

LÊ MẬU QUYÊN

Bài tập

HOÁ HỌC

ĐẠI CƯƠNG

Diagram illustrating an electrochemical cell (Daniell cell) setup:

- Anode (-):** Zn electrode in $ZnSO_4$ solution.
- Cathode (+):** Cu electrode in $CuSO_4$ solution.
- Electrolyte:** Dung dịch bão hoà KCl (Saturated KCl solution) in the salt bridge.
- Electron flow:** e^- flows from the Zn anode to the Cu cathode.

Below the cell diagram are diagrams of atomic orbitals:

- s orbitals:** Spherical, labeled S.
- p orbitals:** Dumbbell-shaped, labeled P_x , P_y , and P_z .
- d orbitals:** Complex shapes, labeled d_{xy} , d_{yz} , and d_{zx} .
- f orbitals:** Complex shapes, labeled Lu and Lr.

Background: A portion of the periodic table showing elements from IA to VIII(0).

Library stamp: THƯ VIỆN ĐH NHA TRANG
3000023630



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

LÊ MẬU QUYÊN

BÀI TẬP
HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG

(Tái bản lần thứ nhất)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

LỜI NÓI ĐẦU

Hoá học đại cương là một môn học cơ bản trong chương trình đào tạo đại học, nhằm cung cấp cho sinh viên những lý thuyết cơ bản nhất của hoá học hiện đại ở trình độ đại học.

Để học tốt môn học Hoá học đại cương, sinh viên nhất thiết phải có sách lý thuyết và sách bài tập. Tuy nhiên số lượng sách bài tập đã được xuất bản quá ít, không đủ nhu cầu cho sự học tập của sinh viên. Cuốn "**Bài tập hoá học đại cương**" này nhằm đáp ứng phần nào nhu cầu đó của sinh viên.

Do yêu cầu đối với môn Hoá học đại cương được đặt ra khác nhau giữa các trường, các ngành học, nên để thoả mãn yêu cầu đó, cuốn bài tập này đề cập tương đối rộng rãi, bao gồm các nội dung cơ bản nhất, quan trọng nhất của môn học. Từ các nội dung đó, các trường, các ngành học có thể chọn ra các bài tập cần thiết, thích hợp cho trường mình, ngành mình.

Ngoài ra, các thầy, cô giáo có thể giới thiệu cho sinh viên tự học, tham khảo thêm các bài tập khác, vừa đảm bảo tính hệ thống của môn học, vừa phát huy được khả năng tự học của sinh viên, phù hợp với thời lượng dành cho môn học ở mỗi trường.

Cuốn bài tập này được chia thành các chương theo trình tự tương tự như các chương trong các sách lý thuyết. Mỗi chương gồm phần tóm tắt lý thuyết và phần bài tập. Những nội dung lý thuyết cơ bản nhất, quan trọng nhất, được tóm tắt ngắn gọn, dễ hiểu ở phần đầu mỗi chương. Các bài tập vận dụng (có lời giải) được đặt ở cuối mỗi chương. Ngoài ra, còn có các bài tập tự giải (chỉ có đáp số) để sinh viên có thể tự kiểm tra kiến thức của mình.

Tác giả hy vọng cuốn "**Bài tập Hoá học đại cương**" này sẽ là tài liệu bổ ích cho sinh viên, cán bộ giảng dạy và những người yêu thích nghiên cứu môn Hoá học.

Cuốn sách có thể còn những thiếu sót, rất mong nhận được ý kiến đóng góp của bạn đọc để sách ngày càng hoàn thiện hơn. Mọi ý kiến đóng góp xin gửi về Nhà xuất bản Giáo dục, Công ty CP Sách Đại học Dạy nghề, 25 Hà Nội, Hà Nội.

Xin chân thành cảm ơn.

PGS. TS. Nhà giáo ưu tú
LÊ MẬU QUYÊN

Chương 1

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Thành phần cấu tạo nguyên tử

Ba loại hạt cấu tạo nên nguyên tử là proton, nơtron và electron (trừ nguyên tử hiđro nhẹ ${}^1_1\text{H}$ không chứa nơtron). Đặc tính cơ bản của chúng được ghi trong bảng 1.1.

Bảng 1.1. Khối lượng và điện tích của proton, nơtron và electron

| Tên | Ký hiệu | Khối lượng nghỉ | | Điện tích, C |
|----------|---------|------------------------|-----------------------|--------------------------|
| | | kg | u | |
| Electron | e | $9,109 \cdot 10^{-31}$ | $5,486 \cdot 10^{-4}$ | $- 1,602 \cdot 10^{-19}$ |
| Proton | p | $1,673 \cdot 10^{-27}$ | 1,0073 | $+ 1,602 \cdot 10^{-19}$ |
| Nơtron | n | $1,675 \cdot 10^{-27}$ | 1,0087 | 0 |

Trong nguyên tử số proton bằng số electron. Trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hoá học, số thứ tự Z của nguyên tố đúng bằng số proton trong nguyên tử của nguyên tố đó. Nếu gọi Z là số proton và N là số nơtron của nguyên tử, thì tổng số $Z + N$ là số khối A của hạt nhân nguyên tử đó:

$$A = Z + N$$

Z cũng thường được gọi là số đơn vị điện tích hạt nhân nguyên tử.

Nguyên tử khối

Nguyên tử khối của nguyên tử là khối lượng của nguyên tử đó nặng gấp bao nhiêu lần đơn vị khối lượng nguyên tử.

Đơn vị khối lượng nguyên tử là amu (atomic mass unit), thường viết tắt là u

$$1\text{amu} = \frac{\text{khối lượng của một nguyên tử } {}^{12}\text{C}}{12}$$

Nguyên tử khối của các nguyên tố trong bảng tuần hoàn là nguyên tử khối trung bình của tất cả các đồng vị có trong tự nhiên của nguyên tố đó. Ví dụ, nguyên tử khối của oxi là 15,9994 là nguyên tử khối trung bình của ba đồng vị trong tự nhiên của oxi: $^{16}\text{O} = 15,9950$ (99,76% số nguyên tử), $^{17}\text{O} = 16,9992$ (0,04%) và $^{18}\text{O} = 17,9993$ (0,20%):

$$15,9950 \times 0,9976 + 16,9992 \times 0,0004 + 17,9993 \times 0,0020 = 15,9994.$$

Mol

Mol là lượng chất chứa số tiểu phân (nguyên tử, phân tử, ion, electron, proton, nơtron,...) đúng bằng số nguyên tử chứa trong 12g đồng vị cacbon ^{12}C . Trị số này đã được xác định bằng thực nghiệm, nó gần bằng $6,022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$ và được gọi là số Avogadro. Ví dụ, 1mol electron chứa $6,022 \cdot 10^{23}$ electron; 1mol liên kết O–H chứa $6,022 \cdot 10^{23}$ liên kết O–H.

Thuyết lượng tử Planck

Theo Planck, *năng lượng bức xạ do các chất giải phóng hay hấp thụ là không liên tục, mà gián đoạn, nghĩa là thành những phần riêng biệt – những lượng tử.*

Năng lượng E của một lượng tử tỷ lệ với tần số ν (nuy) tuân theo hệ thức Planck:

$$E = h \nu \quad (1.1)$$

h – hằng số Planck, $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$;

ν – tần số bức xạ, s^{-1} ($\nu = \frac{c}{\lambda}$, c – tốc độ ánh sáng trong chân không);

$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$, λ – độ dài sóng, m;

E – năng lượng của lượng tử bức xạ, J.

Hiệu ứng quang điện

Hiệu ứng quang điện là hiện tượng giải phóng ra các electron khỏi bề mặt kim loại dưới tác dụng của bức xạ chiếu vào.

Đối với kim loại xác định, điều kiện để có hiệu ứng quang điện là bức xạ được chiếu vào bề mặt kim loại phải có một tần số tối thiểu ν_0 , gọi là *tần số giới hạn* (tần số ngưỡng).

Nếu bức xạ có tần số $\nu > \nu_0$ thì năng lượng của bức xạ một phần

dùng vào việc giải phóng electron khỏi bề mặt kim loại, một phần truyền động năng cho electron:

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{mv^2}{2} \quad (1.2)$$

$\nu > \nu_0$; $\frac{mv^2}{2}$ – động năng của electron được giải phóng.

Phương trình (1.2) là phương trình Einstein về hiệu ứng quang điện.

Lượng tính sóng – hạt của vật chất

Sự chuyển động của mọi hạt vật chất có khối lượng m và tốc độ v đều liên hệ với một sóng có độ dài λ được xác định bởi hệ thức de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (1.3)$$

p – động lượng của hạt.

Ví dụ, tính độ dài sóng của một hạt bụi khối lượng 0,010mg chuyển động với tốc độ 1,0 mm.s⁻¹ và độ dài sóng của một electron khối lượng 9,1.10⁻³¹kg chuyển động với tốc độ 1,0.10⁶m.s⁻¹.

