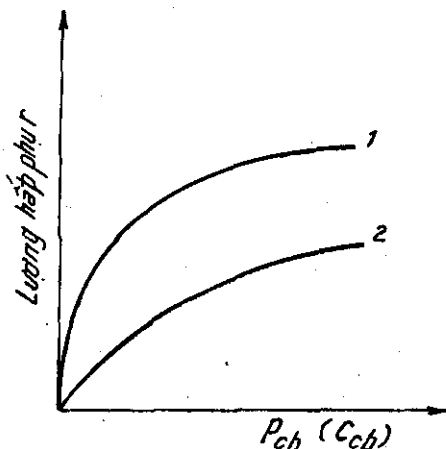
*Nếu các phân tử của chất bị hấp thụ chỉ tập trung ở trên bề mặt của chất hấp thụ (pha ngưng tụ) thì sự hấp thụ được gọi là sự hấp phụ.*

Trong trường hợp các phân tử của chất bị hấp thụ đi sâu vào trong lòng chất hấp thụ thì sự hấp thụ được gọi là sự hấp thụ. Thí dụ sự hấp thụ khí HCl bằng nước.

Tùy thuộc vào bản chất của lực tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ người ta chia ra làm *sự hấp phụ lí học* và *sự hấp phụ hóa học*.

Nếu lực hấp phụ là lực giữa các phân tử (lực Van der Waals) thì sự hấp phụ được gọi là *hấp phụ lí học*. *Sự hấp phụ lí học ít có tính chất chọn lọc và là thuận nghịch.* Nhiệt lượng tỏa ra trong quá trình hấp phụ lí học nhỏ (từ 8 đến 10 kJ.mol<sup>-1</sup>).

Khi nồng độ (áp suất) chất bị hấp phụ tăng thì lượng chất bị hấp phụ (thường được biểu diễn bằng số mol-dư trên 1m<sup>2</sup>



Hình 12. Đường cong đẳng nhiệt hấp phụ ở nhiệt độ  $T_1$  (đường 1) và  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ) (đường 2)

bề mặt) sẽ tăng và đạt giá trị lớn nhất khi bề mặt chất hấp phụ được phủ kín hết. Hình 12 cho thấy dạng thường gặp của các đường cong đẳng nhiệt hấp phụ.

Nếu lực hấp phụ có bản chất hóa học thì sự hấp phụ được gọi là *sự hấp phụ hóa học*, *sự hấp phụ hóa học có tính chất chọn lọc và là không thuận nghịch*. Nhiệt lượng tỏa ra trong quá trình hấp phụ hóa học lớn hơn so với sự hấp phụ lí học rất nhiều, (có thể tới  $800 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Một điểm khác nhau giữa sự hấp phụ lí học với sự hấp phụ hóa học là khi nhiệt độ tăng thì sự hấp phụ lí học giảm còn sự hấp phụ hóa học lại tăng.

Lực Van der Waals và lực hóa học đều có cùng một nguồn gốc điện, chúng chỉ khác nhau ở phạm vi tác dụng : lực Van der Waals tác dụng ở khoảng cách lớn hơn so với lực hóa học. Do đó nếu xảy ra sự hấp phụ hóa học thì giai đoạn đầu tiên phải là sự hấp phụ lí học.

### 3.1. Sự hấp phụ trên ranh giới phân chia dung dịch - khí. Chất hoạt động bề mặt.

Ở mục 1 ta đã khảo sát sức căng bề mặt của các chất lỏng nguyên chất. Đối với dung dịch, vấn đề sẽ phức tạp hơn vì có hiện tượng hấp phụ. Tùy theo khả năng bị hấp phụ trên ranh giới phân chia dung dịch - khí mà người ta chia ra làm *chất hoạt động bề mặt* (viết tắt là HDBM) và *chất không hoạt động bề mặt* (KHDBM).

*Chất HDBM là chất có khả năng bị hấp phụ trên lớp bề mặt phân chia hai pha.*

Sự hấp phụ chất HDBM là hiện tượng bề mặt nên nó chỉ xảy ra khi chất HDBM làm giảm sức căng bề mặt của dung môi. Do đó có thể định nghĩa chất HDBM là *chất làm giảm sức căng bề mặt của dung môi*. Từ đó ta thấy rằng các chất HDBM phải có sức căng bề mặt nhỏ hơn so với dung môi và ít hòa tan.

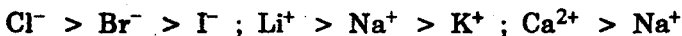
Các chất HDBM đối với nước thường là các hợp chất hữu cơ mà phân tử của chúng có nhóm phân cực  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,

$-\text{SO}_3\text{H}$ ... và nhóm không phân cực  $\text{C}_n\text{H}_m$  (với  $n$  khá lớn\*). Nhóm phân cực ưa nước nên quay vào bề mặt của nước, trong khi đó nhóm không phân cực kỵ nước, nên bị đẩy ra ngoài. Từ đấy ta hiểu tại sao các chất HDBM rất ít tan trong nước.

Các chất HDBM được ứng dụng rộng rãi không những để làm bền các hệ nhũ tương, huyền phù... mà còn được dùng làm chất tẩy rửa, chất làm chậm ăn mòn (pha thêm một lượng nhỏ của một số chất HDBM vào trong dầu, mỡ sẽ làm giảm tốc độ ăn mòn của thép đi nhiều lần).

Nếu các phân tử của chất tan không tập trung ở trên lớp bề mặt mà đi sâu vào trong lòng dung môi và làm tăng sức căng bề mặt của dung môi thì được gọi là *chất không hoạt động bề mặt*. Đó là các chất có sức căng bề mặt lớn hơn dung môi và tan nhiều trong dung môi đó. Nếu dung môi là nước thì đó là các axit, bazơ và muối vô cơ tan. Trong phân tử của các chất này không có phần kỵ nước (đảm bảo cho chúng đi sâu vào trong lòng của nước và làm tăng sức căng bề mặt của nước). Từ đó suy ra rằng :

*Ion bị hidrat hóa càng mạnh thì khả năng làm tăng sức căng bề mặt dung môi của nó càng lớn.*



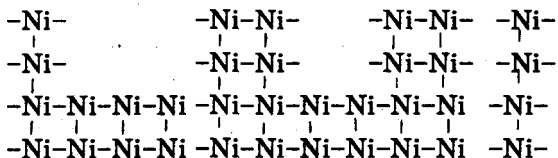
Ngoài ra còn gặp những chất tan không làm biến đổi sức căng bề mặt của dung môi. Các chất này thường có sức căng bề mặt gần bằng sức căng bề mặt của dung môi. Thí dụ đường sacarô hầu như không làm biến đổi sức căng bề mặt của nước.

### 3.2. Sự hấp phụ trên ranh giới phân chia rắn- khí và rắn- dung dịch.

Bề mặt vật rắn khác với bề mặt lỏng là không đồng nhất. Sơ đồ sau cho thấy sự sinh ra các phần hoạt động khác nhau của tinh thể Ni

---

(\*) Traube đã phát hiện ra rằng cứ tăng lên một nhóm  $\text{CH}_2$  trong các axit béo thì tính hoạt động bề mặt của các chất HDBM tăng trung bình 3,2 lần.



Các nguyên tử Niken liên kết với bề mặt bằng một liên kết có năng lượng dư lớn hơn so với các nguyên tử Ni liên kết với bề mặt bằng hai liên kết do đó có khả năng hấp phụ mạnh và nhiều hơn. Đến lượt mình, nguyên tử Ni này lại hấp phụ mạnh và nhiều hơn so với các nguyên tử liên kết với bề mặt bằng ba liên kết....

Như thế trên bề mặt vật rắn bên cạnh những phần có tính hoạt động mạnh có những phần hoạt động yếu. *Những phần hoạt động mạnh được gọi là các trung tâm hoạt động.*

Đó là các cạnh, góc, các khe, các chỗ lệch mạng, sai hỏng của tinh thể. Sự có mặt của các nguyên tử "lạ" (tạp chất) làm biến dạng mạng tinh thể do đó cũng làm tăng số trung tâm hoạt động.

Rõ ràng rằng bề mặt riêng của vật rắn càng lớn thì khả năng hấp phụ của nó càng mạnh.

Sự hấp phụ trên ranh giới phân chia vật rắn - dung dịch phức tạp hơn nhiều vì không những chỉ các phân tử của chất hòa tan bị hấp phụ mà còn cả các phân tử của dung môi.

Lượng chất bị hấp phụ ngoài sự phụ thuộc vào bản chất, trạng thái của chất hấp phụ, nồng độ (áp suất) của chất bị hấp phụ, nhiệt độ ra còn phụ thuộc vào bản chất của chất bị hấp phụ. Thực nghiệm cho thấy ở các điều kiện khác như nhau.

- *Khí càng dễ hóa lỏng hoặc có nhiệt độ sôi ở trạng thái lỏng càng cao thì càng dễ bị hấp phụ.*

- *Chất nào hòa tan càng kém thì càng dễ bị hấp phụ từ dung dịch.*

Sự hấp phụ chọn lọc được ứng dụng rộng rãi trong thực tế.

Các mặt nạ phòng độc (chất hấp phụ thường là than hoạt tính có bề mặt riêng rất lớn từ 400 - 900m<sup>2</sup>/g) hấp phụ các khí độc như Cl<sub>2</sub> (E = - 34,1°) nhưng không giữ O<sub>2</sub> (E = - 183°C) và N<sub>2</sub> (E = - 195,8°C) lại.

Đã từ lâu, người ta đã biết dùng than củi để làm sạch các dung dịch khỏi các chất bẩn, làm sạch nước. Ngày nay người ta dùng than hoạt tính để làm sạch (tẩy trắng) các dung dịch nước đường. Một số loại đất sét đặc biệt được dùng để tinh chế dầu nhờn.

Sự hấp phụ chọn lọc còn là cơ sở của *phương pháp sắc kí*. Nó được ứng dụng để phân tích, tách và làm sạch các chất.

Năm 1928 Rêbinde (П.А. Ребиндер) quan sát thấy rằng độ bền của tinh thể muối ăn và canxit ( $\text{CaCO}_3$ ) giảm mạnh khi hấp phụ các chất HDBM từ dung dịch. Hiệu ứng này được gọi là *Hiệu ứng Rêbinde*. Hiệu ứng này xảy ra là do các chất HDBM bị hấp phụ làm giảm năng lượng bề mặt của vật rắn do đó làm cho sự tạo thành bề mặt mới được dễ dàng.

Hiệu ứng Rêbinde được ứng dụng rộng rãi trong quá trình phá vỡ chất rắn như khoan đất đá, gia công kim loại (cắt, gọt, cán, kéo sợi, mài...), nghiền.

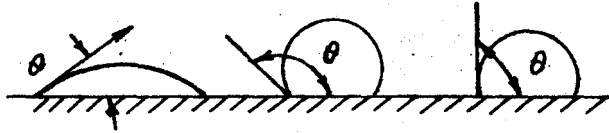
#### 4. SỰ THẤM ƯỚT

Khi nhỏ một chất lỏng lên bề mặt của vật rắn có thể xảy ra các trường hợp sau :

- Nếu lực tác dụng tương hỗ giữa các phân tử của chất lỏng với bề mặt vật rắn lớn hơn giữa chúng với nhau thì chất lỏng sẽ chảy lan trên bề mặt vật rắn, ta nói chất lỏng thấm ướt vật rắn.

- Nếu các phân tử của chất lỏng tương tác với nhau mạnh hơn so với tương tác với bề mặt vật rắn thì chất lỏng sẽ co lại thành giọt trên bề mặt vật rắn. Trong trường hợp này chất lỏng không thấm ướt vật rắn.

Thường xảy ra sự thấm ướt không hoàn toàn (hình 13) khi đó giọt chất lỏng tạo với bề mặt vật rắn một góc cân bằng  $\theta$  và được gọi là góc *thấm ướt*. Nếu  $\theta < 90^\circ$  thì bề mặt được gọi là ưa lỏng và ngược lại nếu  $\theta > 90^\circ$  thì bề mặt được gọi là kỵ lỏng.



Hình 13. Các trường hợp thấm ướt không hoàn toàn

Giữa góc thấm ướt và sức căng bề mặt có một mối liên hệ.

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{23} - \sigma_{13}}{\sigma_{12}}$$

Trong đó  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$  và  $\sigma_{23}$  lần lượt là sức căng bề mặt trên giới hạn lỏng - không khí, rắn - lỏng và rắn - không khí. Hệ thức (4-1) được rút ra như sau :

Chu vi giọt chất lỏng được quyết định bởi sự tương tác của ba môi trường : lỏng (1), không khí (2) và rắn (3). Trên 1 m của chu vi có 3 loại lực tác dụng  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$  và  $\sigma_{23}$  (hình 14).

Khi cân bằng được thiết lập

$$\sigma_{23} = \sigma_{13} + \sigma_{12} \cos\theta$$

Từ đó rút ra (4-1)

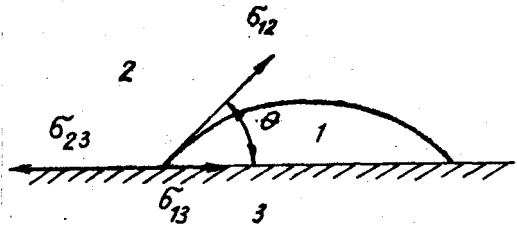
Từ (4-1) thấy rằng :

- Chất lỏng có sức căng bề mặt càng nhỏ sẽ thấm ướt bề mặt vật rắn càng tốt.

Các hiđrô cacbon có sức căng bề mặt từ 0,02 - 0,03N m<sup>-1</sup> thấm ướt tất cả các

bề mặt vật rắn nhưng nước có sức căng bề mặt 0,07275N. m<sup>-1</sup> chỉ thấm ướt bề mặt của một số vật rắn như thủy tinh, thạch anh, các muối vô cơ.

- Để làm tăng sự thấm ướt phải làm giảm sức căng bề mặt của chất lỏng bằng cách thêm chất HDBM vào.



Hình 14. Sự phụ thuộc giữa góc thấm ướt và sức căng bề mặt 1 : chất lỏng 2 : không khí 3 : rắn

Hiện tượng thẩm ướt đóng một vai trò quan trọng trong nhiều quá trình kĩ thuật, tự nhiên và đời sống. Thí dụ sự thẩm ướt vải, sợi là điều kiện tiên quyết để tiến hành các quá trình nhuộm, tẩy trắng, giặt tẩm... Sự thẩm ướt cũng có vai trò trong quá trình sử dụng thuốc trừ sâu, chữa bệnh ở trạng thái lỏng vì lá cây và bộ lông của động vật kị nước ở mức độ khác nhau. Chất lượng của các mối hàn, gắn phụ thuộc rất nhiều vào sự thẩm ướt của kim loại dùng để hàn và keo dán. Sự thẩm ướt chọn lọc các khoáng là cơ sở của phương pháp tuyển nổi các quặng.

## 5. HỆ THỐNG PHÂN TÁN - DUNG DỊCH KEO.

Ở các chương trước ta đã nghiên cứu dung dịch phân tử và dung dịch điện li, những hệ thống phân tán trong đó không còn bề mặt phân chia giữa pha phân tán và môi trường phân tán. Đây là các hệ phân tán đồng thể. Trong thực tế ta còn thường gặp các hệ phân tán trong đó giữa các hạt của pha phân tán và môi trường phân tán có bề mặt phân chia thí dụ khói, sương mù, nhũ tương huyền phù. Các hạt của pha phân tán trong trường hợp này chỉ có thể nhìn thấy được dưới kính hiển vi. Các hệ này được gọi là các *hệ vi dị thể*. Dung dịch keo - kích thước của các hạt của pha phân tán chỉ có thể nhìn thấy dưới kính siêu hiển vi - được gọi là *hệ siêu vi dị thể*.

Vì kích thước của các hạt của pha phân tán rất nhỏ nên hiện tượng bề mặt trong các hệ này đóng vai trò rất lớn. Để thấy rõ vấn đề này ta khảo sát dung dịch keo.

*Dung dịch keo là hệ thống phân tán trong đó các hạt của pha phân tán có kích thước từ  $10^{-7}$  đến  $10^{-9}m$ .* Như thế keo là trạng thái đặc biệt của các chất. Trạng thái này được đặc trưng chủ yếu bằng kích thước của các hạt của pha phân tán.

Vì nhiều hiện tượng, nhiều quá trình sản xuất có liên quan chặt chẽ tới trạng thái keo của các chất nên trong những năm gần đây lí thuyết về trạng thái keo được phát triển nhanh chóng. Ngày nay hóa keo đã tách ra khỏi hóa lí và trở thành một môn học độc lập. Trong phạm vi của chương trình ta khảo sát các hidrôsol, dung dịch keo trong đó môi trường phân tán là nước.



## 5.1. Điều chế dung dịch keo.

Vì kích thước của hạt keo rất lớn so với kích thước của phân tử và ion (mỗi hạt keo gồm hàng trăm, hàng nghìn phân tử...) nên có hai phương pháp điều chế các dung dịch keo.

### 5.1.a. Phương pháp phân tán.

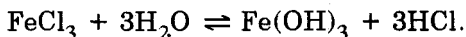
Phương pháp này dựa vào sự nghiền các hạt lớn thành các hạt nhỏ hơn. Để điều chế các dung dịch keo theo phương pháp này người ta thường dùng cối xay keo. Cối xay keo có thể nghiền được các hạt có đường kính tới  $10^{-8}\text{m}$ .

Để điều chế dung dịch keo kim loại người ta thường dùng phương pháp bay hơi và ngưng tụ. Cho phóng tia lửa điện giữa hai đầu dây kim loại như vàng, platin, bạc dưới nước. Ở vùng hồ quang, kim loại bị bay hơi và ngưng tụ lại thành các vi và siêu vi tinh thể, chúng hấp phụ các ion  $\text{OH}^-$  và tạo thành dung dịch keo.

### 5.1.b. Phương pháp ngưng tụ.

Bản chất của phương pháp này là kết hợp các phân tử, nguyên tử, ion riêng biệt thành các tập hợp lớn hơn. Phương pháp này dựa vào các phản ứng hóa học xảy ra trong các điều kiện xác định.

Thí dụ có thể điều chế dung dịch keo của  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  bằng cách thêm từng giọt  $\text{FeCl}_3$  vào nước sôi. Khi đó xảy ra sự thủy phân của  $\text{FeCl}_3$ .

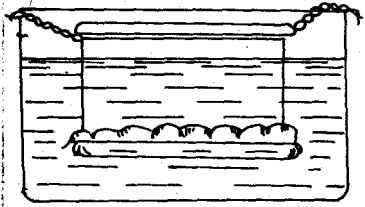


Sắt (III) hidrôxit sinh ra trong điều kiện này không kết tủa lắng xuống mà ở lại trong dung dịch tạo thành keo có màu đỏ thẫm.

## 5.2. Tính chất của các dung dịch keo.

- Các hạt keo mặc dù có kích thước tương đối lớn so với kích thước của phân tử nhưng vẫn không bị giấy lọc giữ lại vì kích thước trung bình của các lỗ của giấy lọc mịn nhất còn lớn hơn kích thước của hạt keo lớn nhất gần 20 lần. Nhưng các hạt keo khác với các phân tử và ion là bị các màng bong bóng động vật và giấy da cừu giữ lại. Người ta dựa vào tính chất này để làm

sạch keo khỏi các chất điện li. Dụng cụ để làm sạch keo được gọi là *bình điện thẩm tích* (hình 15).

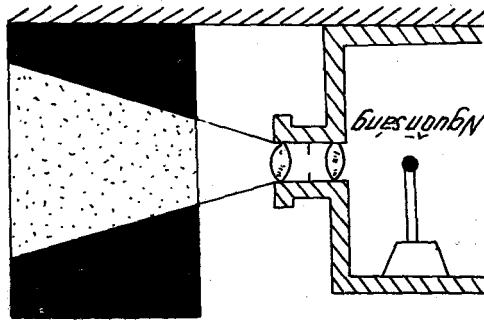


Hình 15. Bình điện thẩm tích.

Nếu để dung dịch keo có chứa chất điện li nào đó vào bình A đáy bị bằng một màng bong bóng động vật C và đặt trong một chậu nước nguyên chất B thì chất điện li sẽ đi qua màng C tự do, còn các hạt keo bị giữ lại. Thường xuyên thay nước ở chậu B có thể làm sạch hoàn toàn dung dịch keo khỏi chất điện li đó.

- Dung dịch keo có một hiệu ứng quang học rất đặc biệt.

Khi chiếu một chùm tia sáng mạnh qua một cốc đựng dung dịch keo, nếu nhìn ngang thì sẽ thấy một hình nón sáng rất rõ (hình 16). Hiện tượng này được gọi là *hiệu ứng Tin đan* và được giải thích như sau :

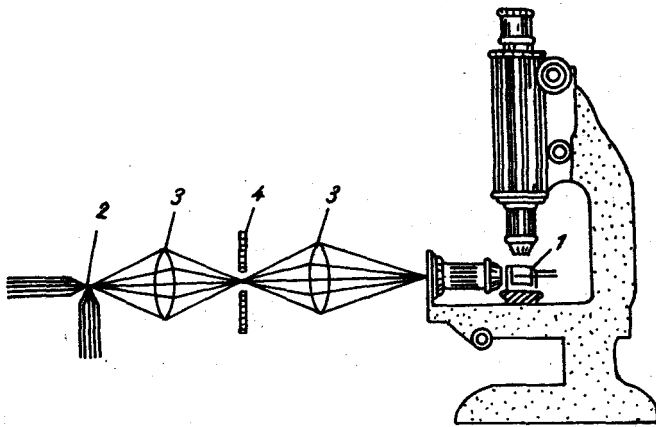


Hình 16. Hiệu ứng Tin đan.

Khi tia sáng đập vào hạt keo thì mỗi hạt keo sẽ khuếch tán tia sáng đó đi mọi phương nghĩa là mỗi hạt keo lúc này sẽ trở thành một điểm sáng. Chính vì vậy mà ta có thể quan sát được toàn bộ đường đi của tia sáng.

Nhờ tính chất này mà ta có thể quan sát được các hạt keo dưới kính siêu hiển vi (hình 17). Khác với kính hiển vi thông

thường là trong kính siêu hiển vi, tia sáng không chiếu thẳng vào mắt người quan sát mà chiếu ở bên cạnh. Do đó nếu chất lỏng là đồng nhất thì ánh sáng không đập trực tiếp vào mắt người quan sát và tất cả thị trường đều tối, còn trong trường hợp nếu chất lỏng nghiên cứu chứa các hạt keo thì các hạt keo khuếch tán tia sáng nên trên nền tối của kính hiển vi sẽ thấy xuất hiện những điểm sáng. Những điểm sáng này quan sát thấy được trong kính siêu hiển vi.



Hình 17. Kính siêu hiển vi

1. Cốc đựng dung dịch nghiên cứu 2. Nguồn sáng 3. Thấu kính 4. Màn ngăn

Nhờ tính chất quang học này mà người ta đã chứng minh được rằng phân tử là có thực và thuyết động học phân tử là đúng.

- Những tính chất của dung dịch keo như áp suất thẩm thấu, độ giảm áp suất hơi bão hòa, độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc thể hiện yếu hơn so với các dung dịch thật. Điều này rất dễ hiểu vì nếu dung dịch keo và dung dịch thật

có nồng độ mol bằng nhau thì số phần tử có trong một đơn vị thể tích của các dung dịch thật bao giờ cũng lớn hơn so với các dung dịch keo.

- Tất cả các hệ keo được chia làm hai nhóm lớn :

*Keo ưa lỏng và keo kỵ lỏng*

*Keo ưa lỏng (liophil)* là keo hấp phụ các phân tử của môi trường. Các hạt keo ưa lỏng được bao bọc bằng một lớp vỏ sonvat tương đối dày đặc. Trong trường hợp môi trường khuếch tán là nước thì gọi là keo ưa nước (hidrophil). Anbumin, axit silixic, hồ tinh bột... là những keo ưa nước.

*Keo kỵ lỏng (liophob)* là keo hầu như không hấp phụ các phân tử của môi trường phân tán. Trong trường hợp môi trường phân tán là nước thì gọi là *keo kỵ nước* (hidrophob). Các keo kim loại, sunfua kim loại, các muối là những keo kỵ nước. Các keo hidrôxyt kim loại chiếm vị trí trung gian giữa hai loại keo trên.

### 5.3. Cấu tạo của hạt keo. Tính bền của các dung dịch keo.

Các hạt keo có bề mặt riêng rất lớn do đó về mặt nhiệt động học là không bền. Nhưng trong thực tế dung dịch keo trong những điều kiện nhất định có thể tồn tại trong một thời gian dài. Để hiểu tại sao các hạt keo không dính lại với nhau và lắng xuống thành kết tủa ta hãy nghiên cứu cấu tạo của hạt keo.

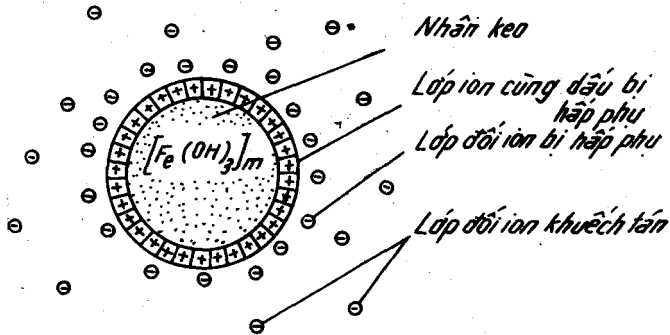
Hạt keo có một hạt nhân ở giữa. Vì có bề mặt riêng lớn nên nhân keo có khả năng hấp phụ rất mạnh. Bề mặt nhân keo sẽ hấp phụ ưu tiên những ion nào có trong thành phần của nó. Thí dụ đối với keo  $(Fe(OH)_3$ , bề mặt nhân keo sẽ hấp phụ ưu tiên hoặc ion  $Fe^{3+}$  hoặc ion  $OH^-$  tùy theo lượng ion nào có nhiều trong dung dịch. Nếu hấp phụ ion  $Fe^{3+}$  sẽ được keo dương và ngược lại nếu hấp phụ ion  $OH^-$  sẽ được keo âm. Do đó các hạt keo tích điện cùng dấu. Thí dụ các hạt keo hidrôxyt kim loại thường tích điện dương, còn các hạt keo sunfua kim loại tích điện âm.

Các hạt keo tích điện cùng dấu sẽ đẩy nhau. Đó là nguyên nhân tại sao dung dịch keo lại bền vững.

Trong dung dịch, ngoài các hạt keo tích điện ra còn có những ion tích điện ngược dấu gọi là *các đối ion*. Một phần các đối ion

này cũng bị nhân hạt keo hấp phụ và tạo thành lớp đối ion hấp phụ. Toàn bộ nhân keo, lớp ion cùng dấu bị hấp phụ, lớp đối ion bị hấp phụ hợp thành một tập hợp lớn hơn gọi là hạt keo.

Một phần khác của các đối ion ở cách xa nhân keo hơn tạo thành lớp đối ion khuếch tán. Hạt keo và lớp đối ion khuếch tán hợp thành một tập hợp lớn hơn gọi là mixen.



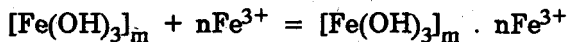
Hình 18. Sơ đồ cấu tạo mixen của keo sắt (III) hiđrôxyt.

Để minh họa, ta lấy sự tạo thành keo sắt (III) hiđrôxyt làm thí dụ.

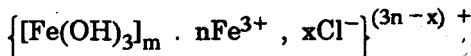
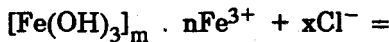
Các phân tử  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  được tạo thành do sự thủy phân  $\text{FeCl}_3$  trong nước sôi liên kết lại với nhau thành một tập hợp phân tử gọi là nhân keo.



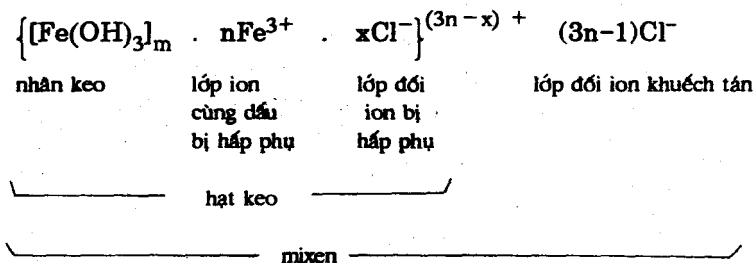
Bề mặt nhân keo hấp phụ các ion  $\text{Fe}^{3+}$  có trong dung dịch.



Các ion  $\text{Fe}^{3+}$  nằm trên bề mặt nhân keo sẽ hút các ion  $\text{Cl}^-$  tích điện âm lại gần và tạo thành lớp đối ion bị hấp phụ.



Toàn bộ hạt keo lúc này tích điện dương  $(3n-x)$ . Một phần các đối ion  $Cl^-$  khác ở cách xa nhân keo hơn tạo thành *lớp đối ion khuếch tán*. Công thức của mixen như sau :



Như thế tính bền vững của keo kị nước là do sự tích điện cùng dấu của các hạt keo quyết định. Đối với keo ưa nước, tính bền vững chủ yếu là do lớp vỏ hydrat quyết định. Lớp vỏ này ngăn cản không cho các hạt keo dính lại.

Ngoài các nguyên nhân trên ra, tính bền vững của các dung dịch keo còn do sự chuyển động nhiệt của các hạt keo. Nhưng nguyên nhân này là thứ yếu.

Tính bền do sự chuyển động nhiệt được gọi là *tính bền động học*.

Người ta có thể chứng minh dễ dàng sự tích điện của các hạt keo bằng thực nghiệm. Khi có dòng điện một chiều qua dung dịch keo, các hạt keo dương đi về cực âm và các hạt keo âm đi về cực dương. Hiện tượng này được gọi là *sự điện chuyển*.

Hiện tượng điện chuyển có một ứng dụng lớn trong thực tế. Trong các nhà máy sứ người ta ứng dụng hiện tượng này để tách sắt oxit ra khỏi đất sét. Khi khuấy đất sét với nước, các hạt keo đất sét tích điện âm còn các hạt keo sắt oxit tích điện dương nên khi cho dòng điện một chiều đi qua, đất sét nguyên chất sẽ thoát ra ở cực dương.

#### 5.4. Sự đông tụ keo.

Như đã nói ở trên, tính bền của keo kị nước là do sự tích điện cùng dấu của các hạt keo và tính bền của keo ưa nước là do lớp vỏ hydrat quyết định. Nếu bằng cách nào đó làm giảm hoặc trung hòa điện tích của các hạt keo kị nước và làm mất

lớp vỏ hidrat của các hạt keo ưa nước thì các hạt keo sẽ dính lại với nhau và tạo thành kết tủa. Quá trình đó được gọi là *sự đông tụ keo*.

Các kết tủa keo có kiến trúc khác nhau. Loại keo kỵ nước khi lắng xuống không kéo theo nước và kết tủa dưới dạng bột rất nhỏ hoặc dưới dạng như bông. Ngược lại các keo ưa nước, khi lắng xuống kéo theo một lượng nước tương đối lớn nên kết tủa có tính nhầy. Một số keo ưa nước khi đông tụ, tất cả trở thành một khối nhầy và được gọi là *hidrôgel*. Thịt đông là một thí dụ điển hình về hidrôgel.

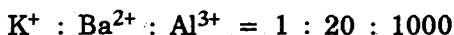
Dưới đây ta xét một số phương pháp làm đông tụ keo.

#### *5.4a. Sự làm đông tụ keo bằng chất điện li.*

Khi cho một chất điện li vào dung dịch keo kỵ nước thì vì nồng độ ion trong dung dịch tăng lên, nên các hạt keo sẽ hấp phụ thêm các ion ngược dấu do đó điện tích của chúng giảm nhanh và kết quả là keo sẽ đông tụ. Sự tạo thành các châu thổ ở các cửa sông đổ ra biển là kết quả của sự làm đông tụ keo bằng chất điện li kéo dài trong nhiều năm.

Đối với keo ưa nước, làm đông tụ keo khó hơn nhiều vì lớp vỏ hidrat rất bền vững. Muốn làm đông tụ keo ưa nước phải thêm một lượng lớn chất điện li để lấy mất lớp vỏ hidrat. Thí dụ trong nhà máy xà phòng, người ta phá keo xà phòng bằng cách cho một lượng lớn tinh thể muối ăn vào.

Tác dụng làm đông tụ keo của các chất điện li phụ thuộc nhiều vào điện tích của ion của chúng tích điện ngược dấu với hạt keo. Điện tích của các ion này càng cao thì tác dụng làm đông tụ keo càng mạnh do đó lượng chất điện li dùng để làm đông tụ keo càng nhỏ. Thí dụ tác dụng làm đông tụ keo âm  $As_2S_3$  của các cation như sau :



#### *5.4.b. Sự làm đông tụ keo bằng keo tích điện trái dấu.*

Khi trộn lẫn hai dung dịch keo tích điện trái dấu thì các keo tích điện trái dấu sẽ trung hòa lẫn nhau và kết tủa lắng xuống.

Trong trường hợp này cần chú ý rằng muốn làm đông tụ keo hoàn toàn phải dùng một tỉ lệ nhất định các dung dịch keo. Đã từ lâu người ta đã dùng phèn nhôm

( $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ) để làm trong nước. Các hạt đất sét, cát... trong nước sông tích điện âm khi gặp các hạt keo nhôm hiđrôxit (do sự thủy phân của ion  $Al^{3+}$  trong nước sông chứa khí  $CO_2$  sinh ra) tích điện dương sẽ lắng xuống thành kết tủa.

#### 5.4.c. Sự làm đông tụ keo bằng cách đun nóng.

Một số keo nhất là keo của các chất vô cơ khi đun nóng dễ bị đông tụ vì khi nhiệt độ tăng thì sự hấp phụ ion bị giảm, do đó làm giảm diện tích của các hạt keo. Tuy nhiên tính bền của các dung dịch keo đối với nhiệt độ là khác nhau. Keo  $As_2S_3$  dễ bị đông tụ khi đun nóng nhưng đối với keo sắt (III) hiđrôxit đun sôi bao nhiêu lâu cũng không hề biến đổi.

#### 5.5. Sự pepti hóa.

Tùy theo tính chất của các kết tủa keo đối với nước mà người ta chia ra làm *keo thuận nghịch* và *keo bất thuận nghịch*.

Các kết tủa của keo thuận nghịch khi tiếp xúc với nước nguyên chất lại tự chuyển thành dung dịch keo. Gôm Ả Rập là một keo thuận nghịch điển hình.

Ngược lại, các keo bất thuận nghịch, khi tiếp xúc với nước không thể chuyển thành dung dịch keo. Keo axit silixic, sắt hiđrôxit... là keo bất thuận nghịch.

Tuy nhiên, đôi khi thêm vào nước một lượng nhỏ các chất điện li, kết tủa keo bất thuận nghịch có thể chuyển thành dung dịch keo. *Sự tạo thành dung dịch keo bằng cách cho một lượng nhỏ chất điện li tác dụng với kết tủa keo bất thuận nghịch được gọi là sự pepti hóa.*

Hiện tượng này được giải thích như sau :

Khi cho một chất điện li vào thì các hạt của kết tủa keo sẽ hấp phụ cùng một loại ion do đó chúng tích điện cùng dấu. Các hạt tích điện cùng dấu này sẽ đẩy nhau và đi vào dung dịch.



Sự pepti hóa là một trong những phương pháp phân tán quan trọng nhất để điều chế các dung dịch keo. Nhưng nó cũng là một hiện tượng gây nhiều trở ngại cho sự lọc kết tủa keo.

## CÂU HỎI ÔN TẬP

1. Tại sao trên bề mặt của các pha ngưng tụ lại có năng lượng dư ? Thế nào là năng lượng bề mặt, sức căng bề mặt ? Chúng phụ thuộc vào những yếu tố nào ? Tại sao ?
2. Hiện tượng bề mặt có thể tự diễn biến theo chiều nào ? Tại sao ?
3. Tại sao những quá trình sau có thể tự xảy ra :
  - Sự hấp phụ khí, chất hòa tan trên bề mặt vật rắn.
  - Hạt chất lỏng có khuynh hướng tạo thành hình cầu.
  - Các hạt chất lỏng nhỏ, các tinh thể nhỏ tập hợp thành những hạt, tinh thể lớn ? Có cách nào ngăn cản được các quá trình này không ? Cho thí dụ và giải thích ?
4. Hiện tượng bề mặt quan trọng trong những trường hợp nào ? Tại sao ? Cho thí dụ.
5. Trong thực tế thường gặp hiện tượng "già" của các kết tủa khi tiếp xúc với dung dịch : độ hòa tan của các chất kết tủa vừa mới điều chế bao giờ cũng lớn hơn (hàng trăm lần) so với các kết tủa (của cùng một chất) để lâu trong dung dịch (\*). Hãy giải thích hiện tượng trên ?
6. Thế nào là sự hấp thụ, hấp thụ, hấp phụ, hấp phụ lý học và hấp phụ hóa học ?  
Giữa sự hấp phụ lý học và sự hấp phụ hóa học có gì khác nhau ?
7. Sự hấp phụ lý học phụ thuộc vào những yếu tố nào ? Tại sao ?
8. Thế nào là chất hoạt động bề mặt ? Những chất có cấu tạo như thế nào thì có tính hoạt động bề mặt ? Cho thí dụ ?
9. Thành phần chính của các dung dịch làm nguội - bôi trơn trong các quá trình gia công cơ khí là nước và dầu nhờn.

---

(\*) Trong thực tế, lợi dụng tính chất này để lọc các kết tủa

Để phân tán dầu vào trong nước, khuấy mạnh chưa đủ mà còn cần phải thêm axit ôleic ( $C_{17}H_{33}COOH$ ) (hoặc muối của kim loại kiềm của nó). Tại sao ?

10. Bề mặt vật rắn có gì đặc biệt so với bề mặt lỏng ? Tại sao ? Sự hấp phụ khí hoặc chất hòa tan từ dung dịch sẽ xảy ra mạnh và nhiều trước hết ở những chỗ nào của vật rắn ? Tại sao ?

Tại sao khi vật rắn hấp phụ chất HDBM từ dung dịch thì tính bền của nó lại giảm đi ? Ứng dụng của hiệu ứng Rébinder ? Hãy kể những ứng dụng của hiện tượng hấp phụ mà bạn đã biết ?

11. Thế nào là sự thấm ướt, góc thấm ướt ? Góc thấm ướt phụ thuộc vào các yếu tố nào ? Tại sao ?

12. Hãy giải thích hiện tượng sau :

Nước thấm ướt rất tốt bề mặt thủy tinh, nhưng nếu bôi lên bề mặt thủy tinh một lớp dầu rất mỏng thì nước sẽ co lại thành những giọt.

13. Muốn làm tăng độ thấm ướt của bề mặt vật rắn phải làm thế nào ? Cho thí dụ.

14. Thế nào là dung dịch keo ? Các phương pháp điều chế dung dịch keo ?

15. Dung dịch keo có những tính chất gì đặc biệt so với các dung dịch phân tử, điện li ? Giải thích ?

16. Thế nào là keo ưa lỏng, keo kỵ lỏng ? Cho thí dụ ?

17. Hạt keo có cấu tạo như thế nào ?

18. Dung dịch keo về mặt nhiệt động là không bền nhưng tại sao thực tế lại bền ?

19. Thế nào là sự đông tụ keo ? Nguyên tắc làm đông tụ keo ? Hãy kể một số phương pháp làm đông tụ keo ? Cho thí dụ ?

20. Thế nào là keo thuận nghịch và keo bất thuận nghịch ? Thế nào là sự pepti hóa ? Ứng dụng ?

# ĐỘNG HÓA HỌC

Ở các chương trước ta đã nghiên cứu nhiệt động hóa học và áp dụng nó vào việc tìm tiêu chuẩn khả năng tự diễn biến và giới hạn của các quá trình hóa học và chuyển pha. Nhiệt động hóa học chỉ xét trạng thái đầu và trạng thái cuối mà không nghiên cứu cơ chế của quá trình và vận tốc đạt tới cân bằng.

Trong chương này ta sẽ đề cập tới một ngành khoa học khác nghiên cứu quy luật xảy ra các quá trình hóa học theo thời gian. Đó là *động hóa học*.

*Nhiệm vụ của động hóa học là nghiên cứu các giai đoạn trung gian để chuyển các chất ban đầu thành các sản phẩm cuối, vận tốc của các giai đoạn và các yếu tố ảnh hưởng tới vận tốc.*

Nghiên cứu các vấn đề trên có một tầm quan trọng đặc biệt không những về mặt lí thuyết mà còn cả về mặt thực tế vì chúng cho khả năng điều khiển các quá trình hóa học xảy ra với vận tốc mong muốn và hạn chế các quá trình không có lợi.

## 1. KHÁI NIỆM VỀ VẬN TỐC CỦA PHẢN ỨNG

Các phản ứng hóa học khác nhau xảy ra với thời gian rất khác nhau. Có những phản ứng kết thúc trong vài phần giây (phản ứng nổ), nhưng cũng có những phản ứng kéo dài trong nhiều năm thí dụ phản ứng phong hóa tràng thạch, gỉ của thép...

Để đặc trưng cho độ nhanh, chậm của các phản ứng, người ta đưa vào khái niệm *vận tốc của phản ứng*.

*Vận tốc của phản ứng thường được đo bằng biến thiên nồng độ của một trong các chất tham gia hoặc tạo thành trong một đơn vị thời gian.*

Nồng độ các chất ở đây thường được biểu thị bằng số mol có trong 1 lít và đơn vị của vận tốc phản ứng là  $\text{mol.l}^{-1}$ , thời gian  $^{-1}$ .

Thời gian có thể tính bằng giây (s), phút (min), giờ (h)... tùy thuộc vào phản ứng xảy ra nhanh hay chậm.

Giả sử trong khoảng thời gian  $\Delta t = t_2 - t_1$  nồng độ của một chất nào đó biến thiên một lượng là  $\Delta C = C_2 - C_1$  thì vận tốc trung bình của phản ứng sẽ là :

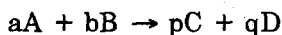
$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (1-1)$$

Nếu xét trong một khoảng thời gian  $dt$  vô cùng nhỏ thì vận tốc tức thời của phản ứng sẽ là :

$$v = \pm \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} = \pm \frac{dc}{dt} \quad (1-2)$$

Vì vận tốc phản ứng là luôn luôn dương nên dấu + ứng với việc xác định vận tốc phản ứng theo biến thiên nồng độ chất tạo thành, còn dấu - ứng với chất tham gia.

Trong nhiều trường hợp, các chất tham gia trong phương trình phản ứng với hệ số tỉ lượng khác nhau thí dụ :



Khi đó :

$$v = - \frac{dC_A}{dt} = - \frac{a}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{a}{p} \frac{dC_C}{dt} = \frac{a}{q} \frac{dC_D}{dt} \quad (1-3)$$

Vận tốc của phản ứng ngoài sự phụ thuộc vào bản chất của các chất tham gia còn phụ thuộc vào nồng độ của chúng, nhiệt độ, sự có mặt của chất xúc tác và nếu xảy ra trong dung dịch còn phụ thuộc vào bản chất của dung môi.

## 2. ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ LÊN VẬN TỐC CỦA PHẢN ỨNG

### 2.1. Định luật tác dụng khối lượng.

#### 2.1.a. Phản ứng đồng thể.

Xét phản ứng đồng thể nghĩa là phản ứng giữa các chất ở cùng một pha thí dụ phản ứng giữa các chất khí, các chất hòa tan trong dung dịch.

Thực nghiệm cho thấy vận tốc của phản ứng tỉ lệ với nồng độ các chất tham gia.

Năm 1864, Guldberg và Waage (C.Guldbert và P.Waage người Na-uy) đưa ra một định đề được gọi là *định luật tác dụng khối lượng*. Theo định đề này *vận tốc của phản ứng tỉ lệ thuận với tích số nồng độ các chất tham gia*.

Đối với phản ứng :



biểu thức toán học của định luật này có dạng :

$$v = k[A]^n[B]^m \quad (2-1)$$

Trong đó : [A] và [B] là nồng độ  $\text{mol.l}^{-1}$  của chất A và chất B ở thời điểm khảo sát

-n, m : những số, nói chung  $n \neq a$ ,  $m \neq b$ , chỉ trong một số trường hợp mới trùng với hệ số tỉ lượng a và b.

Chúng được xác định bằng thực nghiệm.

Tổng  $m + n$  được gọi là *bậc của phản ứng*. Còn m và n lần lượt là bậc theo A và B, chúng có thể là nguyên hoặc phân số.

- k : hệ số tỉ lệ phụ thuộc vào bản chất của các chất tham gia và vào nhiệt độ. Đối với một phản ứng đã cho và ở nhiệt độ không đổi, nó là một hằng số và được gọi là *hằng số vận tốc*.

Nếu  $[A] = [B] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$  thì  $v = k$ . Vậy *hằng số vận tốc về giá trị bằng vận tốc của phản ứng khi nồng độ các chất bằng  $1 \text{ mol.l}^{-1}$*  do đó nó còn được gọi là *vận tốc riêng*.

Phương trình (2-1) biểu diễn sự phụ thuộc của vận tốc phản ứng vào nồng độ các chất có ảnh hưởng lên vận tốc được gọi là *phương trình động học của phản ứng*, nó được xác định bằng thực nghiệm và là phương trình cơ bản của *động học hình thức*.

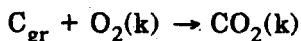
### 2.1.b. Phản ứng dị thể.

Xét phản ứng dị thể giữa chất khí và chất rắn hoặc chất hòa tan và chất rắn.

Trong trường hợp này phản ứng chỉ xảy ra trên bề mặt phân chia hai pha nên ngoài sự phụ thuộc vào nồng độ khí hoặc chất

hòa tan ra, vận tốc của phản ứng còn phụ thuộc vào diện tích bề mặt tiếp xúc giữa hai pha.

Thí dụ đối với phản ứng :



Vận tốc của phản ứng sẽ tỉ lệ với nồng độ của  $O_2$  và diện tích tiếp xúc S giữa graphit và  $O_2$ . Ở thời điểm khảo sát diện tích tiếp xúc S coi như không đổi do đó vận tốc của phản ứng trên tỉ lệ với nồng độ của  $O_2$

$$v = k [O_2]$$

*Vậy trong trường hợp có chất rắn tham gia thì "nồng độ" của nó không có mặt trong biểu thức toán học của định luật tác dụng khối lượng.*

## 2.2. Bậc của phản ứng, phân tử số và cơ chế của phản ứng.

Dựa vào bậc của phản ứng, người ta phân loại :

- Phản ứng bậc không :  $m = n = 0$
- Phản ứng bậc một :  $n + m = 1$
- Phản ứng bậc hai :  $n + m = 2$
- Phản ứng bậc ba :  $n + m = 3$

Nói chung các phản ứng hóa học xảy ra rất phức tạp, qua nhiều giai đoạn cơ bản. Giai đoạn cơ bản nào xảy ra chậm nhất sẽ quyết định vận tốc của quá trình. Để phân loại các giai đoạn cơ bản người ta đưa vào khái niệm phân tử số.

*Số các phân tử tham gia vào một giai đoạn cơ bản được gọi là phân tử số của phản ứng.*

*Phản ứng đơn phân tử là phản ứng chỉ có một phân tử tham gia vào giai đoạn cơ bản. Đó là các phản ứng đồng phân hóa, phản ứng phân li.*

Nếu ở giai đoạn cơ bản, tham gia hai phân tử thì phản ứng được gọi là *hai phân tử*.

Phản ứng ba phân tử hiếm hơn.

Nhiệm vụ của động hóa học hình thức là sau khi đã xác định được phương trình động học của phản ứng phải để suất *cơ chế của phản ứng*. Đây là bài toán cực kì khó khăn và không đơn

giá vì ứng với cùng một phương trình động học có thể có một vài, thậm chí nhiều cơ chế khác nhau.

Thí dụ bằng thực nghiệm xác định được bậc của phản ứng

$$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$$

là hai.

Sự không trùng nhau giữa bậc của phản ứng với phân tử số của phản ứng tổng cộng trên chứng tỏ rằng phản ứng này xảy ra theo một số giai đoạn. Phân tử số của giai đoạn nào chậm nhất sẽ xác định bậc chung của phản ứng.

Phản ứng trên có thể xảy ra theo cơ chế sau :

Giai đoạn 1 :  $2\text{NO} = [\text{NO} \dots \text{NO}]$

Giai đoạn 2 :  $[\text{NO} \dots \text{NO}] + \text{O}_2 = [\text{ON} \dots \text{O}-\text{O} \dots \text{NO}]$

Giai đoạn 3 :  $[\text{ON} \dots \text{O}-\text{O} \dots \text{NO}] = 2\text{NO}_2$

Nếu giai đoạn 3 xảy ra nhanh nhất thì việc biết bậc của phản ứng chưa đủ để khẳng định giai đoạn nào xác định vận tốc của quá trình vì cả hai giai đoạn 1 và 2 đều là phản ứng hai phân tử. Để khẳng định giai đoạn nào quyết định vận tốc của toàn bộ quá trình cần phải biết nồng độ của chất nào ảnh hưởng lên vận tốc của phản ứng : nếu vận tốc của phản ứng chỉ phụ thuộc vào nồng độ của NO thì giai đoạn 1 là giai đoạn chậm nhất, còn nếu phụ thuộc vào cả nồng độ NO và O<sub>2</sub> thì đó là giai đoạn 2.

Việc nghiên cứu sâu về cơ chế của phản ứng vượt ra ngoài phạm vi chương trình nên ta dừng lại ở đây.

### 3. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ

#### 3.1. Quy tắc Van't Hoff.

Thực nghiệm cho thấy khi nhiệt độ tăng lên thì vận tốc của phản ứng tăng rất nhanh và cứ tăng lên 10°C thì vận tốc của phản ứng tăng lên từ 2 đến 4 lần.

Số chỉ vận tốc của phản ứng tăng lên bao nhiêu lần khi nhiệt độ tăng lên 10° gọi là hệ số nhiệt độ và kí hiệu là  $\gamma$ .

Ta có

$$\frac{V_{T+10}}{V_T} = \gamma$$

Nếu ở nhiệt độ  $T_1$  vận tốc của phản ứng là  $v_1$  thì ở nhiệt độ  $T_2$  vận tốc của phản ứng sẽ là

$$v_2 = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} v_1 \quad (3-1)$$

(3-1) là biểu thức toán học của quy tắc kinh nghiệm của Van't Hoff. Nó chỉ là gần đúng trong khoảng nhiệt độ không cao.