Giải:

Hạt bụi:
$$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{1,0 \cdot 10^{-8} \times 1,0 \cdot 10^{-3}} = 6,6 \cdot 10^{-23} \text{ m}$$

Đơn vị:
$$\frac{h}{mv} = \frac{\text{J.s}}{\text{kg.m.s}^{-1}} = \frac{\text{N.m.s}}{\text{kg.m.s}^{-1}} = \frac{\text{kg.m.s}^{-2} \cdot \text{m.s}}{\text{kg.m.s}^{-1}} = \text{m}$$

Electron:
$$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31} \times 1,0 \cdot 10^6} = 7,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Độ dài sóng của hạt bụi quá nhỏ, chỉ thể hiện khi tương tác với mạng nhiễu xạ có khe hở khoảng 6,6.10⁻²³m. Khoảng cách như thế nhỏ hơn nhiều so với kích thước nguyên tử (cỡ 10⁻¹⁰m), nên khi tương tác với đối tượng thực, tính chất sóng của hạt bụi không thể hiện. Trong khi đó bước sóng của electron lớn hơn nhiều (7,3.10⁻¹⁰m). Sự nhiễu xạ của sóng như vậy có thể quan sát được khi các electron tương tác với các nguyên tử trong tinh thể.

Nguyên lý bất định Heisenberg

Theo Heisenberg, *không thể xác định đồng thời chính xác cả vị trí và động lượng của vi hạt.*

Chẳng hạn, một hạt chuyển động theo phương x với độ bất định về toạ độ là Δx và độ bất định về động lượng là Δp_x thì hệ thức bất định có dạng:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h \quad (1.4)$$

hoặc
$$\Delta x \cdot \Delta v_x \geq \frac{h}{m}$$

Cũng gặp hệ thức:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar$$

\hbar – hằng số Planck rút gọn, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Từ hệ thức bất định ta thấy tích của các độ bất định càng lớn khi khối lượng m của hạt càng bé. Chẳng hạn, đối với electron $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{kg}$:

$$\Delta x \cdot \Delta v_x = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31}} = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Giả thiết bán kính của nguyên tử hydro được biết với độ chính xác 1,0%, nghĩa là $\frac{\Delta r}{r} = 0,010$, từ đó $\Delta r = 0,010 \times 0,053 = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{nm} = 5,3 \cdot 10^{-13} \text{m}$. Vậy độ bất định về tốc độ là:

$$\Delta v = \frac{7,3 \cdot 10^{-4}}{5,3 \cdot 10^{-13}} = 1,4 \cdot 10^{+9} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

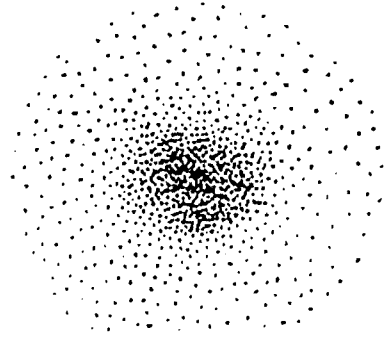
Kết quả này là vô lý, vì độ bất định về tốc độ tìm được lớn hơn tốc độ ánh sáng. Từ ví dụ này ta thấy tầm quan trọng của nguyên lý bất định ở quy mô nguyên tử. Chẳng hạn, không thể biết chính xác quỹ đạo chuyển động của electron trong nguyên tử. Ngược lại, đối với vật có khối lượng lớn thì tích số $\Delta x \cdot \Delta v_x$ nhỏ, thực tế không cần tính đến nguyên lý này.

Hàm sóng

Theo cơ học lượng tử trạng thái của electron trong nguyên tử ở điểm M và thời điểm t được đặc trưng bằng hàm $\psi(x, y, z, t)$ gọi là hàm

sóng. Hàm $\psi(x,y,z)$ có thể có giá trị dương, âm hay hàm phức. Nhưng $|\psi|^2$ hay đúng hơn $\psi\psi^*$ (nếu là hàm phức⁽¹⁾) luôn luôn dương và có ý nghĩa vật lý như sau. *Xác suất phát hiện electron trong yếu tố thể tích dv nào đó được xác định bằng $|\psi|^2 dv$. Như vậy, $|\psi|^2$ biểu thị mật độ xác suất có mặt electron ở một vị trí nào đó.* Nếu thay $dv = 4\pi r^2 dr$, thì dv là thể tích của lớp cầu mỏng nằm giữa các hình cầu có bán kính r và $r + dr$. Khi đó $\psi^2 4\pi r^2 dr$ là xác suất có mặt electron trong thể tích lớp cầu đó. Nói cách khác, xác suất phát hiện electron trong lớp cầu giữa r và $r + dr$ tỷ lệ với $\psi^2 4\pi r^2$ (xác suất theo bán kính).

Miền không gian gần hạt nhân nguyên tử, trong đó xác suất có mặt electron khoảng 90% gọi là mây electron. Ví dụ, mây electron của nguyên tử hydro ở trạng thái cơ bản là hình cầu, bán kính 0,053nm (hình 1.1).



Hình 1.1. Mây electron của nguyên tử hydro

Phương trình Schrödinger

Schrödinger là người đầu tiên đưa ra phương trình mô tả được trạng thái của các vi hạt, chẳng hạn của electron trong nguyên tử.

Đối với vi hạt (electron chẳng hạn) khối lượng m , chuyển động trong trường thế năng V , phương trình Schrödinger cho trạng thái dừng (trạng thái của vi hạt không phụ thuộc vào thời gian) có dạng:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \psi = E\psi \quad (1.5)$$

\hbar – hằng số Planck rút gọn;

E – năng lượng toàn phần của electron;

Δ – toán tử Laplace, $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

⁽¹⁾ Hàm thực $\psi = f + ig$, hàm phức $\psi^* = f - ig$ với $i = \sqrt{-1} \Rightarrow i^2 = -1$. Giải phương trình Schrödinger có thể được hàm phức, nên $\psi\psi^*$ có thể âm vì $(f - ig)^2 = f^2 - 2fig + i^2g^2 = f^2 - 2fig - g^2$ (vì $i^2 = -1$). Giá trị này có thể âm, mà xác suất phát hiện electron phải dương. Nếu: $\psi\psi^* = (f + ig)(f - ig) = f^2 - igf + igf - i^2g^2 = f^2 - i^2g^2 = f^2 + g^2 > 0$.

Phương trình Schrödinger thường được viết gọn hơn:

$$H\psi = E\psi \quad (1.6)$$

H – toán tử Hamilton, $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V$

Giải phương trình Schrödinger sẽ tìm được hàm ψ và năng lượng E của electron. Tuy nhiên việc giải chính xác phương trình này chỉ thực hiện được đối với nguyên tử hydro và ion dạng hydro (nguyên tử và ion có 1 electron, như He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , ...). Đối với nguyên tử nhiều electron, người ta phải dùng phương pháp gần đúng.

Kết quả giải phương trình Schrödinger cho nguyên tử hydro và ion dạng hydro

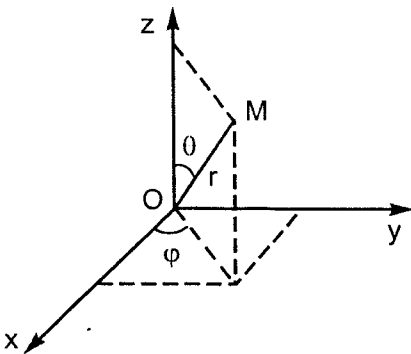
Gọi m là khối lượng của electron, e là điện tích của electron, Ze là điện tích của hạt nhân, r là khoảng cách từ electron đến hạt nhân. Coi hạt nhân đứng yên và là gốc tọa độ. Thế năng của electron là:

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

ϵ_0 – hằng số điện môi của chân không, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

Từ đó phương trình Schrödinger có dạng:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = E\psi \quad (1.7)$$



Hình 1.2. Quan hệ giữa tọa độ Descartes và tọa độ cầu

Để giải phương trình này, người ta dùng tọa độ cầu thay cho tọa độ Descartes, nghĩa là chuyển $\psi(x, y, z)$ thành $\psi(r, \theta, \varphi)$ như hình 1.2.

$$x = r \sin\theta \cos\varphi$$

$$y = r \sin\theta \sin\varphi$$

$$z = r \cos\theta$$

Việc giải phương trình này được thực hiện bằng cách đặt hàm ψ dưới dạng tích của hai hàm sau:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

$R(r)$ – hàm xuyên tâm; $Y(\theta, \varphi)$ – hàm góc

Kết quả giải phương trình trên cho thấy, hàm ψ phụ thuộc vào ba

số lượng tử, đó là số lượng tử chính n , số lượng tử phụ ℓ và số lượng tử từ m_ℓ . Do đó hàm ψ thường được viết $\psi_{n\ell m_\ell}$. Mỗi bộ ba giá trị của n , ℓ và m_ℓ ứng với một hàm ψ gọi là một *orbitan nguyên tử*.

Trong hàm ψ thì hàm $R(r)$ chỉ phụ thuộc vào hai số lượng tử n và ℓ , còn hàm góc $Y(\theta, \varphi)$ phụ thuộc vào ℓ và m_ℓ (xem bảng 1.2).

Nguyên tử nhiều electron

Trong nguyên tử nhiều electron, ngoài tương tác giữa electron và hạt nhân, còn tương tác giữa các electron với nhau. Ví dụ, nguyên tử heli có hai electron, coi hạt nhân đứng yên, r_1 và r_2 lần lượt là khoảng cách của electron thứ nhất và thứ hai với hạt nhân, r_{12} là khoảng cách giữa hai electron với nhau. Thế năng của hệ là:

$$V = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Trường hợp này toán tử Hamilton có dạng:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right)$$

Δ_1 và Δ_2 – các toán tử Laplace của electron thứ nhất và thứ hai.