*Thí dụ*

a) Tính xem vận tốc của phản ứng tăng lên bao nhiêu lần khi tăng nhiệt độ từ  $0^\circ\text{C}$  lên  $300^\circ\text{C}$  ? Cho hệ số nhiệt độ bằng 2.

b) Nếu ở  $0^\circ\text{C}$  phản ứng kết thúc trong 1024 ngày thì ở  $300^\circ\text{C}$  phản ứng kết thúc trong bao nhiêu lâu ?

*Giải*

a) Theo (3-1) ta có :

$$\frac{V_{300}}{V_0} = 2^{\frac{300-0}{10}} = 2^{30}$$

Vậy khi nhiệt độ tăng từ  $0^\circ\text{C}$  lên  $300^\circ\text{C}$  vận tốc phản ứng tăng  $2^{30}$  lần.

b) Vì vận tốc phản ứng tỉ lệ nghịch với thời gian nên ở  $300^\circ\text{C}$  phản ứng sẽ kết thúc trong :

$$\frac{1024}{2^{30}} \text{ ngày hay } \frac{1024}{2^{30}} \times 24 \times 60 \times 60 = \frac{1}{10} \text{ S}$$

### 3.2. Phương trình Arrhenius.

Quy tắc kinh nghiệm của Van't Hoff chỉ là sự gần đúng thô, ít có giá trị khoa học. Thực nghiệm cho thấy ảnh hưởng của nhiệt độ tới vận tốc của phản ứng có dạng phức tạp hơn. Đường cong trên hình 19 là dáng điệu tổng quát của ảnh hưởng của nhiệt độ lên vận tốc của phản ứng. Nó có dáng điệu của hàm lũy thừa. Do đó nếu biểu diễn logarit của hằng số vận tốc theo nghịch đảo của nhiệt độ  $T$  thì ta sẽ được một hàm bậc nhất có dạng



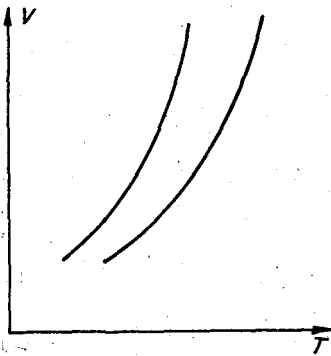
$$\ln k = \frac{A}{T} + \ln C \quad (3-2)$$

Lấy đạo hàm của  $\ln k$  theo  $T$  ta được

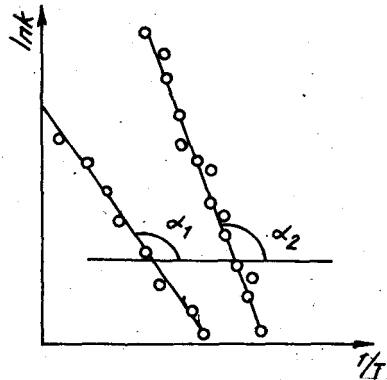
$$\frac{d \ln k}{dT} = - \frac{A}{T^2} \quad (3-3)$$

(3-2) còn có thể viết dưới dạng

$$k = C \exp \left( \frac{A}{T} \right) \quad (3-4)$$



Hình 19. Sự biến đổi của vận tốc phản ứng theo nhiệt độ



Hình 20. Sự biến đổi của logarit của hằng số vận tốc của phản ứng theo nghịch đảo của nhiệt độ.

Trong đó  $C$  là hệ số tỉ lệ và được gọi là thừa số trước lũy thừa.

(3-2), (3-3) và (3-4) là những dạng khác nhau của phương trình Arrhenius biểu thị ảnh hưởng của nhiệt độ lên vận tốc của phản ứng và được tìm ra bằng thực nghiệm (1889).

$A$  và  $C$  trong các phương trình này là những hằng số đặc trưng đối với mỗi một phản ứng. Ý nghĩa vật lí của hằng số  $A$  sẽ được xét ở phần sau.

Giá trị của A có thể xác định theo đồ thị  $\ln k - \frac{1}{T}$  (hình 20)

$$\operatorname{tg} \alpha = A$$

hoặc bằng cách tích phân phương trình (3-3)

Trong khoảng nhiệt độ rất hẹp, thực nghiệm cho thấy A rất ít biến đổi do đó có thể coi  $A = \text{const}$

Phân li biến và tích phân (3-3) ta được :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = A \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (3-5)$$

Bằng cách xác định hằng số vận tốc của phản ứng ở hai nhiệt độ khác nhau, từ (3-5) ta tính được giá trị của A. Thay giá trị của A vào (3-2) ta sẽ tính được giá trị của C. Và đến đây có thể tìm được biểu thức của sự phụ thuộc của hằng số vận tốc vào nhiệt độ (bài tập 3)

#### 4. THUYẾT VA CHẠM HOẠT ĐỘNG

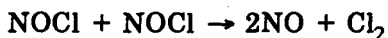
Ở trên ta đã tìm được các quy luật của vận tốc phản ứng. Hóa học hiện đại không dừng lại ở sự mô tả các qui luật mà phải đi sâu vào giải thích chúng. Trong mục này ta thử dùng thuyết động học phân tử giải thích các quy luật về vận tốc của phản ứng giữa các chất khí.

Áp dụng thuyết động học phân tử vào việc tính vận tốc của phản ứng đầu tiên dựa vào giả thuyết *mỗi một va chạm giữa các phân tử của các chất tham gia đều dẫn tới sự thực hiện một giai đoạn cơ bản.*

Tần số va chạm (số va chạm trong một đơn vị thời gian) giữa các phân tử tham gia càng lớn thì vận tốc của phản ứng càng lớn. Những tần số va chạm này lại tỉ lệ thuận với nồng độ các chất tham gia do đó vận tốc của phản ứng tỉ lệ với nồng độ các chất tham gia.

Áp dụng thuyết động học phân tử vào việc tính vận tốc của phản ứng theo thuyết động học phân tử vào việc tính vận tốc của phản ứng theo thuyết trên cho kết quả khác xa so với thực nghiệm.

Thí dụ đối với phản ứng phân hủy nitrozyl clorua



bằng thực nghiệm đã xác định được ở 529 K và 760mm Hg trong  $1\text{cm}^3$  và sau 1 giây đã có  $1,19 \cdot 10^{-6}$  mol NOCl bị phân hủy. Nhưng nếu tính theo giả thuyết trên thì trong 1 giây phải có  $1,375 \cdot 10^5$  mol NOCl biến mất nghĩa là lớn hơn thực tế  $\frac{1,375 \cdot 10^5}{1,19 \cdot 10^{-6}} = 1,21 \cdot 10^{11}$  lần.

Điều này chứng tỏ rằng không phải mọi va chạm đều gây nên phản ứng mà chỉ có một số rất nhỏ va chạm mới dẫn tới phản ứng. Những va chạm đó được gọi là *va chạm có hiệu quả*.

Để gây nên các va chạm có hiệu quả, các phân tử phải tiến gần lại nhau tới một mức độ nào đó, ở khoảng cách này do tương tác giữa các phân tử, liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử bị yếu đi, thậm chí bị phá vỡ và dẫn tới hình thành các liên kết mới.

Để lại gần nhau tới khoảng cách như thế, các phân tử phải có một động năng đủ lớn để vượt qua được hàng rào thế năng. Những phân tử đó được gọi là *các phân tử hoạt động*.

*Vận tốc của phản ứng không phải tỉ lệ với tần số va chạm giữa các phân tử của các chất tham gia mà tỉ lệ với tần số va chạm giữa các phân tử hoạt động của chúng.*

Theo thuyết động học phân tử, động năng trung bình của các phân tử khí

$$\varepsilon_0 = \frac{3}{2} KT \quad (4-1)$$

Ứng với một trạng thái vĩ mô, luôn luôn có một số phân tử khí có động năng lớn hơn và nhỏ hơn  $\varepsilon_0$ .

Theo định luật phân bố Boltzmann, số phân tử khí có động năng  $\varepsilon_i$

$$N_i = C \cdot e^{-\varepsilon_i/KT} \quad (4-2)$$

Trong đó C là *thừa số chuẩn hóa*.

Các phân tử hoạt động phải có một năng lượng dư tối thiểu nào đó so với động năng trung bình.

*Năng lượng cần thiết để chuyển phân tử có năng lượng trung bình thành phân tử hoạt động được gọi là năng lượng hoạt hóa kí hiệu là  $\varepsilon_a$ .*

$$\varepsilon_a = \varepsilon^* - \varepsilon_0$$

Trong đó  $\varepsilon^*$  là năng lượng của phân tử hoạt động. Số phân tử hoạt động  $N^*$  có thể tính được theo (4-2)

$$N^* = C \cdot e^{-\varepsilon^*/kT}$$

Tỉ số giữa các phân tử hoạt động và các phân tử có năng lượng trung bình  $\varepsilon_0$

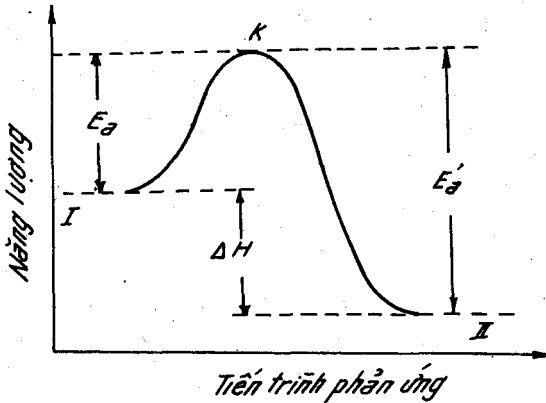
$$\frac{N^*}{N} = e^{-(\varepsilon^* - \varepsilon_0)/kT} = e^{-\varepsilon_a/kT} \quad (4-3)$$

Vì ở nhiệt độ thường phần lớn các phân tử có năng lượng  $\varepsilon_0$ , nên tỉ số này thường rất nhỏ (vào khoảng  $10^{-20} \div 10^{-10}$ ).

Thường năng lượng hoạt hóa được tính bằng  $J \cdot mol^{-1}$  và được kí hiệu là  $E_a$ .

$$\frac{N^*}{N} = e^{-E_a/RT} \quad (4-4)$$

Hình 21 cho thấy sơ đồ tiến trình của phản ứng tỏa nhiệt (trạng thái cuối có năng lượng thấp hơn trạng thái đầu).



Hình 21 - Sơ đồ tiến trình của phản ứng tỏa nhiệt

Các chất ban đầu muốn phản ứng được với nhau phải vượt qua hàng rào thế năng có độ cao là K.

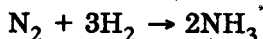
Hiệu giữa mức K và mức I chính là năng lượng hoạt hóa của phản ứng thuận.

Còn hiệu giữa mức K và mức II là năng lượng hoạt hóa của phản ứng nghịch. Hiệu giữa mức I và II là nhiệt của phản ứng, nó cũng chính là hiệu giữa năng lượng hoạt hóa của phản ứng thuận và phản ứng nghịch.

Rõ ràng rằng liên kết giữa các nguyên tử, nhóm nguyên tử trong phân tử càng bền thì năng lượng hoạt hóa càng lớn và ngược lại.

Từ (4-4) suy ra rằng nếu năng lượng hoạt hóa càng nhỏ thì số phân tử hoạt động càng nhiều, do đó vận tốc của phản ứng càng lớn và ngược lại.

Phản ứng giữa các ion trong dung dịch có năng lượng hoạt hóa rất nhỏ (nhỏ hơn  $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) nên xảy ra hầu như tức thời. Ngược lại những phản ứng thí dụ



có năng lượng hoạt hóa rất lớn ( $120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) xảy ra rất chậm.

Đến đây ta có thể thấy ý nghĩa vật lí của hằng số A trong phương trình Arrhenius.

Để cho đỡ phức tạp ta xét phản ứng bậc 2



Phương trình động học

$$v = k[\text{A}][\text{B}] = kC_{\text{A}} \cdot C_{\text{B}} \quad (\text{a})$$

Theo thuyết va chạm hoạt động :

$$v = \alpha C_{\text{A}^*} \cdot C_{\text{B}^*} \quad (\text{b})$$

Với  $\alpha$  : hệ số tỉ lệ

$C_{\text{A}^*}$  và  $C_{\text{B}^*}$  nồng độ của các phân tử A và B hoạt động.

Nhưng 
$$C_{\text{A}^*} = C_{\text{A}} \cdot e^{-E_{\text{A}}/RT}$$

$$C_B^* = C_B \cdot e^{-E_B/RT}$$

nên

$$v = \alpha C_A \cdot C_B \cdot e^{-(E_A + E_B)/RT}$$

$$v = \alpha C_A \cdot C_B e^{-E_a/RT} \quad (c)$$

So sánh (a) và (b) ta được :

$$k = \alpha e^{-E_a/RT} \quad (4-5)$$

So sánh (4-5) với phương trình Arrhenius (3-4) ta được :

$$A = -E_a/R$$

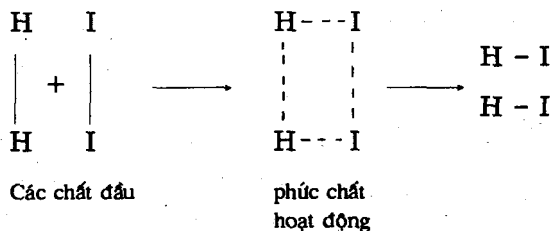
Như thế thuyết va chạm hoạt động đã giải thích được ảnh hưởng của nồng độ và nhiệt độ lên vận tốc của phản ứng. Về mặt định lượng, sự phù hợp giữa kết quả tính toán và thực nghiệm sẽ tốt hơn nếu để ý tới sự kiện là *không phải mọi va chạm giữa các phân tử hoạt động đều có hiệu quả, mà chỉ những va chạm nào ứng với sự định hướng của các phân tử thuận lợi cho sự phân bố lại các liên kết mới dẫn tới phản ứng*. Sự kiện này đặc biệt quan trọng khi trong phản ứng có các phân tử có cấu tạo phức tạp tham gia.

Ngoài ra thuyết va chạm hoạt động chưa để ý tới vai trò của vị trí tương hỗ ở tại thời điểm phản ứng, sự phụ thuộc của tần số va chạm vào nhiệt độ và cả những đặc điểm tiến trình của phản ứng có liên quan tới sự biến đổi cấu trúc của phân tử khi hấp thụ năng lượng.

*Thuyết trạng thái chuyển tiếp* đã để ý tới các vấn đề này và cho kết quả tính toán phù hợp tốt hơn.

Theo thuyết trạng thái chuyển tiếp ở thời điểm va chạm của các phân tử hoạt động, các mối liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử bị yếu đi, bị đứt ra và các chất tham gia phản ứng chuyển sang trạng thái trung gian không bền có năng lượng dự trữ lớn. Trạng thái chuyển tiếp này được gọi là *phức chất hoạt động*, chỉ tồn tại trong một thời gian rất ngắn sau đó phân hủy thành sản phẩm phản ứng kèm theo sự giải phóng năng lượng. Như thế theo thuyết này *năng lượng hoạt hóa chính là năng lượng cần tiêu tốn để chuyển các chất tham gia thành phức chất*

hoạt động. Để làm sáng tỏ, ta lấy tiến trình của phản ứng giữa  $H_2$  và  $I_2$  làm thí dụ.

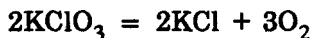


Về mặt năng lượng sự tạo thành phức chất hoạt động là thuận lợi. Thí dụ đối với phản ứng trên để phá vỡ các mối liên kết  $H - H$  và  $I - I$  cần tiêu tốn một năng lượng là  $E_{H-H} + E_{I-I} = 436 + 151 = 587 \text{ kJ.mol}^{-1}$  trong khi đó năng lượng hoạt hóa của phản ứng trên là  $167,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

## 5. ẢNH HƯỞNG CỦA CHẤT XÚC TÁC

### 5.1. Định nghĩa.

Khi đun nóng chảy,  $KClO_3$  bị phân hủy chậm

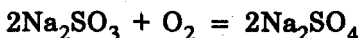


Nếu cho thêm một ít bột  $MnO_2$  vào thì phản ứng xảy ra rất nhanh. Lượng  $MnO_2$  và bản chất hóa học của nó sau phản ứng không biến đổi. Những chất như thế được gọi là chất xúc tác.

*Chất xúc tác là chất làm biến đổi vận tốc của phản ứng nhưng nó không có trong thành phần của sản phẩm cuối cùng của phản ứng.*

Chất xúc tác làm tăng vận tốc của phản ứng gọi là *chất xúc tác thuận* hay *chất xúc tác dương*. Thí dụ  $MnO_2$  trong phản ứng trên.

Chất xúc tác làm giảm vận tốc của phản ứng gọi là *chất xúc tác nghịch* hay *chất xúc tác âm*. Thí dụ đường và rượu là những chất xúc tác âm của phản ứng.



*Hiện tượng làm biến đổi vận tốc của phản ứng dưới tác dụng của chất xúc tác gọi là sự xúc tác.*

Nếu chất xúc tác và các chất tham gia phản ứng ở cùng một pha thì gọi là *sự xúc tác đồng thể*. Thí dụ phản ứng giữa  $\text{SO}_2$  và  $\text{O}_2$ , chất xúc tác là khí  $\text{NO}$ .

Nếu chất xúc tác và các chất tham gia phản ứng ở các pha khác nhau thì gọi là *sự xúc tác dị thể*.

Thí dụ phản ứng tổng hợp amôniac từ  $\text{N}_2$  và  $\text{H}_2$  dùng bột sắt làm xúc tác.

Nhiều prôtêin (những phân tử cấu tạo từ aminô axit và có cấu trúc không gian xác định của mạch polypeptit) là những chất xúc tác cực kì tốt cho một số lớn các phản ứng trong các cơ thể động vật và được gọi là các *men* (các enzym).

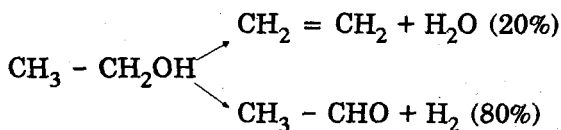
*Hiện tượng xúc tác dưới tác dụng của các men được gọi là sự xúc tác men.*

Các chất xúc tác đóng một vai trò rất quan trọng trong công nghiệp và trong hoạt động của các sinh vật. Thí dụ trong kĩ nghệ hóa học và thực phẩm hơn 80% phản ứng phải dùng chất xúc tác. Hầu hết các phản ứng giữa các chất hữu cơ, trong các cơ thể động vật (thí dụ trong cơ thể con người có khoảng 300.000 loại men xúc tác) đều cần phải có mặt chất xúc tác.

Lí thuyết về xúc tác trong những năm gần đây được phát triển rất mạnh, tuy nhiên cho tới nay cũng chưa có một thuyết nào là hoàn chỉnh. Về mặt thực nghiệm đã rút ra được một số quy luật sau :

- *Tác dụng của chất xúc tác có tính chất chọn lọc cao nghĩa là một chất có thể xúc tác cho phản ứng này nhưng chưa chắc đã là xúc tác cho phản ứng khác.*

Thí dụ khi đun nóng êtanol, xảy ra hai phản ứng song song :



Nhôm oxit làm tăng mạnh vận tốc của phản ứng thứ nhất còn đồng (II) oxit - phản ứng thứ hai.

Đặc biệt các chất xúc tác men có tính chọn lọc rất cao.

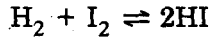


- Trong xúc tác đồng thể, tác dụng của xúc tác tỉ lệ với nồng độ của chất xúc tác.

- Chất xúc tác không làm chuyển dịch cân bằng mà chỉ làm cho phản ứng chóng đạt tới cân bằng.

- Trong đa số trường hợp, tác dụng của chất xúc tác là do nó làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

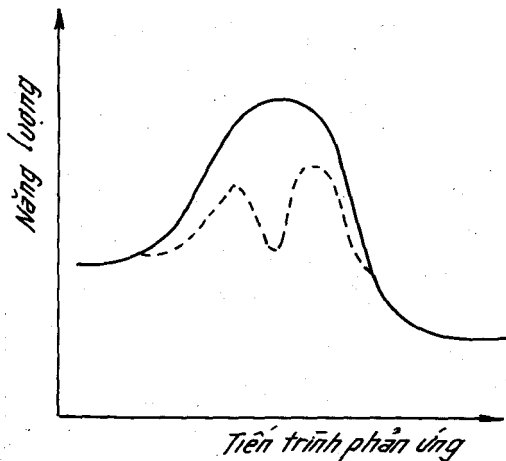
Thí dụ năng lượng hoạt hóa của phản ứng



Khi không có mặt chất xúc tác là  $167,4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  nhưng khi có mặt platin làm xúc tác thì chỉ còn là  $58,6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## 5.2. Cơ chế của xúc tác

Ngày nay có nhiều thuyết về cơ chế tác dụng của xúc tác. Các thuyết này tuy khác nhau nhưng đều thống nhất ở một điểm là trong quá trình phản ứng, các chất tham gia tương tác với chất xúc tác để chuyển thành trạng thái trung gian không bền. Hình 22 cho thấy sơ đồ tiến trình của phản ứng khi không có mặt và có mặt chất xúc tác.



Hình 22. Sơ đồ tiến trình của phản ứng đồng thể khi không có mặt (đường liền) và có mặt (đường đứt nét) chất xúc tác.

Cơ chế của xúc tác đồng thể thường được giải thích bằng *thuyết hợp chất trung gian*. Theo thuyết này nếu phản ứng giữa chất A và B xảy ra rất chậm nhưng khi có mặt chất xúc tác X phản ứng xảy ra rất nhanh thì cơ chế của xúc tác như sau :

- Đầu tiên chất A (hoặc chất B) tác dụng với chất xúc tác X tạo thành hợp chất trung gian AX



- Sau đó hợp chất trung gian AX tác dụng với chất B để sinh ra hợp chất AB và hoàn lại chất xúc tác X



Trong nhiều trường hợp của xúc tác đồng thể, sự tồn tại của hợp chất trung gian đã được phát hiện.

Xúc tác men thường xảy ra theo cơ chế này.

Thuyết hợp chất trung gian đã giải thích được :

- Lượng chất xúc tác và bản chất hóa học của nó không biến đổi sau phản ứng.

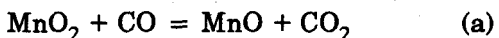
- Tính chất chọn lọc của chất xúc tác.

- Tác dụng của chất xúc tác tỉ lệ với nồng độ của nó.

- Năng lượng hoạt hóa của phản ứng khi có mặt chất xúc tác luôn luôn nhỏ hơn so với khi không có mặt chất xúc tác.

Thuyết hợp chất trung gian còn giải thích được một số phản ứng xúc tác dị thể. Nhưng trong nhiều trường hợp thuyết hợp chất trung gian gặp những khó khăn không thể vượt qua được.

Thí dụ phản ứng oxi hóa CO bằng  $O_2$  có bột  $MnO_2$  làm xúc tác, theo thuyết hợp chất trung gian :



Theo cơ chế trên, bề mặt xúc tác  $MnO_2$  sẽ luân phiên bị khử (a) và bị oxi hóa (b). Thực nghiệm cho thấy phản ứng (a) xảy ra rất nhanh nhưng phản ứng (b) xảy ra rất chậm. Do đó nếu phản ứng xảy ra theo cơ chế trên, tác dụng của chất xúc tác sẽ giảm dần và chẳng bao lâu sẽ mất hẳn. Nhưng thực tế  $MnO_2$  làm việc trong nhiều giờ cũng không mất tính hoạt động.

Đối với xúc tác dị thể thường giải thích bằng *thuyết hấp phụ*.

Trong xúc tác dị thể, phản ứng chỉ xảy ra trên bề mặt chất xúc tác. Đầu tiên người ta cho rằng do sự hấp phụ, nồng độ các chất phản ứng trên bề mặt chất xúc tác tăng, nên vận tốc của phản ứng tăng. Lập luận này không giải thích được tại sao vận tốc của phản ứng tăng rất nhanh và tác dụng của chất xúc tác có tính chất chọn lọc.

*Thí dụ* nếu giữ hiđrô và oxi trong một bình kín ở nhiệt độ thường và không có mặt chất xúc tác thì hàng triệu năm cũng không thấy một giọt nước nhưng nếu cho một ít bột platin vào thì hỗn hợp sẽ nổ. Như thế bột platin đã làm tăng vận tốc của phản ứng lên hàng triệu triệu lần trong khi đó sự hấp phụ chỉ làm tăng nồng độ của hiđrô và oxi ở khu vực bề mặt chất xúc tác lên hàng trăm lần.

Sự nghiên cứu tiếp tục cho thấy *sự hấp phụ lí học chỉ là giai đoạn đầu của quá trình xúc tác, các phân tử bị hấp phụ dưới tác dụng của các lực hóa học trên bề mặt chất xúc tác trở nên hoạt động.*

Vậy chất xúc tác làm tăng tính hoạt động của các phân tử do đó làm tăng vận tốc của phản ứng.

### 5.3. Một số khái niệm.

Một số chất ngay với một lượng rất nhỏ cũng làm giảm mạnh tính hoạt động của chất xúc tác hoặc có thể làm ngừng hoàn toàn tác dụng của chất xúc tác. Những chất như thế được gọi là *chất ngộ độc xúc tác*.

Thí dụ trong tổng hợp amôniac, nếu hỗn hợp khí ban đầu ( $N_2$  và  $H_2$ ) có lẫn oxi, hơi nước, oxit cacbon ngay với một lượng rất nhỏ cũng làm giảm mạnh tính hoạt động của xúc tác ( $Fe$ ,  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ).

Các chất làm ngộ độc xúc tác bị hấp phụ mạnh ở những phần hoạt động nhất của chất xúc tác do đó làm cho chúng không tham gia được vào quá trình.

Ngược lại có những chất chỉ cần thêm một lượng nhỏ của chúng vào chất xúc tác sẽ làm tăng mạnh tính hoạt động, tính chọn lọc, tính bền của chất xúc tác. Những chất như thế được gọi là *chất kích thích xúc tác*.

Thí dụ sắt nguyên chất điều chế bằng cách khử oxit sắt từ có tính hoạt động cao nhưng không dùng làm xúc tác tổng hợp amôniac được vì ở 550°C và 300atm (điều kiện tổng hợp amôniac) chỉ sau vài giờ là sắt đã mất tính hoạt động. Nhưng nếu khi điều chế cho thêm một ít bột  $Al_2O_3$  thì thời gian hoạt động của nó có thể hàng năm.

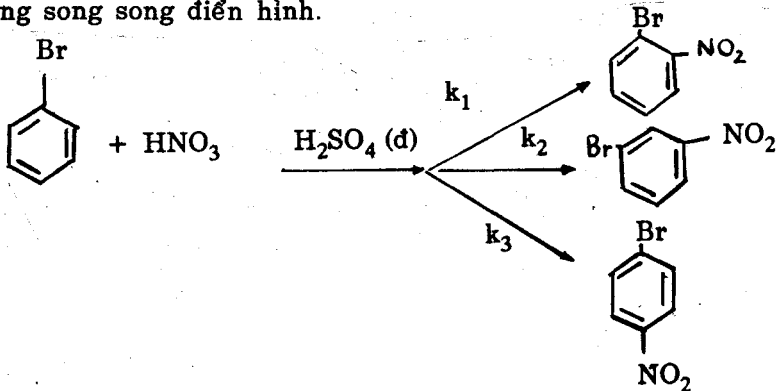
Cần chú ý rằng chất ngộ độc và chất kích thích xúc tác có tính chọn lọc.

Bề mặt riêng của một chất càng lớn thì khả năng hấp phụ của nó càng mạnh. Vì sự hấp phụ là giai đoạn đầu của quá trình xúc tác dị thể nên một trong những phương pháp làm tăng tính hoạt động của chất xúc tác có lợi về mặt kinh tế là phân bố nó trên những chất có bề mặt riêng lớn. Những chất đó gọi là chất mang xúc tác. Các chất này phải xốp. Trong sản xuất axit sunfuric bằng phương pháp tiếp xúc, silicagel được dùng làm chất mang xúc tác.

## 6. PHẢN ỨNG PHỨC TẠP

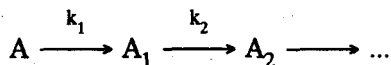
Ở trên ta đã khảo sát những phản ứng xảy ra theo một giai đoạn và bậc của phản ứng chính bằng phân tử số của giai đoạn cơ bản đó. Trong thực tế, thường một phản ứng không phải là kết quả của một giai đoạn tương tác mà gồm nhiều giai đoạn. Những phản ứng như thế được gọi là *phản ứng phức tạp*. Trong các phản ứng này, dạng phổ biến và phức tạp nhất là các phản ứng song song, nối tiếp và thuận nghịch.

Phản ứng nitro hóa bromôbenzen bằng axit nitric là một phản ứng song song điển hình.



Hiệu suất của các phản ứng trên tùy thuộc vào tốc độ của chúng. Nghiên cứu vận tốc của các phản ứng này có một ý nghĩa rất lớn : biết được quy luật của chúng, ta sẽ tạo điều kiện để cho vận tốc của phản ứng tạo thành một loại sản phẩm mong muốn (ortho, para hay meta) là lớn.

Trong các phản ứng nối tiếp, sản phẩm của giai đoạn trước lại bị biến đổi thành giai đoạn sau :

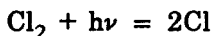


Đó là các phản ứng phân rã các hạt nhân của các nguyên tố phóng xạ.

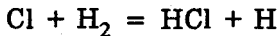
Trong thực tế ta còn gặp một số lớn các *phản ứng dây chuyền* (*phản ứng chuỗi*). Đó là các phản ứng trong đó khả năng xảy ra mỗi một giai đoạn cơ bản gắn liền với sự kết thúc có kết quả của giai đoạn cơ bản trước đó và tiếp tục như thế giai đoạn cơ bản sau lại tạo khả năng cho giai đoạn cơ bản sau đó.

Phản ứng giữa hiđrô và clo dưới tác dụng của ánh sáng là một thí dụ điển hình của phản ứng dây chuyền.

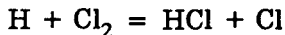
Khi chiếu sáng, các phân tử  $\text{Cl}_2$  hấp thụ lượng tử năng lượng  $h\nu$ . Nếu lượng năng lượng này lớn hơn năng lượng liên kết giữa các nguyên tử thì phân tử bị phân li



Các nguyên tử Cl có 1 electron chưa ghép đôi có khả năng phản ứng rất mạnh (các gốc tự do)



Đến lượt mình, nguyên tử hiđrô (cũng là 1 gốc tự do) phản ứng dễ dàng với phân tử  $\text{Cl}_2$



Và phản ứng cứ thế tiếp diễn mãi (tới 100.000 mắt xích) cho tới khi các nguyên tử tự do (Cl, H) va chạm vào nhau và dây chuyền bị đứt.

## CÂU HỎI ÔN TẬP

1. Định nghĩa vận tốc phản ứng ? Thế nào là vận tốc trung bình, vận tốc tức thời của phản ứng ? Nếu biết đường cong biểu thị sự biến đổi nồng độ của một trong các chất trong phản ứng theo thời gian thì làm thế nào xác định được vận tốc tức thời của phản ứng ?
2. Nồng độ ảnh hưởng tới vận tốc của phản ứng như thế nào ? Tại sao ?
3. Thế nào là bậc của phản ứng, phân tử số của các giai đoạn cơ bản ? Khi nào phân tử số trùng với bậc của phản ứng ?
4. Nhiệt độ ảnh hưởng lên vận tốc của phản ứng như thế nào ? Tại sao ? Ý nghĩa của mỗi một đại lượng trong phương trình Arrhenius ?
5. Thế nào là năng lượng hoạt hóa ? Muốn xác định năng lượng hoạt hóa phải làm thế nào ?
6. Phản ứng (a) và phản ứng (b) có năng lượng hoạt hóa lần lượt là  $160 \text{ kJ. mol}^{-1}$  và  $40 \text{ kJ. mol}^{-1}$ . Nhiệt độ ảnh hưởng lên vận tốc của phản ứng nào mạnh nhất ? Tại sao ?
7. Thế nào là chất xúc tác, sự xúc tác đồng thể, dị thể ? Cơ chế của xúc tác đồng thể và dị thể ?
8. Tại sao chất xúc tác lại làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng ?
9. Thế nào là phản ứng phức tạp, phản ứng nối tiếp, phản ứng song song, phản ứng chuỗi ? Cho thí dụ.

## BÀI TẬP

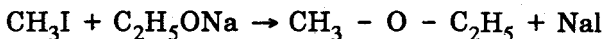
1. Ở  $150^\circ\text{C}$  một phản ứng kết thúc trong 16 phút. Tính xem ở  $200^\circ\text{C}$  và  $80^\circ\text{C}$  phản ứng này kết thúc trong bao lâu ? Cho biết hệ số nhiệt độ của phản ứng bằng 2,5.

Đ.S : 0,16 phút và 162,76 giờ.

2. Một phản ứng tiến hành với vận tốc  $v$  ở  $20^\circ\text{C}$ . Hỏi phải tăng nhiệt độ lên tới bao nhiêu để vận tốc của phản ứng tăng lên 1024 lần ? Cho biết hệ số nhiệt độ, của phản ứng bằng 2.

D.S :  $120^\circ\text{C}$ .

3. Hằng số vận tốc của phản ứng



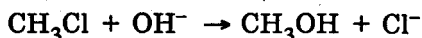
ở các nhiệt độ như sau :

$t^\circ\text{C}$	$k(\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1})$
0	$5,6.10^{-5}$
6	$11,8.10^{-5}$
12	$24,5.10^{-5}$
18	$4,8.10^{-5}$
24	$100.10^{-5}$
30	$208.10^{-5}$

a) Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng trên (dùng phương pháp đồ thị) ?

b) Xác định biểu thức của hằng số vận tốc ?

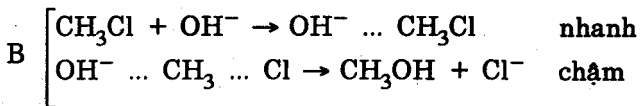
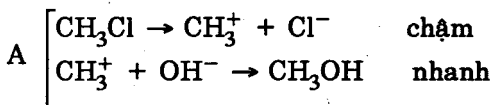
4. Bảng thực nghiệm đã tìm được vận tốc của phản ứng

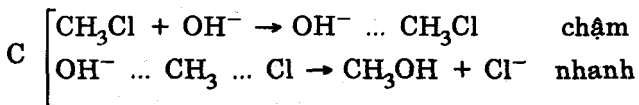


$$v = k[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{OH}^-]$$

a) Xác định bậc đối với mỗi một các chất tham gia ?

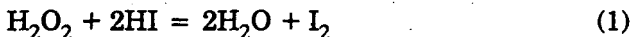
b) Trong các cơ chế giả thiết sau, cơ chế nào có nhiều khả năng nhất ? Tại sao ?





Đ.S. a) bậc 1 đối với  $CH_3Cl$  và  $OH^-$   
b) Cơ chế C

5. Phản ứng tổng cộng sau



xảy ra theo hai giai đoạn cơ bản liên tiếp :



Phản ứng (3) thực tế là tức thời. Hãy so sánh hệ số tỉ lượng và bậc của phản ứng (1) và viết phương trình động học của phản ứng trên.

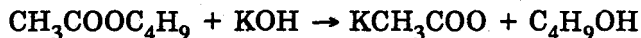
6. Phản ứng hóa học làm cho sữa chua có năng lượng hoạt hóa bằng  $43,05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Hãy so sánh tốc độ của phản ứng này ở  $30^\circ$  và  $5^\circ\text{C}$ .

Đ.S : 4,649

7. Phản ứng phân hủy  $H_2O_2$  là phản ứng bậc nhất. Năng lượng hoạt hóa  $E_a$  của nó bằng  $75,312 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Khi có mặt men xúc tác có trong vết thương, năng lượng hoạt hóa của nó chỉ còn là  $8,368 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Tính xem ở  $20^\circ\text{C}$  khi có mặt men xúc tác vận tốc của phản ứng tăng lên bao nhiêu so với khi không có xúc tác ?

Đ.S :  $8,61 \cdot 10^{11}$

8. Người ta thêm 0,01 mol KOH vào 500ml dung dịch axêtat butyl và theo dõi phản ứng xà phòng hóa



bằng cách chuẩn lượng KOH còn lại. Kết quả như sau :

t(s)	0	50	100	150	200	250
KOH ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )	?	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$



Hãy xác định :

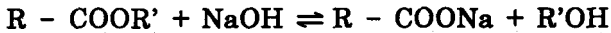
- Vận tốc trung bình của phản ứng trong khoảng thời gian từ  $t = 0$  đến  $t = 200s$  bằng phương pháp đồ thị và bằng tính toán ?
- Vận tốc của phản ứng ở thời điểm  $t = 0$  và  $t = 200s$  ?
- Số mol KOH ở thời điểm  $t = 250s$  còn lại trong dung dịch ?

Đ.S : a) bằng tính toán :  $0,775.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}.s^{-1}$   
bằng đồ thị :  $0,770.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}.s^{-1}$

b) Tại  $t = 0$  :  $2,6.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}.s^{-1}$   
 $t = 200$  :  $3,2.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}.s^{-1}$

c)  $t = 250$  :  $1,5.10^{-3} \text{ mol}$

### 9. Nghiên cứu sự thủy phân của một este tan trong nước



người ta thấy :

- Nếu tăng nồng độ của NaOH lên hai lần thì vận tốc ban đầu của phản ứng sẽ tăng gấp đôi.
- Nếu tăng nồng độ của este lên hai lần ta cũng được kết quả như vậy.

- Xác định bậc của phản ứng và dạng của phương trình động học.
- Người ta cho 0,01 mol NaOH và 0,01 mol este vào 1 lít nước (thể tích không thay đổi). Sau 200 phút  $\frac{3}{5}$  este đã bị thủy phân.

Tính :

- Hằng số vận tốc của phản ứng ?
- Thời gian để 99% este bị thủy phân.

Đ.S :  $k = 0,75 \text{ mol}^{-1}.l^{-1}.ph^{-1}$   
 $t = 13200 \text{ phút.}$

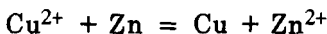
# CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN HÓA

Năng lượng của các phản ứng hóa học có thể biến thành các dạng năng lượng khác như điện năng, quang năng và nhiệt... Ngược lại có thể biến các dạng năng lượng này thành hóa năng. Trong chương này ta sẽ nghiên cứu sự biến đổi hóa năng thành điện năng và ngược lại.

## 1. NGUYÊN TẮC BIẾN HÓA NĂNG THÀNH ĐIỆN NĂNG.

Trong phản ứng oxi hóa khử thông thường, electron chuyển trực tiếp từ chất khử sang chất oxi hóa và năng lượng của phản ứng hóa học biến thành nhiệt.

Thí dụ khi nhúng thanh kẽm vào dung dịch  $\text{CuSO}_4$ , ion  $\text{Cu}^{2+}$  đến trực tiếp thanh kẽm nhận electron



và năng lượng của phản ứng thoát ra dưới dạng nhiệt

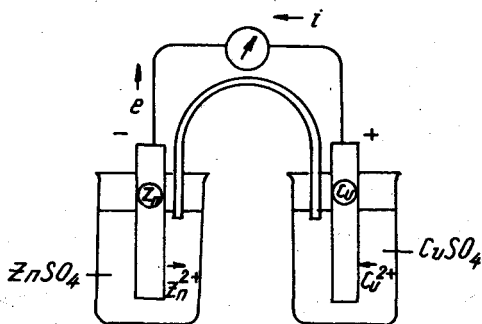
$$(\Delta H_{298}^{\circ} = -230,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

Bằng cách nào đó, nếu ta thực hiện sự oxi hóa kẽm ở một nơi và sự khử ion  $\text{Cu}^{2+}$  ở một nơi khác và cho electron chuyển từ kẽm sang ion  $\text{Cu}^{2+}$  qua một dây dẫn nghĩa là cho electron chuyển động theo một dòng nhất định thì năng lượng của phản ứng hóa học sẽ biến thành điện năng. Đó là các quá trình xảy ra trong các pin.

Hình 23 cho thấy sơ đồ của pin Daniel - Iacobi.

Pin Daniel - Iacobi gồm một cực là thanh kẽm nhúng vào dung dịch  $\text{ZnSO}_4$  và một cực là thanh đồng nhúng vào dung dịch  $\text{CuSO}_4$ . Hai dung dịch này được nối với nhau bằng một ống chứa dung dịch KCl bão hòa. Khi nối điện cực kẽm với điện cực đồng

bằng một dây dẫn sẽ thấy một dòng điện chạy từ cực đồng sang cực kẽm trong một thời gian dài.

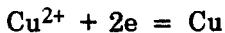


Hình 23. Sơ đồ pin Daniel - Iacobi

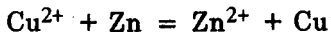
Trong quá trình hoạt động của pin, điện cực kẽm bị mòn dần, còn điện cực đồng được đẩy thêm nghĩa là trên cực kẽm đã xảy ra sự oxi hóa kẽm.



và trên cực đồng đã xảy ra sự khử ion  $\text{Cu}^{2+}$



Năng lượng của phản ứng



đã biến thành điện năng.

*Vậy muốn biến hóa năng thành điện năng ta phải thực hiện sự oxi hóa ở một nơi và sự khử ở một nơi và cho electron chuyển từ chất khử sang chất oxi hóa qua một dây dẫn.*

Đó là nguyên tắc hoạt động của mọi pin.

Như đã biết muốn cho electron chuyển từ điện cực kẽm sang điện cực đồng thì giữa hai điện cực này phải có một hiệu số điện thế. Nguyên nhân nào đã làm xuất hiện hiệu số điện thế này ?

Trong gần một thế kỉ, các nhà vật lí và các nhà hóa học như A. Volta, Galvani, Nernst, Ostwald, Frumkin (A.H. ФРУМКИН) đã bỏ ra khá nhiều công sức mới trả lời được câu hỏi trên.

## 2. BƯỚC NHẢY THỂ SINH RA TRÊN RANH GIỚI PHÂN CHIA HAI PHA ĐIỆN CỰC VÀ DUNG DỊCH

Ở giáo trình Vật lí đại cương ta đã làm quen với khái niệm *thế tiếp xúc* sinh ra trên ranh giới hai kim loại tiếp xúc với nhau. Trong chương này ta sẽ thấy bước nhảy thế sinh ra khi nhúng vật liệu làm điện cực vào dung dịch.

Bước nhảy thế sinh ra trong trường hợp này có thể hoặc do sự oxi hóa chính kim loại làm điện cực và sự khử ion của nó, hoặc do sự oxi hóa dạng khử và sự khử dạng oxi hóa của một cặp oxi hóa - khử(\*) nào đó có trong dung dịch hoặc do sự hấp phụ chọn lọc các ion có trong dung dịch, hoặc do sự định hướng của các phân tử dung môi có cực hoặc dễ bị biến dạng.

Ở đây ta xét hai trường hợp :

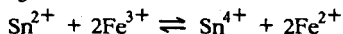
### 2.1. Bước nhảy thế sinh ra do sự oxi hóa chính kim loại làm điện cực và sự khử ion của nó.

Khi nhúng một thanh kim loại vào nước nguyên chất thì dưới tác dụng lôi kéo của các phân tử nước phân cực, các ion kim loại tách ra khỏi bề mặt kim loại và đi vào dung dịch dưới dạng ion bị hidrat hóa (hình 24).

Các electron không hòa tan trong nước nên ở lại trên thanh kim loại do đó thanh kim loại sẽ tích điện âm và dung dịch sẽ tích điện dương. Sự dư điện tích âm ở trên bề mặt kim loại làm cho ion dương kim loại không khuếch tán được xa bề mặt kim loại và tích tụ ở gần nó. Một số ion dương bị hidrat hóa có năng lượng đủ lớn trong chuyển động nhiệt với vận tốc thẳng góc với bề mặt kim loại có thể mất lớp vỏ hidrat và kết tủa lại trên thanh kim loại.

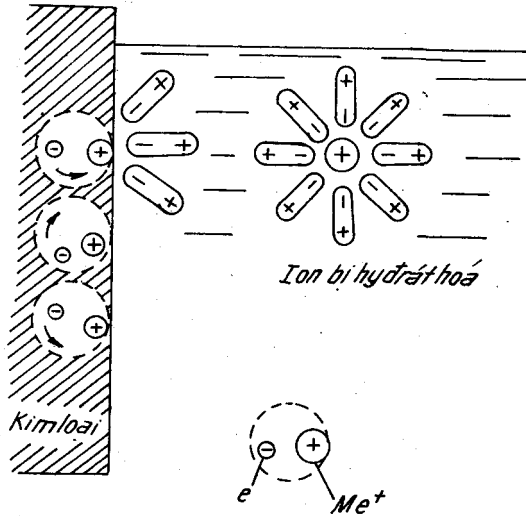
---

(\*) Trong phản ứng oxi hóa - khử



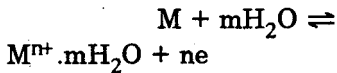
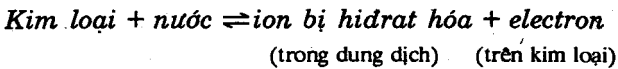
$\text{Sn}^{2+}$  đóng vai trò chất khử,  $\text{Sn}^{4+}$  đóng vai trò chất oxi hóa. Cặp  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  được gọi là cặp oxi hóa - khử,  $\text{Sn}^{2+}$  dạng khử và  $\text{Sn}^{4+}$  dạng oxi hóa của cặp oxi hóa - khử  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ .

Tương tự  $\text{Fe}^{3+}$  là dạng oxi hóa,  $\text{Fe}^{2+}$  dạng khử của cặp  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$



Hình 24. Sơ đồ hòa tan kim loại

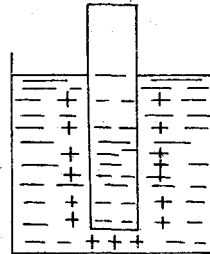
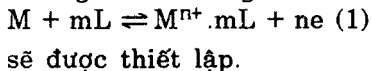
Cân bằng :



được thiết lập rất nhanh.

Kết quả trên ranh giới phân chia kim loại - dung dịch có một lớp điện tích kép (hình 25) do đó sinh ra một bước nhảy thế.

Tổng quát khi nhúng kim loại M vào dung dịch L có khả năng sonvat hóa ion  $M^{n+}$  thì sau một thời gian rất ngắn cân bằng :



Hình 25. Lớp điện tích kép trên ranh giới phân chia kim loại và dung dịch

Vị trí cân bằng của phản ứng này phụ thuộc vào bản chất của kim loại (đặc biệt là trạng thái bề mặt của nó), bản chất của dung môi, nồng độ của ion  $M^{n+}$  và nhiệt độ.

Ở những điều kiện khác nhau, năng lượng liên kết của kim loại càng nhỏ và năng lượng sonvat hóa của ion  $M^{n+}$  càng lớn thì ion  $M^{n+}$  đi vào dung dịch càng nhiều và thanh kim loại tích điện âm càng lớn.

Khi nồng độ ion kim loại tăng lên (bằng cách pha thêm muối tan của kim loại), cân bằng của phản ứng (1) chuyển dịch từ phải sang trái do đó thanh kim loại sẽ tích điện âm ít hơn và lớp điện tích kép sẽ thưa dần. Đối với một số kim loại hoạt động kém, khi tăng nồng độ ion  $M^{n+}$  tới một lúc nào đó bề mặt kim loại sẽ không tích điện. Cuối cùng nếu tiếp tục tăng nồng độ ion  $M^{n+}$  thì kim loại không những không chuyển được ion của nó vào dung dịch mà một số ion kim loại sẽ chuyển từ dung dịch vào kim loại. Trong trường hợp này kim loại sẽ tích điện dương còn dung dịch vì dư ion âm sẽ tích điện âm.

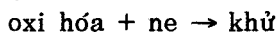
Như thế nói chung trên ranh giới phân chia kim loại và dung dịch vẫn có một lớp điện tích kép do đó sinh ra một bước nhảy thế.

*Tính hoạt động của kim loại trong dung dịch càng lớn thì kim loại sẽ tích điện âm càng nhiều và hiệu số điện thế giữa kim loại và dung dịch càng lớn.*

Vậy dấu của điện tích trên kim loại và hiệu số điện thế giữa kim loại và dung dịch có thể đặc trưng cho tính hoạt động của kim loại trong điều kiện khảo sát.

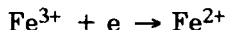
## 2.2. Bước nhảy thế sinh ra trên ranh giới phân chia điện cực trơ và dung dịch chứa cặp oxi hóa - khử.

*Điện cực trơ là điện cực không chuyển ion của nó vào dung dịch. Đó là những điện cực làm bằng các kim loại rất bền về phương diện hóa học như platin, vàng... Xét hiện tượng khi nhúng một điện cực trơ vào dung dịch chứa một cặp oxi hóa - khử nào đó. Nếu dạng oxi hóa hoạt động mạnh hơn dạng khử thì dạng oxi hóa sẽ đến điện cực lấy electron và biến thành dạng khử.*



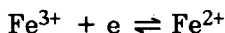
Điện cực trở lúc này sẽ tích điện dương và dung dịch sẽ tích điện âm vì dư ion âm.

Thí dụ nếu nhúng điện cực platin vào dung dịch chứa đồng thời  $\text{FeCl}_3$  và  $\text{FeCl}_2$  thì ion  $\text{Fe}^{3+}$  sẽ đến platin lấy electron.



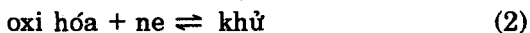
Thanh platin sẽ tích điện dương còn dung dịch sẽ tích điện âm vì dư ion  $\text{Cl}^-$ .

Điện tích dương trên điện cực platin sẽ ngăn cản không cho ion  $\text{Fe}^{3+}$  lấy electron, mặt khác lại có thể lấy được electron của ion  $\text{Fe}^{2+}$ . Kết quả là cân bằng :



sẽ được thiết lập rất nhanh.

Nói chung khi nhúng một điện cực trở vào một dung dịch chứa một cặp oxi hóa - khử nào đó, cân bằng



sẽ được thiết lập.