Số hạng $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$ biểu thị lực đẩy giữa hai electron.

Phương pháp gần đúng áp dụng cho nguyên tử nhiều electron là mô hình xuyên tâm. Với mô hình này, người ta coi mỗi electron trong nguyên tử chuyển động độc lập với các electron khác trong một trường trung bình có đối xứng cầu (trường xuyên tâm) tạo bởi hạt nhân và các electron còn lại. Như vậy bài toán N electron trở thành bài toán một electron, giống như trường hợp của nguyên tử hydro. Kết quả là trạng thái của mỗi electron trong nguyên tử nhiều electron cũng được đặc trưng bằng một hàm sóng ψ . Mỗi hàm ψ cũng phụ thuộc vào ba giá trị của ba số lượng tử n , ℓ và m_ℓ , gọi là một orbitan nguyên tử.

Số lượng tử thứ tư

Các số liệu thực nghiệm và tính toán lý thuyết cho thấy rằng, để mô tả trạng thái của một electron trong nguyên tử là không đầy đủ,

nếu chỉ dùng ba số lượng tử n , ℓ và m_ℓ , mà phải thêm vào một số lượng tử nữa, đó là số lượng tử từ spin m_s .

Giá trị và ý nghĩa của bốn số lượng tử

Số lượng tử chính n . Vỏ nguyên tử chứa các lớp electron. Mỗi lớp electron được đặc trưng bằng một giá trị của số lượng tử chính n . Số lượng tử chính n là những số nguyên, dương, từ 1 trở lên:

| | | | | | | | | |
|----------------------|---|---|---|---|---|---|---|------|
| n | : | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7... |
| Ký hiệu lớp electron | : | K | L | M | N | O | P | Q... |

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

Số lượng tử chính n còn cho biết:

- Đối với nguyên tử hydro và ion dạng hydro, n cho biết mức năng lượng E của electron trong nguyên tử hay ion và được tính bằng công thức:

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

m và e – khối lượng (kg) và điện tích (C) của electron;

Z – số proton trong hạt nhân;

ϵ_0 – hằng số điện môi của chân không.

$$E_n = -2,18 \cdot 10^{-18} \frac{Z^2}{n^2} \text{ (J)} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)} \quad (1.8)$$

(1 eV = 1,602 · 10⁻¹⁹ J)

Ở trạng thái cơ bản, electron độc nhất của nguyên tử hydro hay ion dạng hydro ở mức năng lượng thấp nhất ứng với $n = 1$ (lớp K). Nếu cung cấp năng lượng cho nó thì electron có thể chuyển ra mức năng lượng cao hơn ($n > 1$). Khi đó nguyên tử hay ion ở trạng thái kích thích. Trạng thái kích thích không bền, electron có xu hướng trở về trạng thái có năng lượng thấp hơn và giải phóng năng lượng theo hệ thức Planck:

$$\Delta E = E_{n'} - E_n = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \text{ với } n' > n$$

Theo công thức (1.8) ta có:

$$\Delta E = 13,6 \left(\frac{Z^2}{n^2} - \frac{Z^2}{n'^2} \right) \text{ (eV)} \quad (1.9)$$

- Đối với nguyên tử nhiều electron, ngoài sự tương tác giữa

electron và hạt nhân, còn sự tương tác giữa các electron với nhau, nên năng lượng của electron phụ thuộc vào hai số lượng tử n và ℓ . Do đó trong trường hợp này n chỉ cho biết mức năng lượng trung bình của các electron trong cùng một lớp.

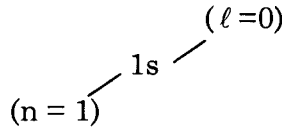
Số lượng tử phụ ℓ . Mỗi lớp electron từ $n = 2$ trở lên lại chia ra một số phân lớp. Mỗi giá trị của ℓ ứng với một phân lớp. Số phân lớp của mỗi lớp đúng bằng giá trị của n chỉ lớp đó. Ví dụ, lớp $n = 1$ có một phân lớp, lớp $n = 2$ có hai phân lớp, lớp $n = 3$ có ba phân lớp.

Giá trị của số lượng tử phụ ℓ là những số nguyên dương từ 0 đến $n - 1$:

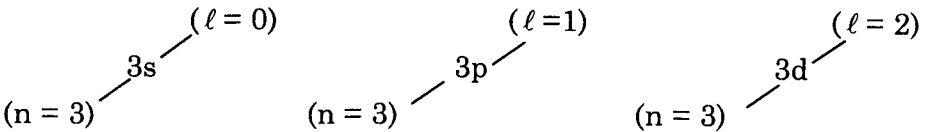
| | | | | | | | |
|---------------------------|---|---|---|---|---|------|-------|
| ℓ | : | 0 | 1 | 2 | 3 | 4... | (n-1) |
| Ký hiệu phân lớp electron | : | s | p | d | f | g... | |

Để chỉ phân lớp electron thuộc lớp nào, người ta viết thêm giá trị của n chỉ lớp đó trước ký hiệu phân lớp. Ví dụ:

Lớp K ($n = 1$) có một phân lớp:



Lớp M ($n = 3$) có ba phân lớp:



Số lượng tử phụ còn có ý nghĩa như sau:

- Giá trị của ℓ cho biết phân mức năng lượng của các electron trong lớp electron khảo sát. Trong một lớp electron, năng lượng của các electron tăng theo thứ tự $ns - np - nd - nf...$

- ℓ xác định giá trị momen động lượng obitan \bar{M} của electron:

$$|\bar{M}| = \sqrt{\ell(\ell + 1)} \frac{h}{2\pi}$$

Chính hình dạng của obitan nguyên tử được rút ra từ ý nghĩa vật lý này của số lượng tử phụ ℓ .

Orbitan s có dạng hình cầu. Orbitan p gồm hai quả cầu tiếp xúc nhau ở hạt nhân nguyên tử. Các obitan d và f có dạng phức tạp hơn (xem hình 1.3).

Số lượng tử từ m_l . Momen động lượng obitan của electron là vectơ M , giá trị của nó được xác định bằng trị số của số lượng tử phụ ℓ , còn số lượng tử từ m_l xác định hình chiếu của momen động lượng obitan lên phương Z của từ trường ngoài:

$$M_z = m_l \frac{h}{2\pi}$$

Từ ý nghĩa này của số lượng tử từ m_l mà sự định hướng của các obitan không thể tùy ý, mà phải theo các hướng xác định (hình 1.3).

Ứng với một giá trị của ℓ có $2\ell + 1$ giá trị của m_l . Đó là những số nguyên âm và dương từ $-\ell$ đến $+\ell$, kể cả số 0. Ví dụ:

Khi $\ell = 0$ (orbitan s) chỉ có một giá trị của $m_l = 0$, nghĩa là orbitan s chỉ có một sự định hướng trong không gian xung quanh hạt nhân, nên orbitan s có dạng hình cầu (hình 1.3).

Khi $\ell = 1$ (orbitan p) có ba giá trị của m_l là $-1, 0$ và $+1$. Vậy có ba orbitan p định hướng khác nhau trong không gian xung quanh hạt nhân: một dọc theo trục x (orbitan p_x), một dọc theo trục y (orbitan p_y) và một dọc theo trục z (orbitan p_z) của tọa độ Descartes (hình 1.3).

Khi $\ell = 2$ (orbitan d) có năm giá trị của m_l là $-2, -1, 0, +1$ và $+2$. Vậy có năm orbitan d định hướng khác nhau (hình 1.3) v.v...

Số lượng tử từ spin m_s . Electron có một momen động lượng nội tại \bar{M}_s , còn gọi là momen spin:

$$|\bar{M}_s| = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi}$$

s - số lượng tử spin, $s = \frac{1}{2}$.

Hình chiếu của momen spin lên trục Z có giá trị được tính theo công thức:

$$M_{s(z)} = m_s \frac{h}{2\pi}$$

m_s - số lượng tử từ spin, $m_s = \pm s$, nghĩa là m_s có hai giá trị là $m_s = +\frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$.

Bốn số lượng tử n, ℓ, m_l và m_s hoàn toàn xác định trạng thái của electron trong nguyên tử.

Orbitan nguyên tử

Mỗi hàm sóng $\psi_{n,\ell,m}$ của electron trong nguyên tử là kết quả của lời giải phương trình Schrödinger được gọi là *orbitan nguyên tử* (viết tắt là AO, xuất phát từ các từ Atomic Orbital). Vậy mỗi AO được đặc trưng bằng ba giá trị của ba số lượng tử n , ℓ và m_ℓ .