*Vị trí của cân bằng (2) phụ thuộc vào bản chất của cặp oxi hóa - khử, của dung môi, tỉ số nồng độ của dạng oxi hóa và dạng khử và vào nhiệt độ.*

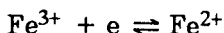
Ở những điều kiện khác nhau, dạng oxi hóa của một cặp oxi hóa - khử nào hoạt động càng mạnh thì thanh platin tích điện dương càng nhiều và dung dịch tích điện âm càng lớn. Nếu dạng khử hoạt động mạnh hơn dạng oxi hóa thì nó sẽ nhường electron cho điện cực platin. Trong trường hợp này điện cực platin sẽ tích điện âm và dung dịch sẽ tích điện dương.

Vậy khi nhúng một điện cực trở vào dung dịch chứa một cặp oxi hóa khử nào đó thì trên ranh giới phân chia điện cực và dung dịch sẽ sinh ra một lớp điện tích kép do đó có một bước nhảy thế. Độ lớn của hiệu số điện thế này và dấu của điện tích trên điện cực trở có thể đặc trưng cho tính hoạt động của cặp oxi hóa khử trong điều kiện khảo sát.

Vì ở mọi điện cực đều xảy ra sự oxi hóa và sự khử nên mọi điện cực đều có thể coi là điện cực oxi hóa - khử. Tuy nhiên, thuật ngữ điện cực oxi hóa được dùng với nghĩa hẹp hơn.

*Điện cực oxi hóa khử là điện cực trong đó kim loại và khí không tham gia trực tiếp vào phản ứng điện cực.*

Thí dụ thanh platin nhúng vào dung dịch của cặp oxi hóa khử  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  là điện cực oxi hóa - khử vì lúc này chỉ xảy ra :



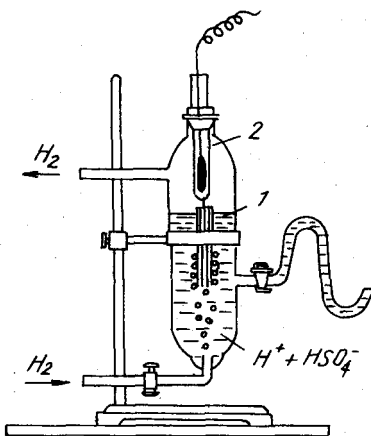
Sản phẩm của sự khử ( $\text{Fe}^{2+}$ ) và sản phẩm của sự oxi hóa ( $\text{Fe}^{3+}$ ) không thoát ra trên điện cực mà vẫn ở trong dung dịch.

Ngoài hai loại điện cực kim loại và điện cực oxi hóa - khử trên còn gặp điện cực khí.

*Điện cực khí là điện cực tiếp xúc đồng thời với khí và dung dịch chứa ion của nó.*

Kim loại dùng làm điện cực khí ngoài việc không đưa ion của nó vào dung dịch còn không được tác dụng hóa học với khí và nó có khả năng hấp phụ khí và làm xúc tác cho phản ứng giữa khí và ion của nó trong dung dịch.

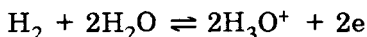
Kim loại platin phủ muối platin<sup>(1)</sup> thỏa mãn các điều kiện trên. Thí dụ muốn có điện cực hiđrô ta nhúng thanh platin phủ muối platin vào một dung dịch axit thí dụ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sau đó thổi hiđrô qua ống K (hình 26). Hiđrô bị thanh platin hấp phụ và được nhúng vào dung dịch chứa ion của nó. Khí đó xảy ra :



Hình 26. Điện cực hiđrô

(1) Bột platin ở trạng thái phân chia rất nhỏ, có khả năng hấp phụ tốt các khí.





Trên ranh giới phân chia điện cực - dung dịch sinh ra một lớp điện tích kép do đó có một hiệu số điện thế, giá trị của nó phụ thuộc vào nồng độ ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ , áp suất riêng phần của hiđrô và nhiệt độ.

### 3. SUẤT ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN.

#### 3.1. Hệ điện hóa và kí hiệu quốc tế.

Một hệ gồm hai điện cực được nhúng vào dung dịch điện li được gọi là hệ điện hóa.

Nếu hệ sinh ra dòng điện thì được gọi là pin hay nguyên tố ganvanic.

Nếu hệ được nối với một nguồn điện bên ngoài và cho phép thực hiện một phản ứng hóa học thì được gọi là hệ điện phân.

Trong mục này ta nghiên cứu pin còn hệ điện phân sẽ được xét ở mục 6.

Theo công ước quốc tế của Hiệp hội quốc tế hóa học lí thuyết và ứng dụng (International Union of Pure and Applied Chemistry viết tắt là IUPAC) họp năm 1968 tại Stockholm, một hệ điện hóa bất kì nào cũng được kí hiệu như sau :

Vật liệu điện cực 1 - dung dịch điện cực 1 nhúng vào - dung dịch điện cực 2 nhúng vào - điện cực 2.

Bề mặt phân chia hai pha được kí hiệu bằng một gạch thẳng đứng.

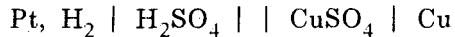
Nếu giữa hai dung dịch không có thể khuếch tán<sup>(1)</sup> thì được kí hiệu bằng hai gạch thẳng đứng ||, ngược lại nếu có thể khuếch tán thì dùng kí hiệu ||.

Nếu điện cực hoặc dung dịch gồm nhiều chất thì giữa các chất có dấu phẩy.

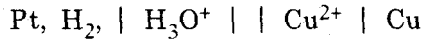
---

(1) Thế sinh ra trên ranh giới phân chia hai dung dịch do sự khác nhau về bản chất của các chất điện li hoặc do khác nhau về nồng độ.

Thí dụ pin gồm một điện cực hiđrô và một điện cực đồng và giữa hai dung dịch  $H_2SO_4$  và  $CuSO_4$  không có thể khuếch tán được kí hiệu như sau :



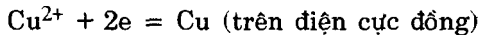
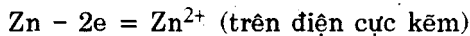
hoặc đơn giản hơn



### 3.2. Suất điện động của pin - Công thức Nernst.

Xét pin Daniel - Iacobi  $Zn \mid ZnSO_4 \parallel CuSO_4 \mid Cu$ .

Phản ứng xảy ra khi pin làm việc.



Giả sử pin làm việc một cách thuận nghịch (theo nghĩa nhiệt động học) ở áp suất và nhiệt độ không đổi.

Biến thiên entanpi tự do của hệ trong trường hợp này chính bằng công có ích cực đại (công điện) mà pin có thể thực hiện.

$$\Delta G_T = -2FE_T \quad (3-1)$$

F : Số Faraday ( $1F = 96.484C.mol^{-1}$ )

$E_T$  : hiệu số điện thế lớn nhất giữa hai cực và được gọi là suất điện động của pin (tính bằng vôn) ở nhiệt độ T (viết tắt là SĐĐ).

2 : số electron trao đổi trong phản ứng

$$\text{Từ đó : } E_T = - \frac{\Delta G_T}{2F} \quad (3-2)$$

$$\text{Nhưng : } \Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{Cu}}{A_{Zn} \cdot a_{Cu^{2+}}}$$

Vì hoạt độ của các chất rắn nguyên chất bằng 1 nên :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

$$E_T = - \frac{\Delta G_T^0}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

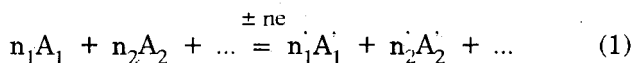
$$\text{Khi } a_{\text{Zn}^{2+}} = a_{\text{Cu}^{2+}} = 1 \rightarrow E_T = E_T^0 = - \frac{\Delta G_T^0}{2F}$$

$$\text{Ta có : } E_T = E_T^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (3-3)$$

$$\text{hay } E_T = E_T^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (3-4)$$

$E_T^0$  được gọi là *suất điện động chuẩn của pin ở nhiệt độ T*, nó phụ thuộc vào bản chất của các chất tham gia phản ứng điện cực.

Tổng quát, nếu trong pin xảy ra phản ứng



$$\text{thì : } E_T = E_T^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{A_1}^{n_1} \cdot a_{A_2}^{n_2} \dots}{a_{A'_1}^{n'_1} \cdot a_{A'_2}^{n'_2} \dots} \quad (3-5)$$

(3-5) được gọi là *công thức Nernst nó biểu thị ảnh hưởng của nồng độ các chất tham gia phản ứng điện cực lên S.D.D. của pin.*

Phản ứng (1) được gọi là phản ứng tạo dòng của pin.

Chuyển số hạng thứ 2 của (3 - 5) sang logarit thập phân và thay giá trị của  $R = 8,3144 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  và

$F = 96.484,56 \text{ C.mol}^{-1}$  vào ta được :

$$E_T = E_T^0 + \frac{0,000198T}{n} \lg \frac{a_{A_1}^{n_1} \cdot a_{A_2}^{n_2}}{a_{A'_1}^{n'_1} \cdot a_{A'_2}^{n'_2}}$$

Ở  $25^\circ\text{C}$  ( $T = 298\text{K}$ ) công thức Nernst có dạng :

$$E_T = E_T^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{A_1}^{n_1} \cdot a_{A_2}^{n_2} \dots}{a_{A'_1}^{n'_1} \cdot a_{A'_2}^{n'_2} \dots}$$

### 3.3. Sự phụ thuộc của suất điện động của pin vào nhiệt độ.

Ta có :

$$E_T = - \frac{\Delta G_T}{nF}$$
$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{nF} \left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p$$

Nhưng

$$\left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p = -\Delta S$$

Do đó :

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta S}{nF}$$

Nếu  $\Delta S > 0$  thì khi nhiệt độ tăng S.Đ.Đ của pin sẽ tăng và ngược lại. Thay  $\Delta G_T = \Delta H - T\Delta S$

$$E_T = - \frac{\Delta H_T}{nF} + T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_p \quad (3-6)$$

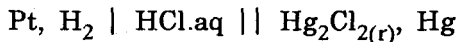
$$\text{Hay } \Delta H_T = -nF \left\{ E_T - T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right\} \quad (3-7)$$

Do S.Đ.Đ của pin ở các nhiệt độ khác nhau có thể tính được biến thiên entropi và entanpi của các phản ứng oxi hóa khử.

Phép đo S.Đ.Đ của pin cho kết quả với độ chính xác rất cao (tới milivôn) nên đây là phương pháp xác định các đại lượng nhiệt động có độ chính xác cao.

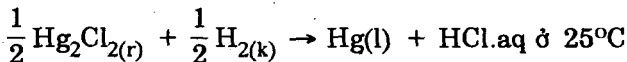
*Thí dụ :*

Ở 20°C và 30°C S.Đ.Đ chuẩn của pin



lần lượt bằng 0,2699V và 0,2669V.

Tính  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  và  $\Delta S^\circ$  của phản ứng :



Giải :

$$\text{Ta có : } \Delta G_T^\circ = -FE_T^\circ$$

Do đó :

$$\Delta G_{293}^\circ = -96485 \text{ C.mol}^{-1} \times 0,2699\text{V} = -26,04 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{303}^\circ = -96485 \text{ C.mol}^{-1} \times 0,2669\text{V} = -25,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Sự biến đổi entanpi tự do chuẩn của phản ứng ở 298,15K có thể xem như là giá trị trung bình.

$$\Delta G_{298}^\circ = \frac{-26,04 - 25,75}{2} \text{ kJ.mol}^{-1} = -25,90 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\left( \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p = -\Delta S^\circ = \frac{[-25,75 - (-26,04)] \text{ kJ.mol}^{-1}}{(303,15 - 293,15)\text{K}}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = -29 \text{ J.K}^{-1} . \text{mol}^{-1}$$

Từ đó :

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= \Delta G_{298}^\circ + 298,15 \Delta S_{298}^\circ \\ &= -25900 \text{ J.mol}^{-1} + 298,15\text{K} \times (-29 \text{ J.K}^{-1} . \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -34546,35 \text{ J.mol}^{-1} = -34,546 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

### 3.4. Đo suất điện động của pin.

Để pin làm việc một cách thuận nghịch thì dòng trong mạch phải gần như bằng không. Do đó chỉ đo được suất điện động của pin bằng phương pháp cầu xung đối (xem thí nghiệm vật lí) hoặc bằng vôn kế điện tử.

## 4. THẾ ĐIỆN CỰC.

### 4.1. Công ước quốc tế quy ước về phản ứng điện cực và thế điện cực.

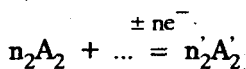
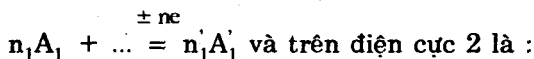
Một trong những đặc điểm của hệ điện hóa là sự oxi hóa và sự khử xảy ra ở hai nơi riêng biệt. Do đó phản ứng tạo dòng tổng cộng có thể phân thành hai nửa phản ứng, mỗi nửa

phản ứng thực hiện trên một điện cực và có thể xem S.D.D của pin

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

Trong đó  $\varepsilon_1$  và  $\varepsilon_2$  là thế của điện cực 1 và 2, chúng chính là hiệu số điện thế giữa dung dịch và điện cực ở lúc cân bằng và được gọi là thế điện cực cân bằng.

Nếu nửa phản ứng xảy ra trên điện cực 1 là



thì  $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$

$$= \varepsilon_1^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A_1}^n}{a_{A_1'}^n} + \varepsilon_2^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A_2}^n}{a_{A_2'}^n}$$

Trong đó  $\varepsilon_1^{\circ} + \varepsilon_2^{\circ} = E^{\circ}$

$$\varepsilon_j = \varepsilon_j^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A_j}^n}{a_{A_j'}^n} \quad (4-1)$$

Nếu dung dịch đủ loãng thì :

$$\varepsilon_j = \varepsilon_j^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_j]^{n_j}}{[A_j']^{n_j}} \quad (4-2)$$

Ở 25°C

$$e_j = \varepsilon_j^{\circ} + \frac{0,059}{n} \ln \frac{[A_j]^{n_j}}{[A_j']^{n_j}} \quad (4-3)$$

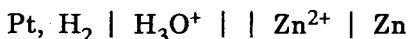
(4-1), (4-2), (4-3) là công thức Nernst biểu thị sự phụ thuộc của thế điện cực cân bằng vào nồng độ các chất tham gia phản ứng điện cực ở nhiệt độ T và 25°C (4-3).

Về mặt thực nghiệm chỉ có thể đo được S.D.Đ của pin nghĩa là chỉ đo được tổng  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$  hoặc  $\varepsilon_1^o + \varepsilon_2^o$  chứ không xác định được thế của từng điện cực riêng biệt vì  $\varepsilon_1$  và  $\varepsilon_2$  có thể lấy những giá trị bất kì miễn là thỏa mãn  $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ .

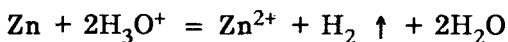
Để làm mất sự bất định này cần phải đưa vào điều kiện bổ trợ : lấy thế của một điện cực nào đó quy ước bằng không, sau đó xác định thế của các điện cực khác theo thang này. Với mục đích đó ngày nay người ta lấy điện cực hiđrô làm việc ở điều kiện hoạt độ của  $H_3O^+$  và hoạt áp của  $H_2$  bằng 1 làm điện cực chuẩn và được gọi là *điện cực hiđrô tiêu chuẩn*. Quy ước thế của điện cực hiđrô tiêu chuẩn ở mọi nhiệt độ đều bằng không.

Vấn đề bất định thứ hai nảy sinh khi giải quyết bất định ở trên là trong phương trình (4-1), (4-3) chất nào là sản phẩm và chất nào là chất tham gia.

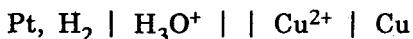
Thí dụ trong pin



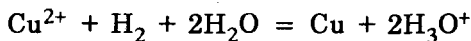
phản ứng tạo dòng là :



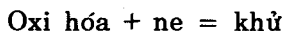
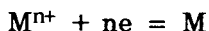
nhưng trong pin



phản ứng tạo dòng lại là :



Theo công ước quốc tế Stockholm 1968, phản ứng điện cực là phản ứng khử.



Thế điện cực cân bằng theo công ước này là *thế khử*.

Sau khi đã quy ước phản ứng điện cực, cần phải quy ước tiếp về dấu của S.D. Đ của pin để cho phù hợp với nhiệt động hóa học ( $\Delta G < 0$  khi quá trình tự xảy ra). Với mục đích đó, người ta đi tới quy ước sau.

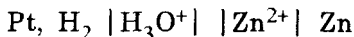
- Thế điện cực là S.D.D của pin gồm điện cực hiđrô tiêu chuẩn ghi ở bên trái và điện cực khảo sát ghi ở bên phải.

$$E = \varepsilon_{\text{phải}} - \varepsilon_{\text{H}^+/\text{Htrái}} = \varepsilon_{\text{H}}$$

Với  $\varepsilon_{\text{H}}$  là thế điện cực so với hiđrô.

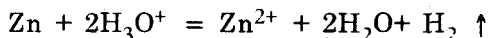
- Suất điện động của pin được coi là dương nếu dòng điện trong pin đi từ trái sang phải (dòng electron ngược lại đi từ phải sang trái), ngược lại sẽ là âm

Vậy muốn đo thế cân bằng của một điện cực nào đó thí dụ điện cực kẽm ta phải thiết lập một pin gồm điện cực hiđrô tiêu chuẩn (ghi bên trái) và điện cực kẽm (ghi bên phải).



Sau đó đo SDD của pin này.

Thực nghiệm cho thấy nếu  $a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$  thì hiệu số điện thế lớn nhất giữa 2 điện cực bằng 0,76V và dòng điện trong pin đi từ phải sang trái. Vậy thế điện cực cân bằng của kẽm bằng -0,76V. Dấu trừ chứng tỏ rằng điện cực kẽm tích điện âm hơn so với điện cực hiđrô tiêu chuẩn (dư electron hơn) điều đó cũng có nghĩa là kim loại kẽm có tính khử mạnh hơn hiđrô. Phản ứng tạo dòng của pin cũng nói lên điều này :



#### 4.2. Thế điện cực tiêu chuẩn cân bằng.

Công thức Nernst về thế điện cực cân bằng cho thấy ngoài sự phụ thuộc vào bản chất của các chất tham gia phản ứng điện cực, bản chất của dung môi, nhiệt độ, thế điện cực cân bằng còn phụ thuộc vào nồng độ (chính xác hơn là hoạt độ) của chúng. Với mục đích so sánh người ta đưa vào hóa học đại lượng *thế điện cực tiêu chuẩn cân bằng*, thường gọi tắt là *thế điện cực tiêu chuẩn*.

*Thế điện cực tiêu chuẩn của kim loại là SDD của pin tạo bởi điện cực hiđrô tiêu chuẩn ghi bên trái và điện cực kim loại nhúng vào dung dịch muối của nó hoạt độ ion kim loại bằng 1 ghi ở bên phải.*



Thế điện cực tiêu chuẩn của một cặp oxi hóa khử (điện thế khử tiêu chuẩn) là SĐĐ của pin tạo bởi điện cực hiđrô tiêu chuẩn ghi bên trái và điện cực platin nhúng vào dung dịch chứa một cặp oxi hóa khử mà hoạt độ mỗi dạng bằng 1 ghi bên phải.

Bảng 7 cho biết phản ứng điện cực, kí hiệu điện cực và giá trị của thế khử tiêu chuẩn hay thế điện cực tiêu chuẩn của một số chất.

Bảng 7

Kí hiệu điện cực	Phản ứng điện cực	$\varepsilon^{\circ}$ (vôn)
$\text{Li}^+   \text{Li}$	$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,045
$\text{K}^+   \text{K}$	$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2,925
$\text{Rb}^+   \text{Rb}$	$\text{Rb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2,925
$\text{Cs}^+   \text{Cs}$	$\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2,923
$\text{Ca}^{2+}   \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,870
$\text{Na}^+   \text{Na}$	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714
$\text{Mg}^{2+}   \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,370
$\text{Be}^{2+}   \text{Be}$	$\text{Be}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Be}$	-1,850
$\text{Al}^{3+}   \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,660
$\text{Mn}^{2+}   \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,180
$\text{Zn}^{2+}   \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+}   \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,740
$\text{Fe}^{2+}   \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}   \text{Pt}$	$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,410
$\text{PbSO}_4, \text{Pb}$	$\text{PbSO}_4 + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356
$\text{Co}^{2+}   \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277
$\text{Ni}^{2+}   \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250
$\text{Sn}^{2+}   \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136

Bảng 7 (tiếp theo)

Kí hiệu điện cực	Phản ứng điện cực	$\varepsilon^{\circ}$ (vôn)
$\text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
$\text{H}_3\text{O}^+ \mid \text{H}_2, \text{Pt}$	$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0 (theo quy ước)
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ \mid \text{Pt}$	$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
$\text{OH}^- \mid \text{O}_2, \text{Pt}$	$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{OH}^-$	+0,401
$\text{Cu}^+ \mid \text{Cu}$	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,52
$\text{I}^- \mid \text{I}_2, \text{Pt}$	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,536
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid \text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Hg}_2^{2+} \mid \text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,798
$\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
$\text{Hg}^{2+} \mid \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+}$	+0,854
$\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+} \mid \text{Pt}$	$2\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,91
$\text{Br}^- \mid \text{Br}_2, \text{Pt}$	$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,066
$\text{Mn}^{2+}, \text{H}_3\text{O}^+ \mid \text{MnO}_2, \text{Pt}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,236
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+} \mid \text{Pt}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cl}^- \mid \text{Cl}_2, \text{Pt}$	$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,359
$\text{Pb}^{2+} \mid \text{PbO}_2, \text{Pb}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{Au}^{3+} \mid \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,50
$\text{MnO}_4^-, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Mn}^{2+} \mid \text{Pt}$	$\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} \mid \text{Pt}$	$\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+1,61
$\text{Au}^+ \mid \text{Au}$	$\text{Au}^+ + e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,70
$\text{F}^- \mid \text{F}_2, \text{Pt}$	$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,87

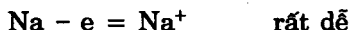
Thế điện cực tiêu chuẩn có một tầm quan trọng đặc biệt trong việc khảo sát tính hoạt động của kim loại, của các chất oxi hóa và các chất khử, trong việc khảo sát sự điện phân.

Qua bảng giá trị của thế điện cực tiêu chuẩn trên (sắp xếp theo thứ tự  $\epsilon^0$  tăng dần) có thể rút ra một số nhận xét quan trọng sau :

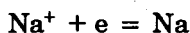
1. Dấu của thế điện cực tiêu chuẩn cho biết dạng khử hoạt động mạnh hơn (dấu âm) hay yếu hơn (dấu dương) hiđrô  $H_2$ , còn độ lớn của nó cho biết hoạt động mạnh hơn hay kém hơn nhiều hay ít, do đó :

Thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực nào càng nhỏ (trị số đại số) thì dạng khử của nó hoạt động càng mạnh, còn dạng oxi hóa của nó hoạt động càng kém và ngược lại.

Thí dụ thế điện cực tiêu chuẩn của natri rất nhỏ ( $-2,714V$ ) nên kim loại natri (dạng khử) hoạt động rất mạnh.

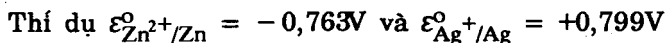


Nhưng ion  $Na^+$  (dạng oxi hóa) thu electron rất khó

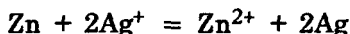


Cặp  $MnO_4^-$ ,  $Mn^{+2}$  có thế khử tiêu chuẩn rất lớn ( $+1,51V$ ) nên ion  $MnO_4^-$  có tính oxi hóa rất mạnh, ngược lại ion  $Mn^{2+}$  có tính khử rất yếu.

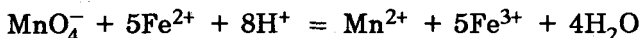
2. Cặp oxi hóa khử nào có thế điện cực tiêu chuẩn lớn thì dạng oxi hóa của nó có thể oxi hóa được dạng khử của cặp có thế điện cực tiêu chuẩn nhỏ hơn.



Nên ion  $Ag^+$  (dạng oxi hóa của cặp  $Ag^+/Ag$ ) có thể oxi hóa được kẽm kim loại (dạng khử của cặp  $Zn^{2+}/Zn$ )



Cặp  $MnO_4^-$ ,  $Mn^{2+}$  có thế điện cực tiêu chuẩn lớn hơn cặp  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  nên ion  $MnO_4^-$  (dạng oxi hóa) có thể oxi hóa được ion  $Fe^{2+}$  (dạng khử).



Từ nhận xét này suy ra :

*Chỉ những kim loại nào có thế điện cực tiêu chuẩn nhỏ hơn không mới có thể đẩy được hiđrô ra khỏi dung dịch axit loãng.*

Thí dụ kẽm có thể đẩy được hiđrô ra khỏi dung dịch HCl nhưng đồng ( $\epsilon_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}}^{\circ} = + 0,34\text{V}$ ) không thể đẩy được.

Như thế nhận xét thứ nhất cho biết tính hoạt động của các cặp oxi hóa - khử, còn nhận xét thứ hai cho biết chiều của phản ứng oxi hóa - khử.