Người ta cũng thường biểu diễn một AO bằng một ô vuông và được gọi là ô lượng tử. Ví dụ:

$$n = 1 \Rightarrow \ell = 0 \Rightarrow m = 0 \text{ ứng với AO } 1s \text{ } \boxed{}$$

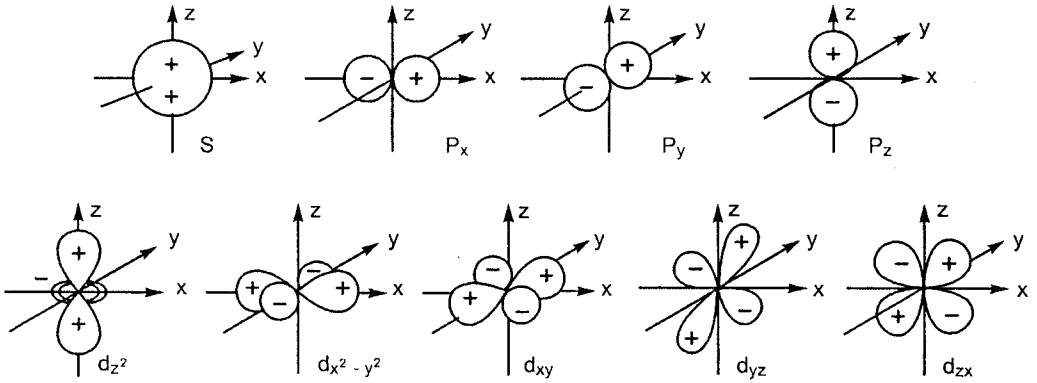
$$n = 2 \Rightarrow \begin{cases} \ell = 0 \Rightarrow m = 0 \text{ ứng với AO } 2s \text{ } \boxed{} \\ \ell = 1 \Rightarrow m = -1, 0, +1: \text{ Ba bộ ba các giá trị } n, \ell \text{ và } m_\ell \text{ ứng} \\ \text{với ba AO } 2p, \text{ đó là } 2p_x, 2p_y \text{ và } 2p_z: \boxed{} \boxed{} \boxed{}. \text{ Ba AO } 2p \text{ cùng năng lượng,} \\ \text{nên được viết ba ô lượng tử liên nhau.} \end{cases}$$

$$n = 3 \Rightarrow \begin{cases} \ell = 0 \Rightarrow m = 0, \text{ ứng với AO } 3s \text{ } \boxed{} \\ \ell = 1 \Rightarrow m = -1, 0, +1, \text{ ứng với ba AO } 3p_x, 3p_y \text{ và } 3p_z: \boxed{} \boxed{} \boxed{} \\ \ell = 2 \Rightarrow m = -2, -1, 0, +1, +2, \text{ ứng với năm AO } 3d_{xy}, 3d_{yz}, \\ 3d_{zx}, 3d_{z^2} \text{ và } 3d_{x^2-y^2}: \boxed{} \boxed{} \boxed{} \boxed{} \boxed{}. \text{ Năm AO } 3d \text{ cùng năng lượng, nên được} \\ \text{viết năm ô lượng tử liên nhau v.v...} \end{cases}$$

Bảng 1.2. Một số hàm sóng của nguyên tử hydro và ion dạng hydro

| n | ℓ | m_ℓ | Ψ_{n,ℓ,m_ℓ} | AO | $R(r)$ | $Y(\theta, \varphi)$ |
|-----|--------|----------|------------------------|--------|--|---|
| 1 | 0 | 0 | Ψ_{100} | 1s | $2 \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-zr/a_0}$ | $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ |
| 2 | 0 | 0 | Ψ_{200} | 2s | $\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \left(1 - \frac{zr}{2a_0} \right) \cdot e^{-zr/a_0}$ | $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ |
| 2 | 1 | ± 1 | $\Psi_{21\pm 1}$ | $2p_x$ | $\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{5/2} \cdot r \cdot e^{-zr/2a_0}$ | $\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \varphi$ |
| 2 | 1 | ± 1 | $\Psi_{21\pm 1}$ | $2p_y$ | $\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{5/2} \cdot r \cdot e^{-zr/2a_0}$ | $\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \sin \varphi$ |
| 2 | 1 | 0 | Ψ_{210} | $2p_z$ | $\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{5/2} \cdot r \cdot e^{-zr/2a_0}$ | $\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \varphi$ |

Ghi chú: a_0 là bán kính Bohr thứ nhất, $a_0 = 0,053\text{nm}$



Hình 1.3. Hình dạng các AO s, p và d. Dấu + và - trên các AO là dấu của hàm sóng

Quy luật phân bố các electron trong nguyên tử

• Nguyên lý loại trừ Pauli. Trong một nguyên tử không thể tồn tại hai electron có cùng giá trị của bốn số lượng tử n , l , m_l và m_s .

Ví dụ, ở lớp K $n = 1 \Rightarrow l = 0 \Rightarrow m = 0 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2}$ (1 electron)

$$n = 1 \Rightarrow l = 0 \Rightarrow m = 0 \Rightarrow m_s = -\frac{1}{2} \text{ (1 electron)}$$

Vậy ở lớp K có tối đa 2 electron khác nhau bởi giá trị của m_s .

Dựa vào nguyên lý Pauli, ta có thể tính được số electron tối đa trên một AO, trong một phân lớp và một lớp electron. Ví dụ:

Lớp K ứng với $n = 1$, $l = 0$ và $m = 0$ là AO 1s có tối đa hai electron với các giá trị m_s khác dấu. Hai electron trên một AO thường được biểu diễn bằng hai mũi tên ngược chiều nhau trong một ô lượng tử: $\boxed{\uparrow\downarrow}$. Hai electron như thế gọi là đã *ghép đôi*.

Xét lớp L với $n = 2 \Rightarrow \begin{cases} l = 0 \Rightarrow m = 0 \text{ (AO 2s)} \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2} \text{ và } m_s = -\frac{1}{2}: \boxed{\uparrow\downarrow} \\ l = 1 \Rightarrow m = -1, 0, +1 \text{ ứng với ba AO } 2p_x, 2p_y \text{ và } 2p_z. \end{cases}$

Mỗi AO có 2 electron ghép đôi: $\boxed{\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow}$

Vậy ở lớp L có tối đa bốn AO, nghĩa là có tối đa 8 electron.

Bằng cách tương tự, ta tính được số electron tối đa:

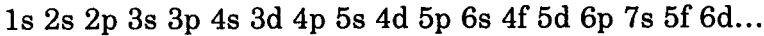
Ở mỗi AO là 2;

Ở mỗi phân lớp: $s = 2$; $p = 6$; $d = 10$; $f = 14$;

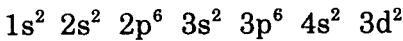
Ở mỗi lớp là $2n^2$.

• *Quy tắc Kleskopxki. Sự điền các electron vào các phân lớp trong một nguyên tử ở trạng thái cơ bản theo thứ tự tổng số $n + l$ tăng dần. Khi hai phân lớp có cùng giá trị của $n + l$ thì electron điền trước tiên vào phân lớp có giá trị n nhỏ hơn.*

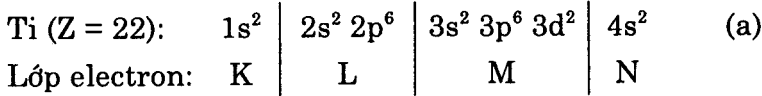
Thứ tự điền các electron vào các phân lớp trong nguyên tử ở trạng thái cơ bản như sau:



Ví dụ, nguyên tử titan ($Z = 22$) có 22 electron. Thứ tự điền các electron vào nguyên tử titan như sau:

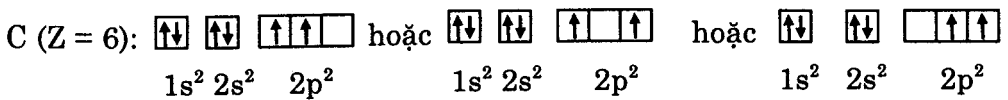


Từ cấu hình này ta có thể tính được số electron ở từng lớp:

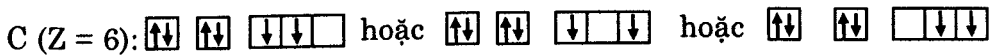


(a) là cấu hình electron của nguyên tử titan dưới dạng chữ.

• *Quy tắc Hund. Khi nguyên tử ở trạng thái cơ bản, nếu có phân lớp chưa đủ số electron tối đa, thì các electron có xu hướng phân bố đều vào các AO (các ô lượng tử) của phân lớp đó sao cho có số electron độc thân với các giá trị số lượng tử từ spin m_s cùng dấu là lớn nhất. Ví dụ, cấu hình electron của nguyên tử cacbon ($Z = 6$) được viết theo quy tắc Hund như sau:*



Khi không có trường ngoài thì hai giá trị của m_s là $+\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$ là đồng khả năng, nên có thể viết:



Một electron chiếm một AO (một ô lượng tử) gọi là *electron độc thân*. Ba AO 2p cùng năng lượng, nên hai electron có thể chiếm bất kỳ AO nào trong số đó.

Cấu hình electron nguyên tử được viết như trên được gọi là cấu hình electron dưới dạng ô lượng tử.

Hiệu ứng chắn

Trong nguyên tử nhiều electron, mỗi electron ngoài việc chịu tác dụng của trường hạt nhân, còn chịu lực đẩy của các electron khác, nghĩa là mỗi electron chịu tác dụng của hạt nhân không phải là Z nữa, mà giảm đi một đại lượng σ nào đấy; σ gọi là *hiệu ứng chắn*. Hiệu số:

$$Z - \sigma = Z^*$$

được gọi là *số đơn vị điện tích hạt nhân hiệu dụng* (cũng gọi là điện tích hiệu dụng) đối với electron xét.

Slater đã đề xuất những quy tắc bán kinh nghiệm để tính hằng số chắn σ .