## 5. CHIỀU VÀ TRẠNG THÁI CÂN BẰNG CỦA PHẢN ỨNG OXI HÓA - KHỬ

### 5.1. Chiều của phản ứng oxi hóa - khử

Nhiệt động hóa học đã tìm được tiêu chuẩn tự diễn biến và giới hạn của các quy trình nói chung và của phản ứng hóa học nói riêng. Mọi phản ứng hóa học trong đó có phản ứng oxi hóa khử, chỉ có thể tự xảy ra khi sự biến đổi entanpi tự do của nó là âm. Ở chương II ta đã dựa vào các dữ kiện nhiệt động để tính sự biến đổi entanpi tự do của phản ứng và từ kết quả đó có thể kết luận về chiều của phản ứng. Đối với các phản ứng oxi hóa khử ta lợi dụng mối liên hệ giữa sự biến đổi entanpi tự do và suất điện động của phản ứng để xét chiều của nó :

$$\Delta G_T = - nFE$$

Phản ứng oxi hóa - khử chỉ có thể tự xảy ra khi

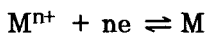
$$E > 0$$

Nhưng  $SDD = \epsilon_p - \epsilon_{tr}$ , do đó có thể dựa vào thế khử của các cặp oxi hóa - khử để xét chiều của phản ứng oxi hóa - khử. Vấn đề này, ta đã làm ở mục 4.2 ở trên và thấy thuận tiện hơn so với dựa vào các dữ kiện nhiệt động. Nhưng cần chú ý rằng, nó chỉ đúng trong trường hợp nồng độ hay chính xác hơn hoạt độ của các chất đều bằng 1 và ở 25°C.

Trong trường hợp tổng quát, để xét chiều của các phản ứng oxi hóa - khử trước hết phải tính thế khử của các cặp theo công thức Nersnt (4.1)

Thường xét chiều của phản ứng oxi hóa khử trong dung dịch nước ở 25°C, và với mục đích không cần độ chính xác cao trong dung dịch đủ loãng ta dùng công thức Nernt (4.3). Ở đây cần chú ý rằng theo công ước quốc tế, thế  $\varepsilon_1^0$  ở đây là thế khử nghĩa là chất tham gia trong phản ứng điện cực là dạng oxi hóa, còn sản phẩm là dạng khử.

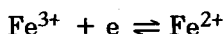
Thí dụ đối với kim loại



Công thức Nernt có dạng :

$$\varepsilon_{M^{n+}/M} = \varepsilon_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[M^{n+}]$$

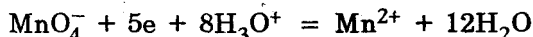
Đối với cặp oxi hóa - khử thí dụ  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$



$$\varepsilon_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = \varepsilon_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Chất tham gia phản ứng điện cực trong dung dịch nước, ngoài các chất oxi hóa ra còn có thể là  $H_3O^+$  và  $OH^-$

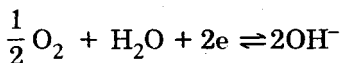
Thí dụ :



Thế khử của cặp  $MnO_4^-$ ,  $Mn^{2+}$  sẽ là :

$$\varepsilon_{MnO_4^-, Mn^{2+}} = \varepsilon_{MnO_4^-, Mn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Trong trường hợp điện cực khí thí dụ  $OH^- | O_2$ , Pt



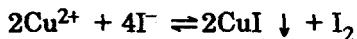
$$\varepsilon_{OH^- | O_2} = \varepsilon_{OH^- | O_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{O_2}^{1/2}}{[OH^-]^2}$$

Vì thế khử của các cặp phụ thuộc vào nồng độ các dạng và có thể phụ thuộc vào pH của dung dịch nên chiều của phản ứng oxi hóa - khử ngoài sự phụ thuộc vào bản chất của các

cặp còn có thể phụ thuộc vào nồng độ của các dạng và pH của môi trường. Để làm sáng tỏ vấn đề này ta xét các thí dụ sau :

*Thí dụ 1 :*

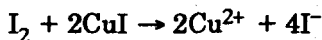
Xét chiều của phản ứng :



Cho biết  $\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^{\circ} = +0,17\text{V}$  và  $\varepsilon_{\text{I}^- | \text{I}_2}^{\circ} = +0,54\text{V}$   
và tích số hòa tan của CuI bằng  $10^{-12}$ .

*Giải :*

Nếu chỉ dựa vào thế khử tiêu chuẩn của các cặp  $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+$  và  $\text{I}^-, \text{I}_2$  thì  $\text{I}_2$  oxi hóa được CuI nghĩa là phản ứng (a) tiến hành từ phải sang trái



Vì  $\varepsilon_{\text{I}^- | \text{I}_2}^{\circ} > \varepsilon_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}}^{\circ}$

Nhưng thực tế phản ứng tiến hành theo chiều ngược lại. Đó là do sự tạo thành CuI rất ít tan làm cho nồng độ ion  $\text{Cu}^+$  giảm mạnh và dẫn tới thế của cặp  $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+$  tăng. Thật vậy :

$$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+} = 0,17 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

Thay  $[\text{Cu}^+] = \frac{T_{\text{CuI}}}{[\text{I}^-]}$  vào ta được

$$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+} = 0,17 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{T_{\text{CuI}}}$$

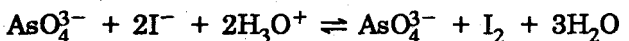
Nếu  $[\text{I}^-] = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$  thì

$$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+} = 0,819 + 0,059 \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

Thế này lớn hơn thế của cặp  $\text{I}^-, \text{I}_2$  do đó ion  $\text{Cu}^{2+}$  oxi hóa được  $\text{I}^-$ , nghĩa là phản ứng (a) tiến hành từ trái sang phải.

*Thí dụ 2 :*

Xét chiều của phản ứng :



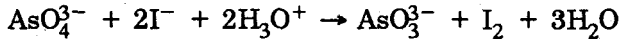
ở pH = 0 và pH = 8 ? Cho biết thế khử tiêu chuẩn của các cặp  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$  và  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_2$  lần lượt bằng + 0,57V và + 0,54V và nồng độ các dạng đều bằng 1 mol.l<sup>-1</sup>

*Giải :*

Ở pH = 0 ( $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ )

$$\varepsilon_{\text{AsO}_4^{3-}, \text{AsO}_3^{3-}}^0 > \varepsilon_{\text{I}^-, \text{I}_2}^0$$

do đó  $\text{AsO}_4^{3-}$  oxi hóa được  $\text{I}^-$



Khi thay đổi pH, chỉ số thế của cặp  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$  thay đổi

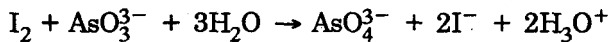
$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{AsO}_4^{3-}, \text{AsO}_3^{3-}} &= +0,57 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]} \\ &= 0,57 + 0,059 \lg [\text{H}_3\text{O}^+] \end{aligned}$$

(Theo đầu bài  $[\text{AsO}_4^{3-}] = [\text{AsO}_3^{3-}] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ )

Ở pH = 8 ( $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$ )

$$\varepsilon_{\text{AsO}_4^{3-}, \text{AsO}_3^{3-}} = +0,098\text{V} < \varepsilon_{\text{I}^-, \text{I}_2}^0$$

do đó  $\text{I}_2$  oxi hóa được  $\text{AsO}_3^{3-}$



## 5.2. Trạng thái cân bằng của phản ứng oxi hóa - khử.

Khi cân bằng của phản ứng oxi hóa - khử được thiết lập

$$\Delta G_T = - nFE = 0$$

nghĩa là thế của hai cặp tham gia phản ứng oxi hóa - khử bằng nhau.

Dựa vào mối liên hệ

$$\Delta G_T^0 = - RT \ln K = - nFE^0$$

ta tính được dễ dàng hằng số cân bằng của các phản ứng oxi hóa - khử khi biết thế chuẩn của các cặp

$$\frac{RT}{nF} \ln K = E^{\circ}$$

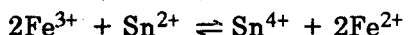
hay

$$\lg K = \frac{E^{\circ} \cdot n}{0,059} \quad (5-1)$$

Với  $E^{\circ}$  = thế khử chuẩn của chất oxi hóa - thế khử chuẩn của chất khử trong phản ứng hóa khử sắt và  $n$  là số electron trao đổi trong phản ứng (\*)

*Thí dụ 1 :*

Tính hằng số cân bằng của phản ứng :



Cho biết  $\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} = +0,77\text{V}$  và  $\varepsilon_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}}^{\circ} = +0,15\text{V}$

*Giải :*

Trong phản ứng trên  $\text{Fe}^{3+}$  là chất oxi hóa,  $\text{Sn}^{2+}$  là chất khử, do đó

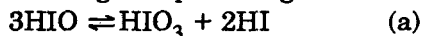
$$E^{\circ} = \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}}^{\circ} \text{ và } n = 2.$$

Theo (5-1) ta có

$$\begin{aligned} \lg K &= 2 \cdot \frac{(\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} - \varepsilon_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}}^{\circ})}{0,059} \\ &\approx 21 \rightarrow K = 10^{21}. \end{aligned}$$

*Thí dụ 2 :*

Tính hằng số cân bằng của phản ứng :



Cho biết  $\varepsilon_{\text{HIO} | \text{I}_2}^{\circ} = +1,45\text{V}$ ,  $\varepsilon_{\text{I}^- | \text{I}_2}^{\circ} = +0,54\text{V}$  và

$$\varepsilon_{\text{IO}_3^- | \text{I}_2}^{\circ} = +1,20\text{V}$$

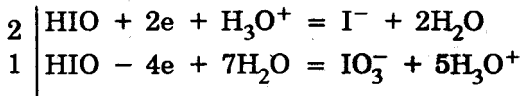
*Giải :*

Trong phản ứng trên, HIO vừa đóng vai trò chất oxi hóa và vừa đóng vai trò chất khử

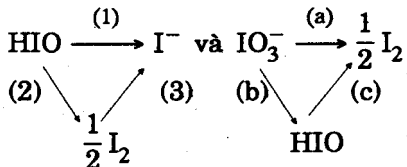
---

(\*) Cùng một phản ứng có thể có nhiều cách viết phương trình phản ứng do đó ở đây cần nhắc lại khi tính hằng số cân bằng phải biết phản ứng viết ở cách nào,  $n$  ở đây là số electron trao đổi trong phản ứng viết ở cách đó.





Số electron trao đổi trong phản ứng (a)  $n = 4$  và  $E^\circ = \varepsilon_{\text{HIO}|\text{I}^-}^\circ - \varepsilon_{\text{IO}_3^-|\text{HIO}}^\circ$ . Để tính được hằng số cân bằng của phản ứng, cần phải tính thế khử chuẩn của 2 cặp trên thông qua thế khử chuẩn của các cặp đã cho. Muốn thế ta hình dung các quá trình sau :



Dựa vào mối liên hệ giữa  $\Delta G^\circ$  và  $E^\circ$  và tính chất của hàm G ta có :

$$\Delta G^\circ(1) = \Delta G^\circ(2) + \Delta G^\circ(3) \quad (3)$$

$$-2F\varepsilon_{\text{HIO}|\text{I}^-}^\circ = -F\varepsilon_{\text{HIO}|\text{I}_2}^\circ - F\varepsilon_{\text{I}^-|\text{I}_2}^\circ \rightarrow \varepsilon_{\text{HIO}|\text{I}^-}^\circ = \frac{\varepsilon_{\text{HIO}|\text{I}_2}^\circ + \varepsilon_{\text{I}^-|\text{I}_2}^\circ}{2}$$

$$\varepsilon_{\text{HIO}|\text{I}^-}^\circ = \frac{1,45 + 0,54}{2} = 0,995\text{V}$$

$$\Delta G^\circ(a) = \Delta G^\circ(b) + \Delta G^\circ(c)$$

$$-5F\varepsilon_{\text{IO}_3^-|\text{I}_2}^\circ = -4F\varepsilon_{\text{IO}_3^-|\text{HIO}}^\circ - F\varepsilon_{\text{HIO}^-|\text{I}_2}^\circ \rightarrow$$

$$\rightarrow \varepsilon_{\text{IO}_3^-|\text{HIO}}^\circ = \frac{5\varepsilon_{\text{IO}_3^-|\text{I}_2}^\circ - \varepsilon_{\text{HIO}^-|\text{I}_2}^\circ}{4}$$

$$\varepsilon_{\text{IO}_3^-|\text{HIO}}^\circ = \frac{5 \times 1,2 - 1,45}{4} = 1,137\text{V}$$

$$\lg K = \frac{4(0,995 - 1,137)}{0,059}$$

$$K = 2,36 \cdot 10^{-10}$$

## 6. SỰ ĐIỆN PHÂN

Ở trên ta đã khảo sát trạng thái cân bằng của các quá trình điện hóa khi nhúng điện cực vào dung dịch. Trạng thái cân bằng này không phụ thuộc vào thời gian và được đặc trưng bởi sự vắng mặt dòng điện đi qua ranh giới phân chia điện cực dung dịch. Ta đã dùng hai nguyên lý của nhiệt động học khảo sát cân bằng này và đi tới công thức Nernst biểu diễn sự phụ thuộc của thế cân bằng của điện cực vào nồng độ các chất tham gia phản ứng điện cực.

Trong thực tế ta còn gặp những quá trình không cân bằng, khi đó cường độ dòng trong mạch khác không (nghĩa là quá trình điện cực phụ thuộc vào thời gian). Thí dụ khi đóng mạch của pin hoặc khi nối hệ điện hóa với nguồn điện bên ngoài thì trong mạch sẽ sinh ra dòng điện. Dòng điện này đi qua ranh giới phân chia điện cực - dung dịch sẽ làm chuyển dịch cân bằng của phản ứng điện cực. Như đã thấy, đây không phải là đối tượng của nhiệt động hóa học.

Nghiên cứu các quy luật xảy ra trên bề mặt điện cực theo thời gian là đối tượng của *động học điện hóa*.

Động học điện hóa cũng dựa vào định đề cơ bản của động hóa học (định luật tác dụng khối lượng), cũng dựa vào khái niệm năng lượng hoạt hóa để giải thích ảnh hưởng của nhiệt độ lên tốc độ của phản ứng điện cực nhưng nó còn có những đặc thù riêng của nó :

- *Tốc độ của các quá trình điện cực có thể điều khiển được bằng cách biến đổi cường độ dòng điện trong mạch.*

- *Có thể tiến hành những phản ứng hóa học mà ở nhiệt độ thường bằng phương pháp hóa học không thể thực hiện được.*

Thí dụ bằng phương pháp điện phân có thể phân hủy được nước thành hiđrô và oxi ngay ở nhiệt độ thường trong khi đó bằng phương pháp hóa học chỉ có thực hiện được ở nhiệt độ rất cao.

Việc nghiên cứu chi tiết và định lượng các quá trình điện cực không cân bằng được dành cho các sách chuyên khảo về điện

hóa học. Trong phạm vi chương trình, ta làm quen với sự điện phân và một vài quy luật của nó.

### 6.1. Sự điện phân.

Ta hãy xét hiện tượng khi nhúng hai điện cực graphit được nối với một nguồn điện một chiều vào một dung dịch điện li thí dụ  $\text{CuCl}_2$ .

Dưới tác dụng của điện trường, các ion dương  $\text{Cu}^{2+}$  di về catốt (cực âm) thu thêm hai electron để biến thành nguyên tử trung hòa :



và các ion  $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$  : sự oxi hóa ion  $\text{Cl}^-$

Hiện tượng như trên được gọi là *sự điện phân*. Bản chất của sự điện phân là trên catốt xảy ra sự khử và trên anốt xảy ra sự oxi hóa. Nhưng cần chú ý rằng sự oxi hóa và sự khử này không tự xảy ra như trong pin mà chúng chỉ xảy ra được là nhờ năng lượng của dòng điện. Do đó có thể định nghĩa sự điện phân như sau :

*Sự oxi hóa và sự khử xảy ra trên bề mặt điện cực khi cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch của chất điện li hoặc qua chất điện li nóng chảy có kèm theo sự biến đổi điện năng thành hóa năng được gọi là sự điện phân.*

Sự điện phân có một giá trị vô cùng to lớn trong thực tế. Bằng phương pháp điện phân có thể điều chế được các kim loại, các hợp chất hóa học thí dụ pesunfat, clorat, pemanganat, các hợp chất hữu cơ... mà bằng phương pháp hóa học không thể thực hiện được hoặc thực hiện rất khó khăn. Trong công nghệ chế tạo máy, phương pháp điện phân cũng được ứng dụng rộng rãi thí dụ mạ, gia công bằng phương pháp điện hóa (thường gọi tắt là gia công cơ - điện) như mài, khoan các hợp kim siêu cứng.

Để hiểu được các quy luật xảy ra trên catốt và trên anốt khi điện phân cần làm quen với khái niệm *sự phân cực điện cực, thế phân hủy và quá thế*.

### 6.2. Sự phân cực.

Khi dòng điện đi qua ranh giới phân chia điện cực - dung dịch thì trạng thái điện của điện cực (thế của nó, mật độ điện

của lớp điện tích kép) sẽ bị thay đổi. Hiện tượng đó được gọi là *sự phân cực điện cực*. Khi phân cực thì thế của điện cực sẽ khác với thế cân bằng của nó (thế của điện cực khi không có dòng đi qua).

Nếu khi phân cực, thế của điện cực chuyển dịch về phía dương hơn so với thế cân bằng của nó thì sự phân cực được gọi là *sự phân cực anốt* còn ngược lại thì được gọi là *sự phân cực catốt*.

Tùy thuộc vào bản chất của quá trình làm biến đổi thế điện cực mà người ta chia quá trình phân cực ra thành các loại khác nhau :

#### 6.2.a. *Sự phân cực nồng độ.*

Phân cực nồng độ sinh ra do sự biến đổi nồng độ của ion ở lớp gần bề mặt điện cực. Ở lớp gần bề mặt anốt, do kim loại bị hòa tan, nồng độ ion tăng do đó theo công thức Nernst thế của nó sẽ tăng (trở thành dương hơn). Trên catốt xảy ra sự khử cation do đó nồng độ của nó ở lớp gần bề mặt giảm đi và thế của điện cực sẽ giảm đi (trở thành âm hơn). Mật độ dòng càng lớn thì sự biến đổi nồng độ của các ion ở lớp gần bề mặt điện cực càng lớn và do đó sự phân cực điện cực càng mạnh. Để làm giảm sự phân cực nồng độ ta phải khuấy mạnh dung dịch.

#### 6.2.b. *Sự phân cực hóa học.*

Khi dòng điện đi qua ranh giới phân chia điện cực - dung dịch có thể xảy ra phản ứng giữa môi trường hoặc chất điện li với vật liệu làm điện cực. Sản phẩm sinh ra làm biến đổi tính chất của bề mặt điện cực do đó làm thay đổi thế của điện cực. Hiện tượng đó được gọi là *sự phân cực hóa học*.

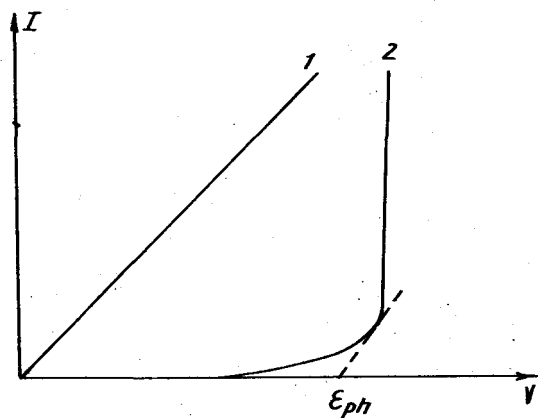
#### 6.2.c. *Sự phân cực điện hóa.*

Theo định luật Ohm, khi cho dòng điện đi qua dây dẫn loại một thì cường độ của nó sẽ tỉ lệ với điện áp đặt vào

$$I = \frac{U}{R}$$

Thực nghiệm cho thấy dòng điện chỉ bắt đầu đi qua được dung dịch điện li khi điện áp giữa hai cực có một giá trị hoàn

toàn xác định. Điều đó cũng có nghĩa rằng sự điện phân chỉ bắt đầu xảy ra ở một điện áp hoàn toàn xác định.



Hình 27. Sự phụ thuộc của cường độ dòng điện vào điện áp trong mạch với dây dẫn loại một (1) và với dây dẫn loại một và loại hai (2);  $\epsilon_{ph}$  : thế phân hủy

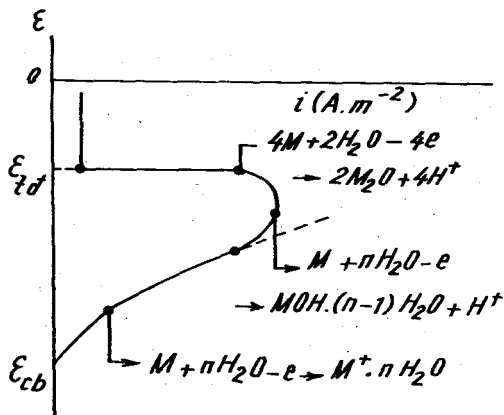
Để làm sáng tỏ vấn đề này ta quan sát thí nghiệm sau :

Nhúng hai điện cực platin vào dung dịch điện li  $\text{CuCl}_2$  chẳng hạn, sau đó nối hai điện cực này với một nguồn điện một chiều bố trí sao cho có thể biến đổi liên tục điện áp đặt vào mạch.

Ban đầu khi chưa có điện áp, thế của hai điện cực dĩ nhiên bằng nhau. Khi bắt đầu tăng điện áp, trong mạch sẽ có một dòng điện : electron sẽ đến catốt (nối với cực âm của nguồn điện) và rời anốt (nối với cực dương của nguồn điện). Nhưng electron tự nó không đi qua được dung dịch điện li do đó nếu trên điện cực không xảy ra quá trình điện hóa thì một điện cực sẽ tích điện âm vì dư electron, còn một điện cực sẽ tích điện dương vì thiếu electron và cấu tạo của lớp điện tích kép sẽ thay đổi nghĩa là xảy ra sự phân cực điện cực. Kết quả giữa hai điện cực sinh ra một hiệu số điện thế có chiều ngược với chiều của nguồn điện bên ngoài. Hiện tượng đó được gọi là *sự phân cực điện hóa*.

Sự phân cực điện cực càng mạnh thì tốc độ của phản ứng điện cực càng lớn và ngược lại. Mối liên hệ này là cơ sở của phương pháp nghiên cứu các quá trình điện hóa. Từ kết quả đo sự phụ thuộc của mật độ dòng điện trên điện cực (cường độ dòng điện trên một đơn vị diện tích điện cực) vào giá trị phân cực vẽ được đường cong phân cực. Dạng điệu của đường cong này sẽ phản ánh những đặc điểm xảy ra của quá trình. Để làm sáng tỏ vấn đề này ta lấy đường cong phân cực anốt tan làm thí dụ. Hình 28 là dạng điệu chung của tất cả các đường cong phân cực anốt tan.

Đầu tiên, khi phân cực anốt, mật độ dòng anốt tăng liên tục do kim loại làm anốt tan ra (phân cực nóng độ). Sau khi đạt tới giá trị cực đại, mật độ dòng anốt giảm một cách đột ngột do sự tạo thành lớp oxit hầu như không dẫn điện (phân cực hóa học). Như thế từ đường cong phân cực ta có thể tìm được điều kiện để tiến hành những quá trình điện hóa mong muốn, thí dụ trong gia công kim loại, hợp kim siêu cứng bằng phương pháp điện hóa. Bản chất của phương pháp này là dùng dòng điện oxi hóa bề mặt kim loại, hợp kim siêu cứng thành một lớp oxit rất mỏng (oxi hóa anốt) có độ cứng nhỏ hơn kim loại, hợp kim siêu cứng rất nhiều, sau đó tác dụng của lực cơ học (khoan, mài...)



Hình 28. Đường cong phân cực anốt tan :  
 $E_{cb}$  : thế cân bằng ;  $E_d$  thế thụ động

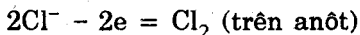
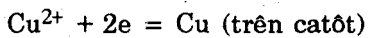
chỉ là phá vỡ lớp oxit đỏ. Miền thế chọn trong quá trình gia công là miền có thể tạo được lớp oxit. Trên hình 28, đó là miền thụ động  $\varepsilon_{td}$ .

Ưu điểm của phương pháp gia công điện hóa là gia công được các kim loại, hợp kim siêu cứng bằng các dụng cụ cắt, gọt thông thường với độ chính xác rất cao, nhưng nhược điểm của nó là năng suất thấp vì cần có thời gian tạo lớp oxit.

### 6.3. Thế phân hủy

Như trên đã nói, sự điện phân chỉ bắt đầu xảy ra từ một điện áp hoàn toàn xác định. *Điện áp tối thiểu giữa hai điện cực để sự điện phân bắt đầu xảy ra gọi là thế phân hủy.*

Trong thí nghiệm trên, phản ứng điện cực :



Chỉ có thể bắt đầu xảy ra khi thế của catốt âm hơn thế cân bằng của  $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$  và thế của anốt dương hơn thế cân bằng của  $\text{Cl}^- | \text{Cl}_2$ .

Thế đó được gọi là *thế phóng điện của ion.*

*Như thế về mặt lí thuyết, thế phân hủy của một chất bằng SDD của pin tạo bởi chất thoát ra ở anốt và ở catốt.*

Thế phân hủy của một số chất ( $\Delta\varepsilon$ ) trong dung dịch nước được đưa ra trong bảng 8.