Quy tắc Slater

Slater chia các AO trong nguyên tử thành các nhóm theo trật tự sau: (1s); (2s, 2p); (3s, 3p); (3d); (4s, 4p); (4d); (4f); (5s, 5p); (5d);...

• Đối với một electron ở 1s bị electron 1s khác chắn với $\sigma_i = 0,30$; Ví dụ, trong nguyên tử heli ($1s^2$) thì $Z^* = 2 - 0,30 = 1,70$.

• Một electron ở ns hoặc np bị một electron ở lớp n' chắn như sau:

$$\sigma_i = 1 \text{ nếu } n' < n - 1$$

$$\sigma_i = 0,85 \text{ nếu } n' = n - 1$$

$$\sigma_i = 0,35 \text{ nếu } n' = n$$

$$\sigma_i = 0 \text{ nếu } n' > n$$

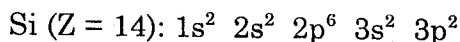
• Một electron ở nd hoặc nf bị một electron khác chắn như sau:

$$\sigma_i = 0,35 \text{ nếu electron chắn ở cùng nhóm.}$$

$$\sigma_i = 1 \text{ nếu electron chắn ở các nhóm bên trong.}$$

$$\sigma_i = 0 \text{ nếu electron chắn ở các nhóm bên ngoài.}$$

Ví dụ, tính hằng số chắn của các electron khác nhau và số đơn vị điện tích hạt nhân hiệu dụng tương ứng của nguyên tử silic:



+ Một electron 1s bị electron 1s khác chắn: $\sigma_{1s} = 1 \times 0,30 = 0,30$.

$$\text{Từ đó} \quad Z_{1s}^* = 14 - 0,30 = 13,7$$

+ Một electron 2s hoặc 2p bị chắn bởi 2 electron 1s và 7 electron 2s và 2p:

$$\sigma_{2s} = \sigma_{2p} = (2 \times 0,85) + (7 \times 0,35) = 4,15$$

$$Z_{2s}^* = Z_{2p}^* = 14 - 4,15 = 9,85$$

+ Một electron 3s hoặc 3p bị chắn bởi 2 electron 1s, 8 electron 2s + 2p và 3 electron 3s + 3p:

$$\sigma_{3s} = \sigma_{3p} = (2 \times 1) + (8 \times 0,85) + (3 \times 0,35) = 9,85$$

$$Z_{3s}^* = Z_{3p}^* = 14 - 9,85 = 4,15$$

Năng lượng obitan

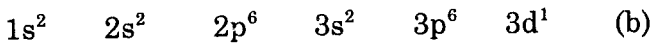
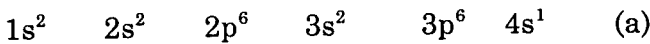
Slater đã gán cho mỗi AO một năng lượng, gọi là *năng lượng obitan* E_{AO} , được tính bằng công thức:

$$E_{AO} = -13,6 \left(\frac{Z^*}{n^*} \right)^2 \quad (\text{eV}) \quad (1.10)$$

n^* – số lượng tử chính biểu kiến, được tính theo n :

| | | | | | | |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| n : | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| n^* : | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 3,7 | 4,0 | 4,2 |

Ví dụ, so sánh năng lượng AO của hai cấu hình electron nguyên tử dưới đây ($Z = 19$):



Để so sánh chỉ cần tính năng lượng các AO 4s và 3d vì hai cấu hình có các lớp electron bên trong giống nhau.

Cấu hình (a): một electron 4s bị chắn bởi hai electron 1s, tám electron 2s + 2p và tám electron 3s + 3p:

$$\sigma_{4s} = (2 \times 1) + (8 \times 1) + (8 \times 0,85) = 16,8$$

$$Z_{4s}^* = 19 - 16,8 = 2,2$$

$$E_{4s} = -13,6 \left(\frac{2,2}{3,7} \right)^2 = -4,81 \text{eV}$$

Cấu hình (b): một electron 3d bị chắn bởi những electron bên trong như trên, nhưng với hệ số chắn khác:

$$\sigma_{3d} = (2 \times 1) + (8 \times 1) + (8 \times 1) = 18$$

$$Z_{3d}^* = 19 - 18 = 1$$

$$E_{3d} = -13,6 \left(\frac{1}{3} \right)^2 = -1,51 \text{eV}$$

Vậy $E_{4s} < E_{3d}$, có nghĩa là ở trạng thái cơ bản nguyên tử $Z = 19$ (kali) có cấu hình electron (a), phù hợp với quy tắc Kleskopxki.

BÀI TẬP

1.1. Liên kết Cl-Cl trong phân tử Cl_2 bị phá dưới tác dụng của photon với $\lambda \leq 495\text{nm}$. Tính năng lượng phân ly liên kết (tính ra $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Giải:

$$E = h \frac{c}{\lambda} N_A = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8 \times 6,022 \cdot 10^{23}}{495 \cdot 10^{-9}} = 242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

1.2. Khi chiếu tia bức xạ có độ dài sóng 205nm vào bề mặt tấm bạc kim loại, các electron bị bứt ra với tốc độ ban đầu là $7,5 \cdot 10^5 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Tính năng lượng liên kết của electron ở lớp bề mặt mạng tinh thể bạc.

Giải:

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{mv^2}{2} \Rightarrow h\nu_0 = h \frac{c}{\lambda} - \frac{mv^2}{2}$$
$$h\nu_0 = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{205 \cdot 10^{-9}} - \frac{9,1 \cdot 10^{-31} (7,5 \cdot 10^5)^2}{2} = 7,1 \cdot 10^{-19} \text{J}$$

1.3. Tính độ dài sóng de Bröglie của

a) chiếc xe nặng $1,0 \cdot 10^3 \text{kg}$ chuyển động với tốc độ $1,0 \cdot 10^2 \text{km}\cdot\text{h}^{-1}$;

b) proton khối lượng $1,67 \cdot 10^{-24} \text{g}$ có động năng $E_d = 1,0 \cdot 10^3 \text{eV}$, biết rằng $1 \text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{J}$.

Từ các giá trị tính được, hãy rút ra kết luận.

Giải:

$$\text{a) } \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{1,0 \cdot 10^3 \frac{1,0 \cdot 10^5}{3,6 \cdot 10^3}} = 2,4 \cdot 10^{-38} \text{m}$$

$$\text{b) } E_d = \frac{mv^2}{2} \Rightarrow mv = \sqrt{2mE_d}$$

$$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{(2 \times 1,67 \cdot 10^{-27} \times 1,0 \cdot 10^3 \times 1,6 \cdot 10^{-19})^{1/2}} = 9,1 \cdot 10^{-13} \text{m}$$

Độ dài sóng của chiếc xe quá nhỏ có thể bỏ qua, trong khi đó bước sóng của proton có thể quan sát được khi các proton tương tác với các nguyên tử trong tinh thể.

1.4. Sự chuyển động của một viên bi nặng 1,0g và của một electron khối lượng $9,1 \cdot 10^{-28} \text{g}$ đều có độ bất định về vị trí là 0,10nm. Tính

độ bất định cực tiểu về tốc độ của chúng. Rút ra kết luận từ kết quả thu được.

Giải:

$$\text{Viên bi: } \Delta v_x = \frac{h}{m \cdot \Delta x} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{1,0 \cdot 10^{-3} \times 1,0 \cdot 10^{-10}} = 6,6 \cdot 10^{-21} \text{ m.s}^{-1}$$

$$\text{Electron: } \Delta v_x = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31} \times 1,0 \cdot 10^{-10}} = 7,3 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$$

Độ bất định về tốc độ của viên bi quá nhỏ, có thể bỏ qua, nhưng nó đóng vai trò quan trọng đối với electron.

1.5. Biểu thức AO 1s của nguyên tử hydro như sau:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$$

a_0 – bán kính Bohr thứ nhất

a) Mật độ xác suất có mặt electron ở vị trí nào trong nguyên tử hydro là lớn nhất?

b) Xác suất phát hiện electron ở khoảng cách r nào từ hạt nhân (xác suất theo bán kính) là lớn nhất?

(Đề thi Olympic hoá học sinh viên toàn quốc Việt Nam, năm 2006)

Giải:

a) Mật độ xác suất có mặt electron tỷ lệ với ψ^2 :

$$\psi^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

Vậy ψ^2 lớn nhất khi $r \Rightarrow 0$, nghĩa là ở gần sát hạt nhân.

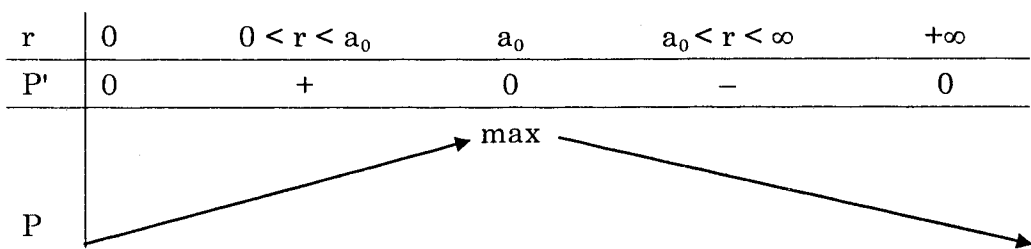
b) Xác suất phát hiện electron ở khoảng cách r tỷ lệ với $\psi^2 4\pi r^2$:

$$P = \psi^2 4\pi r^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} \cdot 4\pi r^2 = \frac{4r^2}{a_0^3} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

Lấy đạo hàm của P theo r để khảo sát sự biến thiên:

$$\frac{dP}{dr} = \frac{8r}{a_0^3} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} - \frac{2}{a_0} \cdot \frac{4r^2}{a_0^3} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} = \frac{8r}{a_0^3} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} - \frac{8r^2}{a_0^4} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

$$\frac{dP}{dr} = \frac{8r}{a_0^4} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} (a_0 - r) = 0 \text{ khi } r = 0, r = a_0 \text{ và } r \Rightarrow \infty.$$



Vậy xác suất phát hiện electron lớn nhất trong nguyên tử hidro ở trạng thái cơ bản cách hạt nhân $r = a_0$.

1.6. Tính năng lượng của electron trong nguyên tử hidro ở trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích khi electron ở lớp M:

a) Nguyên tử hidro ở trạng thái nào bền hơn?

b) Khi nguyên tử bị khử kích thích trở về trạng thái cơ bản thì nó có thể phát ra bức xạ có độ dài sóng là bao nhiêu?

Giải:

$$E_1 = -2,18 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{1^2}{1^2} = -2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$E_3 = -2,18 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{1^2}{3^2} = -2,42 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

a) $E_1 < E_3$, vậy nguyên tử hidro ở trạng thái cơ bản bền hơn.

$$b) E_3 - E_1 = h \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{(2,18 - 0,242) 10^{-18}} = 1,03 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

1.7. Dựa vào nguyên lý loại trừ Pauli chứng minh rằng:

a) Mỗi AO có tối đa 2 electron với các giá trị m_s khác dấu. Minh họa bằng AO $2p_z$.

b) Phân lớp $\ell = 3$ (phân lớp f) có tối đa 14 electron.

c) Lớp electron thứ n có nhiều nhất $2n^2$ electron.

Giải:

$$a) \text{ AO } 2p_z \begin{cases} n = 2 \Rightarrow \ell = 1 \Rightarrow m_\ell = 0 \Rightarrow m_s = +\frac{1}{2} & (1 \text{ electron}). \\ n = 2 \Rightarrow \ell = 1 \Rightarrow m_\ell = 0 \Rightarrow m_s = -\frac{1}{2} & (1 \text{ electron}). \end{cases}$$

Vậy AO $2p_z$ có tối đa 2 electron chỉ khác nhau bởi giá trị m_s .

b) Khi $\ell = 3$ có $(2\ell + 1)$ AO, mỗi AO có tối đa 2 electron, nên số electron nhiều nhất ở phân lớp $\ell = 3$ là $(2 \times 3 + 1) 2 = 14$ electron.

c) Lớp thứ n có n phân lớp:

$$\ell = 0 \text{ có } (2 \times 0 + 1) \text{ AO} = 1 \text{ AO}$$

$$\ell = 1 \text{ có } (2 \times 1 + 1) \text{ AO} = 3 \text{ AO}$$

$$\ell = 2 \text{ có } (2 \times 2 + 1) \text{ AO} = 5 \text{ AO}$$

...

$$\ell = n - 1 \text{ có } [2(n - 1) + 1] \text{ AO} = (2n - 1) \text{ AO}$$

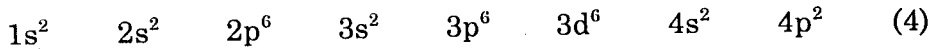
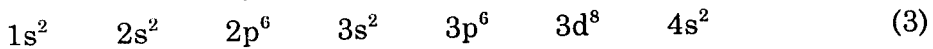
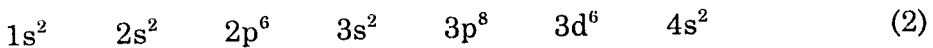
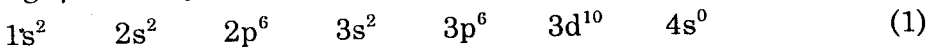
Đây là cấp số cộng với công sai 2. Từ đó số AO ở lớp thứ n là:

$$S_n = \frac{n[1 + (2n - 1)]}{2}$$

Mỗi AO có nhiều nhất 2 electron, vậy số electron tối đa ở lớp n là:

$$N = \frac{n[1 + (2n - 1)]}{2} \times 2 = 2n^2$$

1.8. Trong số các cấu hình electron nguyên tử có số $Z = 28$ được đề nghị dưới đây:



- Cấu hình nào không thể có? Vì sao?
- Cấu hình nào ở trạng thái cơ bản và có mấy electron độc thân?
- Cấu hình nào ở trạng thái kích thích?
- Sắp xếp các cấu hình theo thứ tự năng lượng tăng dần.

Giải:

- Cấu hình (2) không thể có, vì theo nguyên lý Pauli phân lớp p chỉ có tối đa 6 electron.
- Cấu hình (3) ở trạng thái cơ bản và có 2 electron độc thân ở $3d^8$:



- Các cấu hình (1) và (4) ở trạng thái kích thích.
- Thứ tự năng lượng tăng dần: (3) - (1) - (4)

1.9. Trong số tổ hợp các số lượng tử sau, những tổ hợp nào không thể có trong nguyên tử? Giải thích:

- $n = 3, \ell = 1, m_\ell = 1$; b) $n = 4, \ell = 2, m_\ell = 3$;
- $n = 2, \ell = 2, m_\ell = 0$; d) $n = 3, \ell = 1, m_\ell = -1$.

Giải:

Không thể có là:

b) Vì giá trị của m_l phải là $-\ell \leq m_l \leq +\ell$

c) Vì giá trị lớn nhất của ℓ chỉ là $\ell = n - 1$.

1.10. Những phân lớp electron nào dưới đây không thể có trong nguyên tử?

a) 2p; b) 2d; c) 3f; d) 4s.

Giải:

Các phân lớp không thể có là:

b) 2d, vì ở lớp $n = 2$ chỉ có hai phân lớp 2s và 2p.

c) 3f, vì ở lớp $n = 3$ chỉ có ba phân lớp 3s, 3p và 3d.

1.11. Lý thuyết lượng tử dự đoán sự tồn tại những AO ng ứng với số lượng tử phụ $\ell = 4$:

a) Hỏi số electron tối đa của phân lớp ng là bao nhiêu?

b) Dựa vào quy tắc Kleskopxki, hãy dự đoán xem sau phân mức năng lượng nào thì đến phân mức ng đầu tiên?

c) Nguyên tử có electron đầu tiên ở phân lớp ng là nguyên tử của nguyên tố có số thứ tự Z bằng bao nhiêu?

Giải:

a) Phân lớp ng ứng với giá trị $\ell = 4$ sẽ có $(2 \times 4 + 1) = 9$ AO. Vậy số electron tối đa ở phân lớp ng là $9 \times 2 = 18$ electron.

b) Phân mức năng lượng ng đầu tiên xuất hiện trong cấu hình electron nguyên tử là 5g, vì ở lớp thứ 5 ($n = 5$) có 5 phân lớp: $\ell = 0$ (5s), $\ell = 1$ (5p), $\ell = 2$ (5d), $\ell = 3$ (5f) và $\ell = 4$ (5g).

Theo quy tắc Kleskopxki phân lớp 5g có tổng số $n + \ell = 5 + 4 = 9$.

Vậy 5g nằm sát sau phân lớp 8s.

c) $(Rn) 7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6 8s^2 5g^1$ có $Z = 121$.

1.12. Trong số các cấu hình electron nguyên tử được đề nghị dưới đây, cấu hình nào ở trạng thái cơ bản, cấu hình nào ở trạng thái kích thích, cấu hình nào không thể có, vì sao? Các AO được viết theo thứ tự 1s 2s 2p 3s:

a) $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$

b) $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \square$

c) $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \square \uparrow$

d) $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$

e) $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \square \square$

g) $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \square \square \uparrow$

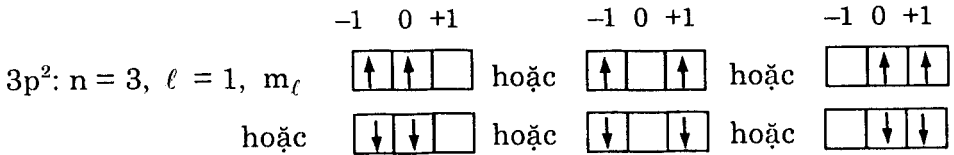
Giải:

d) Cơ bản; a, b, c và g) Kích thích

e) Không thể có, vì trái với nguyên lý Pauli: 2 electron cùng có giá trị m_s trên một AO.

1.13. Một nguyên tử ở trạng thái cơ bản có phân lớp electron ngoài cùng là $3p^2$. Hỏi hai electron này có thể ứng với những giá trị nào của bốn số lượng tử?

Giải:



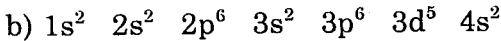
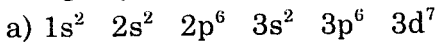
1.14. Mỗi AO được đặc trưng bằng những số lượng tử nào? Minh họa bằng AO $2p_z$.

Giải:

Mỗi AO được đặc trưng bằng ba số lượng tử n , ℓ và m_ℓ .

AO $2p_z$ ứng với $n = 2$, $\ell = 1$, $m_\ell = 0$.