**Bảng 8**  
*Thế phân hủy của một số chất trong dung dịch nước*

Chất điện li	$\Delta\varepsilon$ (vôn)	Chất điện li	$\Delta\varepsilon$ (vôn)
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1,67	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	2,21
$\text{HNO}_3$	1,69	$\text{ZnSO}_4$	2,35
$\text{H}_3\text{PO}_4$	1,70	$\text{AgNO}_3$	0,70
$\text{NaOH}$	1,69	$\text{NiCl}_2$	1,85
$\text{KOH}$	1,67	$\text{NiSO}_4$	2,04

#### 6.4. Quá thế.

Trong nhiều trường hợp, thế phân hủy thường lớn hơn SDD của pin tạo bởi các chất thoát ra trên các điện cực.

*Hiệu số giữa thế phân hủy và SDD của pin tạo bởi các chất thoát ra trên các điện cực được gọi là quá thế.*

Như thế để các ion phóng điện được, thế của catôt

$$\varepsilon'_k = \varepsilon + \eta_k \quad (6-1)$$

và thế của anôt

$$\varepsilon'_a = \varepsilon_a + \eta_a \quad (6-2)$$

Trong đó :

\*  $\varepsilon_k, \varepsilon_a$  lần lượt là thế cân bằng của cation và anion

\*  $\eta_k$  ( $\eta_k > 0$ ) và  $\eta_a$  ( $\eta_a > 0$ ) lần lượt là quá thế trên catôt và anôt.

Khi điện phân dung dịch nước, bên cạnh cation kim loại và các anion còn có ion  $H_3O^+$ ,  $OH^-$  do đó việc nghiên cứu quá thế của hiđrô và oxi có một tầm quan trọng đặc biệt : biết được quá thế của hiđrô (oxi) bằng cách điều chỉnh chế độ điện phân (pH, mật độ dòng, nhiệt độ, điện cực) có thể điều khiển được quá trình theo sự mong muốn.

Kết quả nghiên cứu thực nghiệm cho thấy quá thế của hiđrô và của oxi phụ thuộc vào mật độ dòng, bản chất của chất làm điện cực, trạng thái bề mặt của nó, thành phần của dung dịch. Về mặt định lượng, sự phụ thuộc này được biểu diễn bằng phương trình Tafel :

$$\eta = a + b \lg i \quad (6-1)$$

Trong đó a và b là những hằng số phụ thuộc vào bản chất của chất làm điện cực và trạng thái bề mặt của nó, i mật độ dòng ( $A.cm^{-2}$ ).



Bảng 9.

Giá trị của các hằng số a, b đối với quá thế của hiđrô trên các kim loại ở  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Kim loại	Dung dịch axit		Dung dịch kiềm	
	a	b	a	b
Ag	0,95	0,10	0,73	0,12
Al	1,00	0,10	0,64	0,14
Cu	0,87	0,12	0,96	0,12
Fe	0,70	0,12	0,76	0,11
Hg	0,41	0,114	0,54	0,11
Ni	0,63	0,11	0,65	0,10
Pb	1,56	0,11	1,36	0,25
Pt	0,10	0,03	0,31	0,10
Zn	1,24	0,12	1,20	0,12

Đối với quá thế của oxi, hằng số a và b ngoài sự phụ thuộc vào bản chất của vật liệu làm điện cực..., nhiệt độ còn phụ thuộc vào thành phần của dung dịch và mật độ dòng.

Trong miền mật độ dòng trung bình ( $\sim 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$ ) quá thế của oxi tăng theo dãy sau :

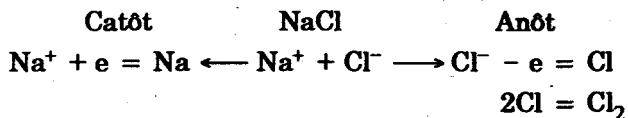
Co, Fe, Cu, Cd, Pb, Pd, Au, Pt

Như thế, các quá trình điện hóa được xác định không phải chỉ bởi các quy luật của nhiệt động học (quá thế cân bằng) mà còn bởi các quy luật của động học.

### 6.5. Điện phân chất điện li nóng chảy.

Các cation đi về catốt và các anion đi về anốt và phóng điện.

Thí dụ sơ đồ điện phân của NaCl nóng chảy như sau :



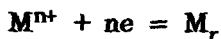
### 6.6. Điện phân dung dịch nước.

Trong dung dịch nước ngoài ion của chất điện li ra còn có các ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  và  $\text{OH}^-$  nên khi thiết lập một điện áp giữa hai

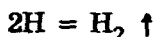
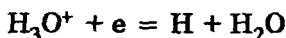
cực thì cation kim loại và  $H_3O^+$  đi về catốt còn anion và  $OH^-$  đi về anốt. Vấn đề đặt ra là ion nào sẽ phóng điện ?

#### 6.6.a. Quá trình xảy ra trên catốt.

Khi cho dòng điện đi qua dung dịch, cation kim loại và  $H_3O^+$  tiến gần tới bề mặt catốt. Nếu thế phóng điện của cation dương hơn thế phóng điện của  $H_3O^+$  thì cation kim loại sẽ thu electron của catốt :



Trong trường hợp ngược lại thì  $H_3O^+$  sẽ phóng điện



Từ đó thấy rằng nếu không để ý tới quá thế của hiđrô thì chỉ những cation kim loại nào có thế cân bằng lớn hơn thế cân bằng của hiđrô trong dung dịch (nếu  $pH = 7$  thì thế cân bằng của hiđrô  $\varepsilon_{H^+|H_2} = -0,059 pH = -0,413V$ ) mới phóng điện.

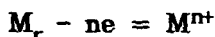
Trong bảng thế điện cực tiêu chuẩn đó là những kim loại đứng sau sắt. Nhưng do có quá thế của hiđrô mà có sự chuyển tới những kim loại đứng sau nhôm.

*Khi điện phân dung dịch nước, thường những kim loại nào đứng sau nhôm và không kể nhôm thoát ra trên catốt(\*)*.

#### 6.6.b. Quá trình xảy ra trên anốt.

Trên anốt xảy ra sự oxi hóa hoặc anion hoặc  $OH^-$  hoặc chất làm anốt.

*Nếu thế phóng điện anion và  $OH^-$  lớn hơn thế cân bằng của kim loại làm anốt thì anốt sẽ tan ra (bị oxi hóa).*



---

(\*) Vì quá thế của hiđrô phụ thuộc vào nhiệt độ T, mật độ dòng, bản chất của chất làm điện cực, trạng thái bề mặt cả điện cực... nên nếu ta biến đổi các yếu tố này thì thứ tự phóng điện của các ion có thể biến đổi. Thí dụ khi điện phân dung dịch NaCl dùng thủy ngân làm catốt thì kim loại natri thoát ra chứ không phải hiđrô.

Trong trường hợp ngược lại thì anôt không tan (anôt trơ) khi đó hoặc anion hoặc  $\text{OH}^-$  bị oxi hóa.

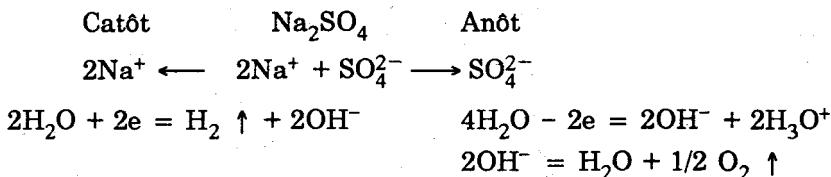
Ion  $\text{OH}^-$  chỉ phóng điện khi thế của anôt dương hơn thế cân bằng của cặp  $\text{OH}^- | \text{O}_2$

(Ở pH = 0,  $\varepsilon_{\text{OH}^- | \text{O}_2} = + 1,23\text{V}$ ). Nếu để ý tới quá thế của oxi thế này còn phải dương hơn nữa.

*Thường khi điện phân dung dịch nước thứ tự phóng điện của các anion như sau : đầu tiên là các anion không chứa oxi  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^- \dots$ ) sau đó đến  $\text{OH}^-$  và cuối cùng mới đến các anion chứa oxi*

*Thí dụ 1.*

Viết sơ đồ điện phân dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dùng graphit làm điện cực (anôt trơ)

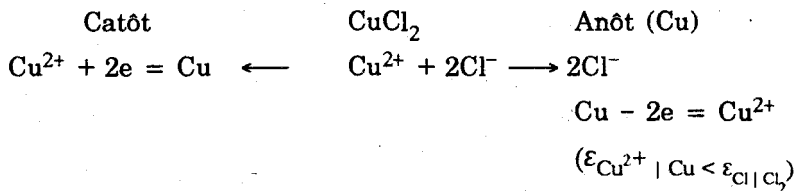


Từ sơ đồ điện phân trên ta thấy thực chất là sự điện phân nước. Vai trò của  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ở đây chỉ là dẫn điện.

Trong quá trình điện phân, nồng độ ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  ở khu vực anôt tăng và nồng độ  $\text{OH}^-$  tăng ở khu vực catôt do đó ở khu vực anôt có phản ứng axit còn ở khu vực catôt có phản ứng kiềm.

*Thí dụ 2.*

Viết sơ đồ điện phân dung dịch  $\text{CuCl}_2$  dùng anôt bằng đồng



Nhìn vào sơ đồ điện phân trên ta thấy nếu trên anôt một nguyên tử gam đồng hòa tan thì trên catôt một nguyên tử gam

đồng kết tủa lại do đó nồng độ ion  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Cl}^-$  trong dung dịch không biến đổi. Ở đây chỉ là sự vận chuyển đồng từ anốt sang catốt. Trong thực tế ứng dụng hiện tượng này để mạ các kim loại, tinh chế các kim loại, chế tạo các bản khắc trong kĩ nghệ in.

## CÂU HỎI ÔN TẬP

1. Phản ứng oxi hóa khử thông thường, phản ứng trong pin, trong điện phân có gì giống nhau và có gì khác nhau ?
2. Nguyên tắc biến hóa năng thành điện năng ?
3. Nguyên nhân xuất hiện bước nhảy thế trên ranh giới phân chia vật liệu làm điện cực và dung dịch ? Độ lớn của bước nhảy thế này phụ thuộc vào những yếu tố nào ? Tại sao ?
4. Thế nào là điện cực kim loại, điện cực oxi hóa khử, điện cực khí ?
5. Thế nào là suất điện động của pin ? Suất điện động của pin phụ thuộc vào những yếu tố nào ? Tại sao ? Có thể dùng vôn kế thông thường đo được không ? Tại sao ? Giá trị mà vôn kế chỉ đó là gì ?
6. Dựa vào đặc điểm nào của các mạch điện hóa mà có thể coi suất điện động của pin bằng tổng hai số hạng ( $\text{SDD} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ ) ? Thế nào là điện cực tiêu chuẩn hiđrô ? Thế nào là thang thế điện cực theo hiđrô ?
7. Công ước quốc tế về kí hiệu của pin, phản ứng điện cực, suất điện động của pin ?
8. Suất điện động của pin ở phần lí thuyết

$$\text{SDD} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

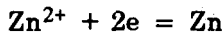
và

$$\text{SDD} = \varepsilon_p - \varepsilon_{\text{tr}}$$

Hai công thức trên có mâu thuẫn nhau không ? Tại sao ? Lấy thí dụ minh họa ?

9. Thế nào là thế điện cực tiêu chuẩn ? Từ bảng thế điện cực tiêu chuẩn rút ra nhận xét gì về tính hoạt động của các cặp oxi hóa khử, chiều của phản ứng oxi hóa khử ? Cho thí dụ ?

10. Theo công ước quốc tế, phản ứng điện cực là phản ứng khử thí dụ đối với kẽm.



Nếu viết ngược lại thì giá trị của thế có thay đổi không ? Tại sao ?

11. Thế nào là thế điện cực ? Thế điện cực phụ thuộc vào những yếu tố nào ? Tại sao ? Công thức Nernst và ý nghĩa của mỗi một đại lượng ?

12. Hãy thiết lập công thức tính hằng số cân bằng của các phản ứng oxi hóa khử theo thế điện cực tiêu chuẩn của các cặp ?

13. Thế nào là sự điện phân, sự phân cực điện cực, sự phân cực anốt, sự phân cực catốt, suất điện động phân cực ?

14. Thế nào là thế phân hủy ? Về mặt lí thuyết thế phân hủy bằng đại lượng nào ?

15. Thế nào là quá thế ? Quá thế của hiđrô và oxi phụ thuộc vào những yếu tố nào ?

16. Thế nào là thế phóng điện của ion ? Về mặt lí thuyết và về mặt thực tế thế đó được tính như thế nào ?

17. Quy luật xảy ra trên catốt và trên anốt khi điện phân chất điện li nóng chảy, dung dịch nước ? Cho thí dụ ?

18. Tại sao các axit có oxi và các hiđrôxit có thể phân hủy hầu như bằng nhau (bảng 8) ?

## BÀI TẬP

1. Một pin gồm một điện cực bạc nhúng vào dung dịch  $\text{AgNO}_3$  1M và một điện cực đồng nhúng vào dung dịch  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  1M. Viết kí hiệu của pin trên ? Cho biết SĐĐ = - 0,442V.

Viết phương trình của phản ứng xảy ra khi pin làm việc ?

2. Một pin gồm một điện cực hiđrô tiêu chuẩn (ghi bên trái) và một điện cực niken nhúng vào dung dịch  $\text{NiSO}_4$  0,01M có suất điện động là - 0,309V. Tính thế khử tiêu chuẩn của niken ?

D.S : - 0,250V

3. Dựa vào thế điện cực tiêu chuẩn hãy cho biết :

a)  $\text{Cl}_2$  có thể oxi hóa được  $\text{SnCl}_2$  thành  $\text{SnCl}_4$  ?

b) Trong môi trường axit  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{PbO}_2$  có thể oxi hóa được  $\text{Cl}^-$  thành  $\text{Cl}_2$  ?

c)  $\text{HNO}_3$  có thể oxi hóa được ion  $\text{Mn}^{2+}$  thành  $\text{MnO}_4^-$  ?  $\text{Br}^-$  thành  $\text{Br}_2$  ?  $\text{Fe}^{2+}$  thành  $\text{Fe}^{3+}$  ? Cho biết  $\varepsilon_{\text{NO}_3^- | \text{NO}}^0 = +0,96\text{V}$

d) Trong môi trường axit,  $\text{KClO}_3$  có thể oxi hóa được  $\text{I}^-$  thành  $\text{I}_2$  ?  $\text{Cl}^-$  thành  $\text{Cl}_2$  ? ( $\varepsilon_{\text{ClO}_3^- | \text{Cl}^-}^0 = +1,45\text{V}$ )

Viết phương trình của các phản ứng xảy ra ?

4. Tính thế khử của cặp  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ở pH = 0 và pH = 5 ?  
Cho biết  $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$

D.S : + 1,51V ; 1,038V

5. Tích số hòa tan của  $\text{AgI}$  bằng  $10^{-16}$ .

a) Tính thế khử của điện cực bạc nhúng vào dung dịch bão hòa  $\text{AgI}$  ?

b) Bạc có thể đẩy được  $\text{H}_2$  ra khỏi dung dịch  $\text{HI}$  1M không ?

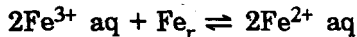
D.S : a) + 0,327V

b) đẩy được

6. Cho  $\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}}^0 = -0,44\text{V}$  và  $\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771\text{V}$

a) Tính  $\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}}^0$

b) Tính hằng số cân bằng của phản ứng



Từ đó rút ra kết luận gì về điều kiện tổng hợp  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  bằng cách cho phơi bão sắt tác dụng với  $\text{H}_2\text{SO}_4$  loãng ?

D.S : a) -0,036V

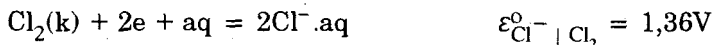
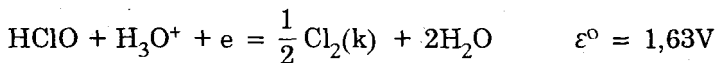
b)  $K = 10^{41}$



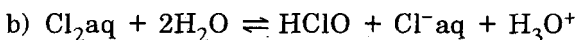
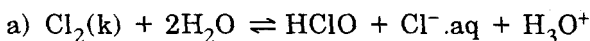
b) Ở giá trị nào của tỉ số  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  phản ứng bắt đầu đổi chiều ?

$$\text{D.S : b) } \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} = 0,96$$

9. Cho



Tính hằng số cân bằng của phản ứng :

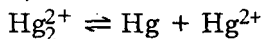


Cho biết :  $\frac{\text{Cl}_2\text{aq}}{P_{\text{Cl}_2}} = 0,066$

D.S : a)  $2,713 \cdot 10^{-5}$

b)  $4,1 \cdot 10^{-4}$

10. a) Tính hằng số cân bằng của phản ứng :



b) Có hiện tượng gì xảy ra khi thêm  $\text{Na}_2\text{S}$  vào dung dịch  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  ? Giải thích ?

c) Tính hằng số cân bằng của phản ứng xảy ra ở b. Thế khử tiêu chuẩn của các cặp  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  và  $\text{Hg}_2^{2+} | \text{Hg}$  lấy từ bảng 7 và cho tích số hòa tan của  $\text{HgS}$  bằng  $4.10^{-53}$

D.S : a)  $K = 1,26 \cdot 10^{-2}$

b) Có kết tủa  $\text{Hg}$  và  $\text{HgS}$

c)  $K = 3,15 \cdot 10^{50}$

11. Tính thế phân hủy của dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, dùng lá Pt nhẵn làm điện cực ? Cho biết quá thế anốt bằng 0,4V và quá thế catốt bằng -0,07V

D.S : 1,7V



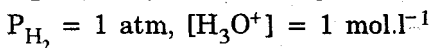
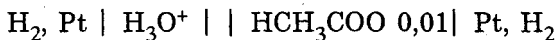
12. Một trong các phương pháp tách các kim loại ra khỏi nhau nằm trong cùng một dung dịch là dùng phương pháp điện phân với điện áp thích hợp.

Muốn tách bạc ra khỏi dung dịch chứa 0,1 mol  $\text{AgNO}_3$  và 0,1 mol  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  trong 1 lít phải dùng điện áp là bao nhiêu ? Cho biết quá thế của bạc bằng không và của  $\text{O}_2$  bằng +0,4V và  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$  và sau khi tách  $[\text{Ag}^+] = 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ .

Đ.S : từ 1,18 đến 2V

13. Viết sơ đồ điện phân của các dung dịch sau :  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{MgSO}_4$  dùng graphit làm anôt.

14. Để xác định hằng số điện li của axit axêtic người ta thiết lập pin



Suất điện động của pin này bằng -0,1998V (ở 25°C).

Tính hằng số điện li của axit axêtic ?

Đ.S :  $1,76 \cdot 10^{-5}$

# PHỤ LỤC

## Phụ lục 1

Tính chất nhiệt động của các chất ở 1 atm và 25°C

Nguyên tố hay hợp chất	$\Delta H_f^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S_o$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G_f^\circ$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> (k)	0,0	130,59	0,0	28,84
H(k)	217,94	114,61	203,24	20,79
<b>Nhóm 0</b> He(k)	0,0	126,06	0,0	20,79
Ne(k)	0,0	144,14	0,0	20,79
Ar(k)	0,0	154,72	0,0	20,79
Kr(k)	0,0	163,97	0,0	20,79
Xe(k)	0,0	169,58	0,0	20,79
Rn(k)	0,0	176,15	0,0	20,79
<b>Nhóm 1</b> Li(tt)	0,0	28,03	0,0	23,64
Li(k)	155,10	138,67	122,13	20,79
Li <sub>2</sub> (k)	199,2	196,90	157,32	35,65
Li <sub>2</sub> O(tt)	-595,8	37,91	-560,24	
LiH(k)	128,4	170,58	105,4	29,54
LiCl(tt)	-408,78	(55,2)	-383,7	
Na(tt)	00	51,0	0,0	28,41
Na(k)	108,70	153,62	78,11	20,79
Na <sub>2</sub> (k)	142,13	230,20	103,97	
NaO <sub>2</sub> (tt)	-259,0		-194,6	
Na <sub>2</sub> O(tt)	-415,9	72,8	-376,6	68,2
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (tt)	-504,6	(66,9)	-430,1	
NaOH(tt)	-426,73	(523)	-377,0	80,3
NaCl(tt)	-411,00	72,4	-384,0	49,71

Nguyên tố hay hợp chất	$\Delta H_f^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S_o$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G_f^\circ$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
NaBr(tt)	-359,95		-347,6	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1384,49	149,49	-1266,83	127,61
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O(tt)	-4324,08	592,87	-3643,97	587,4
NaNO <sub>3</sub> (tt)	-466,68	116,3	-365,89	93,05
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (tt)	-1130,9	136,0	-1047,7	110,50
K(tt)	0,0	63,6	0,0	29,16
K(k)	90,0	160,23	61,17	20,79
K <sub>2</sub> (k)	128,9	249,75	92,5	
K <sub>2</sub> O(tt)	-1361,5		-318,8	
KOH(tt)	-425,85		-374,5	
KCl(tt)	-435,87	82,67	-408,32	51,50
KMnO <sub>4</sub> (tt)	-813,4	171,71	-713,79	119,2
<b>Nhóm 2</b> Be(tt)	0,0	9,54	0,0	17,82
Mg(tt)	0,0	32,51	0,0	23,89
MgO(tt)	-601,83	26,8	-569,57	37,40
Mg(OH) <sub>2</sub> (tt)	-924,66	63,14	-833,74	77,03
MgCl <sub>2</sub> (tt)	-641,82	89,5	-592,32	71,30
Ca(tt)	0,0	41,63	0,0	26,27
CaO(tt)	-635,09	39,7	-604,2	42,80
CaF <sub>2</sub> (tt)	-1214,6	68,87	-1161,9	67,02
CaCO <sub>3</sub> (tt, camxit)	-1206,87	92,9	-1128,76	81,88
CaSiO <sub>3</sub> (tt)	-1584,1	82,0	-1498,7	85,27
CaSO <sub>4</sub> (tt, anhydrite)	-1432,68	106,7	-1320,30	99,6
CaSO <sub>4</sub> . $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O(tt)	-1575,15	130,5	-1435,20	119,7
CaSO <sub>4</sub> . $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O(tt)	-2021,12	193,97	-1795,73	186,2
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (tt)	-4137,5	236,0	-3899,5	227,82
<b>Nhóm B</b> (tt)	0,0	6,53	0,0	11,97
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (tt)	-1263,6	54,02	-1184,1	62,26
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (k)	31,4	232,88	82,8	56,40
B <sub>5</sub> H <sub>9</sub> (k)	62,8	275,64	165,7	80
Al(tt)	0,0	28,32	0,0	24,34

Nguyên tố hay hợp chất	$\Delta H_f^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S_o$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G_f^\circ$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (tt)	-1669,79	50,99	-1576,41	78,99
<b>Nhóm 4 C(tt,</b>				
kim cương)	1,90	2,44	2,87	6,06
C(tt, graphit)	0,0	5,69	0,0	8,64
C(k)	718,38	157,99	672,97	20,84
CO(k)	-110,52	197,91	-137,27	29,14
CO <sub>2</sub> (k)	-393,51	213,64	-394,38	37,13
CH <sub>4</sub> (k)	-74,85	186,19	-50,79	35,71
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (k)	226,75	200,82	209,2	43,93
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (k)	52,28	219,45	68,12	43,55
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (k)	-84,67	229,49	-32,89	52,65
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (k)	82,93	269,20	129,66	81,67
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	49,03	124,50	172,80	
CH <sub>3</sub> OH(k)	-201,25	237,6	-161,92	
CH <sub>3</sub> OH(l)	-238,64	126,8	-166,31	81,6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277,63	160,7	-174,76	111,46
CH <sub>3</sub> CHO(k)	-166,35	265,7	-133,72	62,8
HCOOH(l)	-409,2	128,95	-346,0	99,04
(COOH) <sub>2</sub> (tt)	-826,7	120,1	-697,9	109
HCN(k)	130,5	201,79	120,1	35,90
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (tt)	-333,19	104,6	-197,15	93,14
CS <sub>2</sub> (l)	87,9	151,04	63,6	75,7
CCl <sub>4</sub> (k)	-106,69	309,41	-64,22	83,51
CCl <sub>4</sub> (l)	-139,49	214,43	-68,74	131,75
CH <sub>3</sub> Cl(k)	-81,92	234,18	-58,41	40,79
CH <sub>3</sub> Br(k)	-34,3	245,77	-24,69	42,59
CHCl <sub>3</sub> (k)	-100	296,48	-67	65,81
CHCl <sub>3</sub> (l)	-131,8	202,9	-71,5	116,3
Si(tt)	0,0	18,70	0,0	19,87
SiO <sub>2</sub> (tt, thạch anh)	-859,4	41,84	805,0	44,43
<b>Nhóm 5 N<sub>2</sub>(k)</b>	0,0	191,49	0,0	29,12
N(k)	472,64	153,19	455,51	20,79