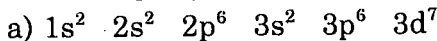
1.15. Sử dụng công thức tính năng lượng AO của Slater, hãy so sánh năng lượng của hai cấu hình electron nguyên tử sau ($Z = 25$):



Từ đó rút ra cấu hình nào ở trạng thái cơ bản?

Giải:

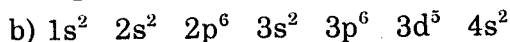
Hai cấu hình chỉ khác nhau về số electron ở $3d$ và $4s$, nên chỉ cần tính năng lượng của các AO đó.



$$\sigma_{3d} = 18 + 6 \times 0,35 = 20,1 \Rightarrow Z^* = 25 - 20,1 = 4,9$$

$$E_{3d} = -13,6 \left(\frac{4,9}{3} \right)^2 = -36,28 \text{ eV}$$

Năng lượng của 7 electron $3d$: $7E_{3d} = -36,28 \times 7 = -254 \text{ eV}$



$$\sigma_{4s} = 10 + (13 \times 0,85) + (0,35) = 21,4 \Rightarrow Z_{4s}^* = 25 - 21,4 = 3,6$$

$$E_{4s} = -13,6 \left(\frac{3,6}{3,7} \right)^2 = -12,87 \text{ eV}$$

$$\sigma_{3d} = 18 + (4 \times 0,35) = 19,4 \Rightarrow Z_{3d}^* = 25 - 19,4 = 5,6$$

$$E_{3d} = -13,6 \left(\frac{5,6}{3} \right)^2 = -47,39 \text{ eV}$$

Năng lượng của 2 electron 4s và 5 electron 3d là:

$$2E_{4s} + 5E_{3d} = (-12,87 \times 2) + (-47,39 \times 5) = -263 \text{ eV}$$

Vậy cấu hình b) có năng lượng thấp hơn cấu hình a) và là cấu hình electron của nguyên tử có số $Z = 25$ ở trạng thái cơ bản.

1.16. Sử dụng công thức tính năng lượng AO của Slater, hãy so sánh năng lượng của ion Fe^{2+} ($Z = 26$) với các cấu hình electron sau:

a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

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

Từ kết quả thu được hãy cho biết khi nguyên tử Fe bị ion hoá thành Fe^{2+} sẽ có cấu hình electron nào?

Giải:

$$\sigma_{3d} = 18 + 5 \times 0,35 = 19,75 \Rightarrow Z_{3d}^* = 26 - 19,75 = 6,25$$

$$E_{3d} = -13,6 \left(\frac{6,25}{3} \right)^2 = -59,03 \text{ eV}$$

Năng lượng của 6 electron 3d:

$$6E_{3d} = -59,03 \times 6 = -354 \text{ eV}$$

b) $\sigma_{4s} = 10 + (12 \times 0,85) + 0,35 = 20,55 \Rightarrow Z_{4s}^* = 26 - 20,55 = 5,45$

$$E_{4s} = -13,6 \left(\frac{5,45}{3,7} \right)^2 = -29,51 \text{ eV}$$

$$\sigma_{3d} = 18 + 3 \times 0,35 = 19,05 \Rightarrow Z_{3d}^* = 26 - 19,05 = 6,95$$

$$E_{3d} = -13,6 \left(\frac{6,95}{3} \right)^2 = -72,99 \text{ eV}$$

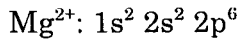
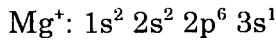
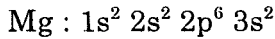
Năng lượng của 4 electron 3d và 2 electron 4s:

$$2E_{4s} + 4E_{3d} = (-29,51 \times 2) + (-72,99 \times 4) = -351 \text{ eV}$$

Cấu hình a) có năng lượng thấp hơn, nghĩa là khi nguyên tử Fe bị ion hoá thành Fe^{2+} thì hai electron 4s sẽ tách ra khỏi nguyên tử.

1.17. Dựa vào công thức tính năng lượng obitan của Slater, hãy tính năng lượng ion hoá thứ nhất và thứ hai của nguyên tử Mg ($Z = 12$).

Giải:



$$I_1 = 1E_{3s}(\text{Mg}^+) - 2E_{3s}(\text{Mg})$$

$$\sigma_{3s}(\text{Mg}^+) = 2 + 8 \times 0,85 = 8,80 \Rightarrow Z_{3s}^* = 12 - 8,80 = 3,2$$

$$E_{3s} = -13,6 \left(\frac{3,2}{3} \right)^2 = -15,5 \text{ eV}$$

$$\sigma_{3s}(\text{Mg}) = 2 + 8 \times 0,85 + 0,35 = 9,15 \Rightarrow Z_{3s}^* = 12 - 9,15 = 2,85$$

$$E_{3s} = -13,6 \left(\frac{2,85}{3} \right)^2 = -12,3 \text{ eV}$$

$$I_1 = -15,5 + 12,3 \times 2 = 9,1 \text{ eV}$$

$$I_2 = E(\text{Mg}^{2+}) - E(\text{Mg}^+) = 0 - 1E_{3s}(\text{Mg}^+) = 15,5 \text{ eV}$$

Trong trường hợp này ta không tính năng lượng của các electron ở vỏ khí hiếm Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$), nên $I_2 = -E_{3s}(\text{Mg}^+)$.

$$I_1 + I_2(\text{Mg}) = 9,1 + 15,5 = E_{3s}(\text{Mg}^{2+}) - 2E_{3s}(\text{Mg}) = 0 - 2E_{3s}(\text{Mg})$$

$$I_1 + I_2(\text{Mg}) = -2E_{3s}(\text{Mg}) = 24,6 \text{ eV}$$

Bài tập tự giải

1.18. Khi đồng bị bắn phá bằng các electron năng lượng cao sẽ phát ra tia X. Tính năng lượng (tính ra jun) liên kết với photon này, nếu độ dài sóng của tia X là 0,154nm.

$$\text{Đ.S. } 1,29 \cdot 10^{-15} \text{ J}$$

1.19. $\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{H}_2(\text{k}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{k}) ; \quad \Delta H = 285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Tính độ dài sóng (tính ra nm) lớn nhất để phản ứng trên có thể xảy ra.

$$\text{Đ.S. } 419 \text{ nm}$$

1.20. Màu xanh của bầu trời là do ánh sáng Mặt Trời bị các phân tử trong không khí tán xạ. Ánh sáng này có tần số $7,50 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$:

a) Tính bước sóng liên kết với bức xạ này.

b) Tính năng lượng của hạt photon liên kết với tần số này.

$$\text{Đ.S. a) } 4,00 \cdot 10^2 \text{ nm; b) } 4,97 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

1.21. Khi chiếu sáng với bước sóng 434nm vào bề mặt các kim loại K, Ca và Zn ở kim loại nào sẽ xảy ra hiệu ứng quang điện? Hãy tính tốc độ ban đầu của electron bay ra khỏi bề mặt kim loại đó. Tần số giới hạn của các kim loại như sau:

| | | | |
|------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| Kim loại | K | Ca | Zn |
| $\nu_0(\text{s}^{-1})$ | $5,5 \cdot 10^{14}$ | $7,1 \cdot 10^{14}$ | $1,04 \cdot 10^{15}$ |

Đ.S. K với $v = 4,5 \cdot 10^5 \text{m.s}^{-1}$

1.22. Tính bước sóng de Bröglie của:

- Một máy bay có khối lượng 100,0 tấn, bay với tốc độ 1000,0km.h⁻¹.
- Một neutron khối lượng $1,675 \cdot 10^{-27} \text{kg}$, chuyển động với tốc độ $4,00 \cdot 10^3 \text{cm.s}^{-1}$.

Đ.S. a) $\lambda = 2,38 \cdot 10^{-41} \text{m}$; b) $\lambda = 9,90 \cdot 10^{-9} \text{m}$

1.23. Hãy xác định độ bất định về động lượng và về tốc độ của:

- Một electron chuyển động trong vùng không gian theo chiều x với đường kính cỡ đường kính nguyên tử là 0,10nm.
- Một người trượt tuyết nặng 70,0kg, chuyển động với tốc độ $100 \pm 1 \text{km.h}^{-1}$.

Đ.S. a) $\Delta p_x = 6,6 \cdot 10^{-24} \text{kg.m.s}^{-1}$; $\Delta v_x = 7,3 \cdot 10^6 \text{m.s}^{-1}$.

b) $\Delta p_x = 2,39 \cdot 10^{-33} \text{kg.m.s}^{-1}$; $\Delta v_x = 3,41 \cdot 10^{-35} \text{m.s}^{-1}$.

1.24. Tính mật độ xác suất có mặt electron trong một đơn vị thể tích $dv = 1,0 \text{ pm}^3$ (1 picomét = 10^{-12}m) ở nguyên tử hydro (trạng thái cơ bản) khi:

- dv là vị trí ở gần sát hạt nhân.
- dv cách hạt nhân 0,050nm.
- dv cách hạt nhân 0,10nm.

$$\psi_{1s}(\text{H}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}. \text{ Rút ra kết luận.}$$

$$\text{Đ.S. } \psi^2 dv = \frac{1}{\pi a_0^3} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} \cdot dv$$

- $r = 0$ thì $\psi^2 dv = 2,1 \cdot 10^{-6}$
- $r = 0,050 \text{nm} \Rightarrow \psi^2 dv = 3,2 \cdot 10^{-7}$
- $r = 0,10 \text{nm} \Rightarrow \psi^2 dv = 4,9 \cdot 10^{-8}$

Khi r tăng, mật độ xác suất có mặt electron giảm.