Nguyên tố hay hợp chất	$\Delta H_f^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G_f^\circ$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
NO(k)	90,37	210,62	86,69	29,86
NO <sub>2</sub> (k)	33,85	240,45	51,84	37,91
N <sub>2</sub> O(k)	81,55	219,99	103,60	
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (k)	9,66	304,30	98,29	38,71
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (tt)	-41,84	113,4	133	79,08
NH <sub>3</sub> (k)	-46,19	192,51	-16,63	35,66
NH <sub>4</sub> Cl(tt)	-315,39	94,6	-203,89	84,1
HNO <sub>3</sub> (l)	-173,23	155,60	-79,91	109,87
P(tt, trắng)	0,0	44,0	0,0	23,22
P(tt, đỏ)	-18,4	(29,3)	-13,8	
P <sub>4</sub> (k)	54,89	279,91	24,35	66,9
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (tt)	-3012,5			
PH <sub>3</sub> (k)	9,25	210,0	18,24	
<b>Nhóm 6</b> O <sub>2</sub> (k)	0,0	205,03	0,0	29,36
O(k)	247,52	160,95	230,09	21,91
O <sub>3</sub> (k)	142,2	237,6	163,43	38,16
H <sub>2</sub> O(k)	-241,83	188,72	-228,59	33,58
H <sub>2</sub> O(l)	-285,84	69,94	-237,19	75,30
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187,61	(92)	-113,97	
S(tt, thoi)	0,0	31,88	0,0	22,59
S(tt, 1 xiên)	0,30	32,55	0,10	23,64
SO(k)	-79,58	221,92	-53,47	
SO <sub>2</sub> (k)	-296,06	248,52	-300,37	39,79
SO <sub>3</sub> (k)	-395,18	256,22	-370,37	50,63
H <sub>2</sub> S(k)	-20,15	205,64	-33,02	33,97
SF <sub>6</sub> (k)	-1096	290,8	-992	
<b>Nhóm 7</b> F <sub>2</sub> (k)	0,0	203,3	0,0	31,46
HF(k)	-268,6	173,51	-270,7	29,08
Cl <sub>2</sub> (k)	0,0	222,95	0,0	33,93
HCl(k)	-92,31	186,68	-95,26	29,12
Br <sub>2</sub> (l)	0,0	152,3	0,0	
Br <sub>2</sub> (k)	30,71	245,34	3,14	35,98
HBr(k)	-36,23	198,48	-53,22	29,12

Nguyên tố hay hợp chất	$\Delta H_f^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S_o$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G_f^\circ$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
I <sub>2</sub> (tt)	0,0	116,7	0,0	54,98
I <sub>2</sub> (k)	62,24	260,58	19,37	36,86
HI(k)	25,9	206,33	1,30	29,16
Kim loại chuyển tiếp				
Zn(tt)	0,0	41,63	0,0	25,06
ZnS (tt, sphalerit)	-202,9	57,74	-198,3	45,2
ZnS (tt, wurtzit)	-189,5	(57,74)	-242,5	
Hg(l)	0,0	77,4	0,0	27,82
HgO (tt, đỏ)	-90,71	72,0	-58,53	45,73
HgO (tt, vàng)	-90,21	73,2	-58,40	
HgCl <sub>2</sub> (tt)	-230,1	(144,4)	-185,8	
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (tt)	-264,93	195,8	-210,66	101,7
Cu(tt)	0,0	33,30	0,0	24,47
CuO(tt)	-155,2	43,51	-127,2	44,4
Cu <sub>2</sub> O(tt)	-166,69	100,8	-146,36	69,9
CuSO <sub>4</sub> (tt)	-769,86	113,4	-661,9	100,8
CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O(tt)	-2277,98	305,4	-1879,9	281,2
Ag(tt)	0,0	42,70	0,0	25,49
Ag <sub>2</sub> O(tt)	-30,57	121,71	-10,82	65,56
AgCl(tt)	-127,03	96,11	-109,72	50,79
AgNO <sub>3</sub> (tt)	-123,14	140,92	-32,17	93,05
Fe(tt)	0,0	27,15	0,0	25,23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (tt, hematit)	-822,2	90,0	-741,0	104,6
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (tt, magnetit)	-1120,9	146,4	-1014,2	
Mn(tt)	0,0	31,76	0,0	26,32
MnO <sub>2</sub> (tt)	-519,6	53,1	-466,1	54,02

## Một số đơn vị hệ SI

Đại lượng	Đơn vị	
	Tên gọi	Kí hiệu
	<i>Đơn vị cơ bản</i>	
Độ dài	mét	m
Khối lượng	kilogram	kg
Thời gian	giây	s
Cường độ dòng điện	ampe	A
Nhiệt độ	kenvin	K
Cường độ sáng	candéla	Cd
Lượng chất	mol	mol
	<i>Đơn vị dẫn suất</i>	
Diện tích	mét vuông	m <sup>2</sup>
Thể tích, dung tích	mét khối	m <sup>3</sup>
Tốc độ	mét trên giây	(m/s)
Gia tốc	mét trên giây bình phương	(m/s <sup>2</sup> )
Tần số của quá trình tuần hoàn	hec	Hz
Khối lượng riêng	kilogram trên mét khối	kg.m <sup>-3</sup>
Thể tích riêng	mét khối trên kilogram	m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup>
Lực, trọng lượng	niutơn	N
Trọng lượng riêng	niutơn trên mét khối	N.m <sup>-3</sup>
Áp suất	pascal	Pa
Công, năng lượng, nhiệt lượng	jun	J
Công suất	oat	W
Sức căng bề mặt	niutơn trên mét	N.m <sup>-1</sup>
Điện lượng, điện tích	culông	C
Mật độ dòng điện	ampe trên mét vuông	A.m <sup>-2</sup>

Một số đơn vị hệ SI (Tiếp)

Đại lượng	Đơn vị	
	Tên gọi	Kí hiệu
	<i>Đơn vị dẫn suất</i>	
Mômen lưỡng cực điện	culông mét	C.m
Điện thế	vôn	V
Điện thế của điện trường	vôn trên mét	V.m <sup>-1</sup>
Điện trở	ôm	Ω
Độ dẫn điện	ximen	S
Nhiệt dung	jun trên kenvin	J.K <sup>-1</sup>
Nhiệt dung riêng	jun trên kilogam-kenvin	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Độ dẫn nhiệt	oat trên mét-kenvin	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>

Thừa số và tiếp đầu ngữ tạo nên bội thập phân và phần đơn vị và tên gọi của chúng

Thừa số căn nhân với đơn vị	Tiếp đầu ngữ	Kí hiệu	Thừa số căn nhân với đơn vị	Tiếp đầu ngữ	Ký hiệu
10 <sup>12</sup>	tera	T	10 <sup>-1</sup>	(đêxi)	d
10 <sup>9</sup>	giga	G	10 <sup>-2</sup>	(xenti)	c
10 <sup>6</sup>	mêga	M	10 <sup>-3</sup>	mili	m
10 <sup>3</sup>	kilo	k	10 <sup>-6</sup>	micro	μ
10 <sup>2</sup>	(hecto)	h	10 <sup>-9</sup>	nano	n
10	(deca)	da	10 <sup>-12</sup>	pikô	p

*Ghi chú* : Tiếp đầu ngữ trong ngoặc chỉ được phép dùng trong tên gọi phần hoặc bội của đơn vị có ứng dụng rộng rãi (thí dụ xentimet, đêximet). Tiếp đầu ngữ căn chọn sao cho giá trị về số nằm trong phạm vi từ 0,1 đến 1000.



### Quan hệ giữa các đơn vị năng lượng

Đơn vị	Tương đương với			
	J	ec	calo quốc tế	eV
1J	1	$10^7$	0,238846	$0,624146 \cdot 10^{19}$
1ec	$10^{-7}$	1	$2,38846 \cdot 10^{-8}$	$0,624146 \cdot 10^{12}$
1J quốc tế	1,00019	$1,00019 \cdot 10^7$	0,238891	$0,624332 \cdot 10^{19}$
1kWh	$3,6000 \cdot 10^6$	$3,60000 \cdot 10^{13}$	$8,5985 \cdot 10^5$	$2,24693 \cdot 10^{25}$
1 calo Q.tế	4,1868	$4,1868 \cdot 10^7$	1	$2,58287 \cdot 10^{19}$
1 calo nhiệt	4,18400	$4,18400 \cdot 10^7$	0,99933	$2,58143 \cdot 10^{19}$
1 electron-vôn (eV)	$1,60219 \cdot 10^{-19}$	$1,60219 \cdot 10^{-12}$	$3,92607 \cdot 10^{-20}$	

### Quan hệ giữa các đơn vị áp suất

Đơn vị	Tương đương với			
	Pa	mmHg	dyn.cm <sup>-2</sup>	atm
1Pa	1	$7,50064 \cdot 10^{-2}$	10	$0,986923 \cdot 10^{-5}$
1dyn.cm <sup>-2</sup>	0,1	$7,55064 \cdot 10^{-3}$	1	$0,986923 \cdot 10^{-6}$
1 atmôphe vật lí (atm)	$1,01325 \cdot 10^5$	760,000	$1,02325 \cdot 10^6$	1
1 atmôphe kĩ thuật (at)	$9,80665 \cdot 10^4$	735,561	$9,80665 \cdot 10^5$	0,967841
1 mm nước	9,80665	0,0735561	98,0665	$9,67481 \cdot 10^{-4}$
1 mm thủy ngân	133,322	1	1333,22	$1,31579 \cdot 10^{-3}$

### Quan hệ giữa đơn vị SI và một số đơn vị ngoài hệ

Đại lượng	Đơn vị	Tương đương với đơn vị SI
Độ dài	angstrom (Å)	$10^{-10}$ m
Thể tích, dung tích	lít	$10^{-3}$ m <sup>3</sup>
Lực, trọng lượng	đyn	$10^{-5}$ N
Sức căng bề mặt	đyn trên xentimet đyn.cm <sup>-1</sup>	$10^{-3}$ N.m <sup>-1</sup>
Mômen lưỡng cực điện	đơbai (D)	$3,33 \cdot 10^{-30}$ C.m

### Các hằng số vật lí quan trọng nhất

Tốc độ ánh sáng trong chân không	$2,99792458.10^8 \text{ m.s}^{-1}$
Hằng số Planck	$6,626176.10^{-34} \text{ J.s}$
Hằng số hấp dẫn G	$6,6720.10^{-11} \text{ N.m}^2.\text{kg}^{-2}$
Không độ tuyệt đối	$-273,15^\circ\text{C}$
Điện tích electron e	$-1,6021892.10^{-19}\text{C}$
Khối lượng nghỉ của electron $m_e$	$9,109534.10^{-31}\text{kg}$
Số Avogadrô $N_A$	$6,022045.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Số Faraday F	$9,648456.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$
Hằng số khí lí tưởng R	$8,31441 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Thể tích 1 mol khí lí tưởng ở điều kiện tiêu chuẩn ( $0^\circ\text{C}$ , $101,325 \text{ kPa}$ ) $V_0$	$22,41383.10^{-3} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$
Điểm ba của nước	$273,16\text{K} (0,01^\circ\text{C})$

## Phụ lục 3

## Hằng số điện li của các axit

Axit	Hằng số điện li $K_a$	$pK_a = -\lg K_a$
	<i>Axit vô cơ</i>	
$H_3AsO_3$	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
	$K_2 = 3 \cdot 10^{-14}$	
$H_3BO_3$	$K_1 = 5,70 \cdot 10^{-10}$	9,24
$H_2CO_3$	$K_1 = 4,31 \cdot 10^{-7}$	6,37
	$K_2 = 5,61 \cdot 10^{-11}$	10,25
$H_2CrO_4$	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-1}$	0,75
	$K_2 = 3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
$HCN$	$7,2 \cdot 10^{-10}$	9,14
$H_2O_2$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	11,62
$H_2F_2$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	3,13
$HIO_3$	$1,67 \cdot 10^{-1}$	0,78
$HNO_2$	$4 \cdot 10^{-4}$	3,40
$H_3AsO_4$	$K_1 = 5,62 \cdot 10^{-3}$	2,25
	$K_2 = 1,70 \cdot 10^{-7}$	6,77
	$K_3 = 2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
$H_2S$	$K_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$	7,24
	$K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$	14,92
$H_2SO_3$	$K_1 = 1,30 \cdot 10^{-2}$	1,89
	$K_2 = 5 \cdot 10^{-6}$	5,30
$NH_4^+$	$K = 5,58 \cdot 10^{-10}$	9,25
	<i>Axit hữu cơ</i>	
$CH_3COOH$	$1,86 \cdot 10^{-5}$	4,73

Hằng số điện li của các axit (tiếp)

Axit	Hằng số điện li $K_a$	$pK_a = -\lg K_a$
$H_3C_6H_5O_7$ (axit xitric)	$K_1 = 8,4 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-5}$ $K_3 = 4 \cdot 10^{-6}$	3,08 4,74 5,40
HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
$H_2C_2O_4$ (axit oxalic)	$K_1 = 5,9 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,4 \cdot 10^{-5}$	1,23 4,19
$H_2C_4H_4O_6$ (axit tactic)	$K_1 = 1,04 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 4,55 \cdot 10^{-5}$	2,98 4,34
$C_6H_5NH_3^+$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,6
$C_2H_5NH_3^+$	$1,78 \cdot 10^{-9}$	8,75
$CH_3NH_3^+$	$2 \cdot 10^{-11}$	10,70

*Ghi chú* : Trong các tài liệu khoa học hiện nay bên cạnh hằng số điện li của axit ( $K_a$ ), còn dùng hằng số điện li của bazơ ( $K_b$ ). Giữa  $K_a$  và  $K_b$  của một cặp axit - bazơ liên hợp có mối liên hệ

$$K_a \cdot K_b = K_{H_2O}$$

*Thí dụ* :  $K_a(NH_4^+) = 5,58 \cdot 10^{-10}$

$$K_b(NH_3) = \frac{10^{-14}}{5,58 \cdot 10^{-10}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

Tích số hòa tan và độ hòa tan của một số chất  
điện li ít tan ở nhiệt độ thường

Chất điện li	Tích số hòa tan	Độ hòa tan ( $\text{mol.l}^{-1}$ )
	<i>Hidrôxit</i>	
AgOH	$2.10^{-8}$	$1,4.10^{-4}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$1,9.10^{-33}$	$2,9.10^{-9}$
Cd(OH) <sub>2</sub>	$1,2.10^{-14}$	$1,4.10^{-5}$
Cr(OH) <sub>3</sub>	$5,4.10^{-31}$	$1,2.10^{-8}$
Cu(OH) <sub>2</sub>	$5,6.10^{-20}$	$2,4.10^{-7}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	$3,8.10^{-38}$	$1,9.10^{-10}$
Mg(OH) <sub>2</sub>	$5.10^{-12}$	$1,1.10^{-4}$
Mn(OH) <sub>2</sub>	$4.10^{-14}$	$2,1.10^{-5}$
Ni(OH) <sub>2</sub>	$6,3.10^{-16}$	$5,4.10^{-6}$
Co(OH) <sub>2</sub>	$2,0.10^{-16}$	$3,7.10^{-6}$
Sb(OH) <sub>3</sub>	$4.10^{-42}$	$2.10^{-11}$
Sn(OH) <sub>2</sub>	$5.10^{-26}$	$2,3.10^{-9}$
Zn(OH) <sub>2</sub>	$1.10^{-17}$	$1,4.10^{-6}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	$4,8.10^{-16}$	$4,9.10^{-6}$
	<i>Sunfua</i>	
Ag <sub>2</sub> S	$1,6.10^{-49}$	$3,5.10^{-17}$
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1,6.10^{-72}$	$1,7.10^{-15}$
CdS	$3,6.10^{-29}$	$6.10^{-15}$
CoS $\alpha$	$7.10^{-23}$	$8,4.10^{-12}$
CoS $\beta$	$2.10^{-27}$	$4,5.10^{-14}$
CuS	$8,5.10^{-45}$	$9,2.10^{-23}$
Cu <sub>2</sub> S	$2,6.10^{-49}$	$4,1.10^{-27}$

Chất điện li	Tích số hòa tan	Độ hòa tan ( $\text{mol.l}^{-1}$ )
FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$	$6,1 \cdot 10^{-10}$
HgS	$4 \cdot 10^{-53}$	$6,3 \cdot 10^{-27}$
MnS	$1,4 \cdot 10^{15}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$
PbS	$1,1 \cdot 10^{-29}$	$3,3 \cdot 10^{-15}$
SnS	$1,0 \cdot 10^{-28}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$
NiS $\alpha$	$3 \cdot 10^{-21}$	$5,5 \cdot 10^{-11}$
NiS $\beta$	$2 \cdot 10^{-28}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$
ZnS	$1,2 \cdot 10^{-23}$	$3,5 \cdot 10^{-12}$
<i>Clorua</i>		
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-18}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$
PbCl <sub>2</sub>	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$
<i>Bromua</i>		
AgBr	$7,7 \cdot 10^{-13}$	$8,8 \cdot 10^{-7}$
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	$5,2 \cdot 10^{-23}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$
PbBr <sub>2</sub>	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
<i>Iodua</i>		
AgI	$1,5 \cdot 10^{-16}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	$4,5 \cdot 10^{-29}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$
PbI <sub>2</sub>	$8,7 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$
<i>Sunfat</i>		
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$
PbSO <sub>4</sub>	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$

Chất điện li	Tích số hòa tan	Độ hòa tan ( $\text{mol.l}^{-1}$ )
$\text{SrSO}_4$	$2,8.10^{-7}$	$5,3.10^{-4}$
$\text{Hg}_2\text{SO}_4$	$6,3.10^{-7}$	$7,9.10^{-4}$
<i>Carbonat</i>		
$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	$6,1.10^{-12}$	$1,15.10^{-4}$
$\text{BaCO}_3$	$8.10^{-9}$	$8,9.10^{-5}$
$\text{CaCO}_3$	$4,8.10^{-9}$	$3,2.10^{-3}$
$\text{MgCO}_3$	$1,0.10^{-5}$	$3,2.10^{-3}$
$\text{SrCO}_3$	$1,6.10^{-9}$	$4.10^{-5}$
$\text{CdCO}_3$	$2,5.10^{-14}$	$1,5.10^{-7}$
$\text{PbCO}_3$	$1,5.10^{-13}$	$3,9.10^{-7}$
<i>Oxalat</i>		
$\text{BaC}_2\text{O}_4.2\text{H}_2\text{O}$	$1,6.10^{-7}$	$4.10^{-2}$
$\text{CaC}_2\text{O}_4.H_2\text{O}$	$2,6.10^{-9}$	$5,1.10^{-5}$
$\text{MgC}_2\text{O}_4$	$8,6.10^{-5}$	$9,1.10^{-3}$
$\text{PbC}_2\text{O}_4$	$3,2.10^{-11}$	$5,6.10^{-6}$
$\text{SrC}_2\text{O}_4.H_2\text{O}$	$5,6.10^{-8}$	$2,4.10^{-4}$
$\text{ZnC}_2\text{O}_4$	$7,5.10^{-9}$	$8,7.10^{-5}$
<i>Crômat</i>		
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$9.10^{-12}$	$1,3.10^{-4}$
$\text{BaCrO}_4$	$2,4.10^{-10}$	$1,5.10^{-5}$
$\text{PbCrO}_4$	$1,8.10^{-14}$	$1,3.10^{-7}$
$\text{SrCrO}_4$	$3,5.10^{-5}$	$5,4.10^{-3}$
<i>Phốt phat</i>		
$\text{Ag}_3\text{PO}_4$	$1,8.10^{-18}$	$1,6.10^{-5}$
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	$2,5.10^{-13}$	$6,3.10^{-5}$
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,5.10^{-32}$	$1,7.10^{-7}$

# MỤC LỤC

	<i>Trang</i>
<i>Lời nói đầu</i>	3

## NHIỆT ĐỘNG HÓA HỌC

1. Hệ và môi trường	8
2. Quy ước về dấu trong quá trình trao đổi năng lượng	8
3. Trạng thái của hệ và thông số trạng thái	9
4. Biến đổi thuận nghịch và biến đổi bất thuận nghịch	10
5. Hàm trạng thái	10

### **Chương I. ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀ HÓA HỌC - NHIỆT HÓA HỌC**

1. Nguyên lý I của nhiệt động học.	15
2. Áp dụng nguyên lý I của nhiệt động học vào hóa học. Nhiệt hóa học.	
3. Năng lượng liên kết và nhiệt của phản ứng.	18
<i>Câu hỏi ôn tập</i>	32
<i>Bài tập</i>	34

### **Chương II. ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ HAI CỦA NHIỆT ĐỘNG VÀO HÓA HỌC CHIỀU VÀ GIỚI HẠN TỰ DIỄN BIẾN CỦA QUÁ TRÌNH**

1. Mở đầu	39
2. Nguyên lý II của nhiệt động học, Entropi	39
3. Ý nghĩa thống kê của entropi	43
4. Nguyên lý III của nhiệt động học	44
5. Sự biến đổi entropi trong các phản ứng hóa học.	46
6. Thế nhiệt động và tiêu chuẩn tự diễn biến và giới hạn của quá trình.	47
7. Sự biến đổi entanpi tự do của các phản ứng hóa học.	51
8. Các yếu tố ảnh hưởng tới entanpi tự do.	52
9. Mối liên hệ giữa cấu tạo và chiều của phản ứng	58
<i>Câu hỏi ôn tập.</i>	59
<i>Bài tập.</i>	61



### **Chương III. CÂN BẰNG HÓA HỌC**

1. Sự biến đổi entanpi tự do trong quá trình phản ứng	63
2. Phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff của phản ứng hóa học. Hằng số cân bằng	65
3. Sự chuyển dịch cân bằng - Nguyên lí Le Châtelier	75
<i>Câu hỏi ôn tập</i>	79
<i>Bài tập</i>	79

### **Chương IV.**

#### **CÂN BẰNG PHA. HỆ MỘT CẤU TỬ**

1. Định nghĩa	84
2. Quy tắc pha Gibbs.	85
3. Cân bằng pha trong hệ một cấu tử	87
<i>Câu hỏi ôn tập</i>	94
<i>Bài tập</i>	95

### **Chương V. DUNG DỊCH**

A. Dung dịch	99
1. Hệ thống phân tán	99
2. Nồng độ của dung dịch.	100
3. Sự hòa tan. Hiệu ứng nhiệt của quá trình hòa tan.	103
4. Độ hòa tan.	105
B. Tính chất của dung dịch.	108
1. Áp suất hơi bão hòa của dung dịch chứa chất hòa tan không bay hơi - Định luật Raoult 1.	108
2. Nhiệt độ sôi, nhiệt độ đông đặc của dung dịch chứa chất hòa tan không bay hơi. Định luật Raoult 2.	111
3. Áp suất thẩm thấu.	117
<i>Câu hỏi ôn tập.</i>	120
<i>Bài tập.</i>	121

### **Chương VI. DUNG DỊCH ĐIỆN LI**

1. Tính chất bất thường của các dung dịch axit, bazơ và muối	124
2. Thuyết điện li	125
3. Cân bằng trong dung dịch của chất điện li yếu	128
4. Trạng thái của chất điện mạnh trong dung dịch	135
5. Thuyết axit - bazơ	138

6. Chất chỉ thị màu	154
7. Tính số hòa tan	156
<i>Câu hỏi ôn tập.</i>	158
<i>Bài tập.</i>	159

### **Chương VII. HIỆN TƯỢNG BÉ MẶT, HỆ PHÂN TÁN**

1. Năng lượng bé mặt	163
2. Nhiệt động học của hiện tượng bé mặt	165
3. Sự hấp thụ	167
4. Sự thẩm ướt	171
5. Hệ thống phân tán - Dung dịch keo.	173
<i>Câu hỏi ôn tập.</i>	182

### **ĐỘNG HÓA HỌC**

1. Khái niệm về vận tốc của phản ứng	184
2. Ảnh hưởng của nồng độ lên vận tốc của phản ứng	185
3. Ảnh hưởng của nhiệt độ	188
4. Thuyết va chạm hoạt động	191
5. Ảnh hưởng của chất xúc tác	196
6. Phản ứng phức tạp	201
<i>Câu hỏi ôn tập.</i>	203
<i>Bài tập.</i>	203

### **CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN HÓA**

1. Nguyên tắc biến hóa năng thành điện năng	207
2. Bước nhảy thế sinh ra trên ranh giới phân chia hai pha điện cực và dung dịch	209
3. Suất điện động của pin	214
4. Thế điện cực	218
5. Chiều và trạng thái cân bằng của phản ứng oxi hóa - khử	225
6. Sự điện phân	231
<i>Câu hỏi ôn tập.</i>	241
<i>Bài tập.</i>	242
<i>Phụ lục 1 : Tính chất nhiệt động của các chất ở 25°C và 1 atm.</i>	247
<i>Phụ lục 2 : Một số đơn vị hệ S.I.</i>	252
<i>Phụ lục 3 : Hằng số điện li của các axit.</i>	256
<i>Phụ lục 4 : Tích số hòa tan.</i>	258

*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

*Tổ chức bản thảo và chịu trách nhiệm nội dung :*

Phó tổng Giám đốc kiêm Giám đốc NXBGD tại TP Hà Nội  
NGUYỄN XUÂN HOÀ

*Biên tập :*

NGUYỄN VĂN THOẠI

*Trình bày bìa :*

HOÀNG MẠNH DỨA

*Sửa bản in :*

VŨ THỊ XUYẾN

---

## **CƠ SỞ LÝ THUYẾT HOÁ HỌC - PHẦN II**

**Mã số: 7K111T7 - DAI**

In 2.000 cuốn khổ 14,3 x 20,3cm, tại Công ty cổ phần In Phúc Yên.

Số xuất bản: 11 - 2007/CXB/196 - 2119/GD.

In xong và nộp lưu chiểu tháng 10 năm 2007.