1.25. Tính năng lượng của electron trong nguyên tử hidro ở trạng thái cơ bản theo hệ đơn vị SI và theo eV, khi sử dụng các giá trị m , e , ϵ_0 và h .

Đ.S. $-2,18.10^{-18}\text{J}$ hay $-13,6\text{eV}$

1.26. Tính năng lượng ion hoá I của nguyên tử hidro, I_2 của He ($Z = 2$) và I_3 của Li ($Z = 3$) khi chúng ở trạng thái cơ bản. Giải thích sự biến thiên của các giá trị $I - I_2 - I_3$ tìm được.

Đ.S. $I(\text{H}) = 13,6\text{eV} < I_2(\text{He}) = 54,4\text{eV} < I_3(\text{Li}) = 122\text{eV}$

Theo chiều $\text{H} - \text{He}^+ - \text{Li}^{2+}$ giá trị I tăng, vì điện tích hạt nhân tăng, không có tác dụng chắn của các electron, nên tương tác giữa hạt nhân và electron tăng.

1.27. a) Tính mức năng lượng của electron trong nguyên tử hidro khi hidro ở trạng thái cơ bản nhận một năng lượng bằng 99,0% năng lượng ion hoá của nó.

b) Tính bước sóng phát ra khi electron ở trạng thái kích thích như trên trở về trạng thái cơ bản.

Đ.S. a) $n = 10$; b) $9,23.10^{-8}\text{m}$

1.28. Dựa vào nguyên lý loại trừ Pauli chứng minh rằng:

a) Mỗi AO có tối đa hai electron với các giá trị m_s khác dấu. Minh hoạ bằng AO $3d_{z^2}$.

b) Phân lớp $\ell = 2$ có nhiều nhất 10 electron.

c) Lớp M ($n = 3$) có tối đa 18 electron.

1.29. Trong số các cấu hình electron nguyên tử được đề nghị dưới đây, những cấu hình nào không thể có, những cấu hình nào ở trạng thái cơ bản, những cấu hình nào ở trạng thái kích thích?

a) $1s^3 2s^2 2p^3$;

b) $1s^2 2s^2 2p^5$;

c) $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1 3p^1$;

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

e) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{14} 4s^2$;

g) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$.

Đ.S. Không thể có a) và e).

Ở trạng thái cơ bản b) và d).

Ở trạng thái kích thích c) và g).

1.30. Dựa vào quy tắc Kleskopxki, hãy dự đoán xem nếu phát hiện được nguyên tố nhóm IIA của chu kỳ 8 thì nó sẽ có số thứ tự là bao nhiêu?

Đ.S. $Z = 120$

1.31. Trong số các cấu hình electron nguyên tử có số $Z = 23$ được đề nghị dưới đây, cấu hình nào ở trạng thái cơ bản, cấu hình nào ở trạng thái kích thích, cấu hình nào không thể có?

| | [Ar] | 3d | 4s | 4p |
|--------|------|--|----------------------|--|
| a) ... | | $\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$ | $\uparrow\downarrow$ | |
| b) ... | | $\uparrow \quad \downarrow \quad \uparrow$ | $\uparrow\downarrow$ | |
| c) ... | | $\uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \quad \quad$ | $\uparrow\downarrow$ | |
| d) ... | | $\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \quad \quad$ | $\uparrow\downarrow$ | |
| e) ... | | $\quad \quad \quad \uparrow \quad \uparrow\uparrow$ | $\uparrow\downarrow$ | |
| g) ... | | $\uparrow \quad \quad \quad \quad \quad \quad$ | \uparrow | $\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$ |

Đ.S. Ở trạng thái cơ bản: a) và d)

Ở trạng thái kích thích: b); c) và g)

Không thể có: e).

1.32. Trong số tổ hợp các số lượng tử sau, những tổ hợp nào có thể có và chúng ứng với những AO nào, những tổ hợp nào không thể có, vì sao?

- | | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| a) $n = 3, \ell = 0, m_\ell = 0;$ | b) $n = 2, \ell = 1, m_\ell = 0;$ |
| c) $n = 3, \ell = 2, m_\ell = 0;$ | d) $n = 2, \ell = 2, m_\ell = -1;$ |
| e) $n = 3, \ell = 1, m_\ell = -2;$ | g) $n = 3, \ell = 0, m_\ell = -1;$ |

Đ.S. Có thể có: a) 3s; b) $2p_z$; c) $3d_z^2$

Không thể có: d) vì giá trị của ℓ chỉ có thể là $0 \leq \ell \leq n-1$

e) và g) vì giá trị của m_ℓ chỉ có thể là $-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$

1.33. Nguyên tử titan ở trạng thái cơ bản có hai phân lớp electron ngoài cùng là $3d^2 4s^2$. Hỏi 4 electron này ứng với những giá trị nào có thể có của bốn số lượng tử n, ℓ, m_ℓ và m_s ?

Đ.S. Hai electron 4s: $n = 4, \ell = 0, m_\ell = 0$, một electron

có $m_s = +\frac{1}{2}$, electron còn lại có $m_s = -\frac{1}{2}$

Hai electron 3d đều có cùng các giá trị $n = 3, \ell = 2$,

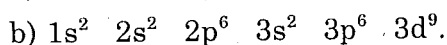
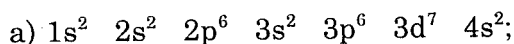
$m_s = +\frac{1}{2}$ hoặc $-\frac{1}{2}$.

Hai electron này không thể có cùng giá trị của m_l .

Mỗi electron có một giá trị m_l khác nhau, có thể có như sau:

$m_l = -2$ và -1 ; $m_l = -2$ và 0 ; $m_l = -2$ và $+1$; $m_l = -2$ và $+2$; $m_l = -1$ và 0 ; $m_l = -1$ và $+1$; $m_l = -1$ và $+2$; $m_l = 0$ và $+1$; $m_l = 0$ và $+2$; $m_l = +1$ và $+2$.

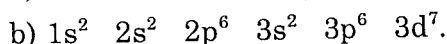
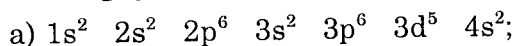
1.34. Sử dụng công thức tính năng lượng obitan của Slater, hãy so sánh năng lượng của hai cấu hình electron nguyên tử có số $Z = 27$ dưới đây:



Từ kết quả thu được, hãy cho biết cấu hình nào ở trạng thái cơ bản?

Đ.S. $E_a = -534 \text{ eV} < E_b = -523 \text{ eV}$ (chỉ tính cho các electron $3d$ và $4s$). Cấu hình a) ở trạng thái cơ bản.

1.35. Nguyên tử coban ($Z = 27$) có thể nhường hai electron hoá trị khi tham gia phản ứng hoá học để trở thành ion Co^{2+} . Dùng công thức tính năng lượng obitan của Slater, hãy tính xem cấu hình electron nào dưới đây của ion Co^{2+} bền hơn. Từ kết quả thu được, hãy cho biết khi nguyên tử Co bị ion hoá thì hai electron nào sẽ tách ra khỏi nguyên tử?



Đ.S. $E_a = -499 \text{ eV} > E_b = -504 \text{ eV}$ (chỉ tính cho các electron $3d$ và $4s$). Cấu hình b) bền hơn. Vậy hai electron $4s^2$ sẽ bị ion hoá thành Co^{2+} .

1.36. Sử dụng công thức tính năng lượng obitan của Slater, hãy tính năng lượng ion hoá I_1 của nguyên tử Co ($Z = 27$). Dùng các kết quả ở các bài tập 1.34 và 1.35, tính $I_1 + I_2$ của nguyên tử Co.

Đ.S. $I_1(\text{Co}) = E_{4s}(\text{Co}^+) - 2E_{4s}(\text{Co}) = 12 \text{ eV}$

$$I_1 + I_2 = E_{4s}(\text{Co}^{2+}) - 2E_{4s}(\text{Co}) = 7E_{3d}(\text{Co}^{2+}) - [7E_{3d}(\text{Co}) + 2E_{4s}(\text{Co})]$$

$$I_1 + I_2 = -504 - (-534) = 30 \text{ eV}$$

Chương 2

BẢNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC

TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Nguyên tắc sắp xếp các nguyên tố hoá học thành bảng tuần hoàn

Hiện nay đã biết trên 110 nguyên tố hoá học. Chúng được xếp thành bảng dựa vào hai nguyên tắc sau:

- Xếp các nguyên tố theo chiều điện tích hạt nhân nguyên tử của chúng tăng dần.
- Những nguyên tố mà nguyên tử có cấu hình electron hoá trị tương tự nhau được xếp thành cột.

Mỗi hàng các nguyên tố là một chu kỳ. Mỗi cột là một nhóm, trừ nhóm VIIIB có ba cột.

Bảng tuần hoàn hiện nay có bảy chu kỳ. Có một số cách chia thành các nhóm khác nhau. Thông dụng hơn cả là chia thành tám nhóm A và tám nhóm B.

Chu kỳ

Các nguyên tử của các nguyên tố trong cùng một chu kỳ đều có số lớp electron (số lớp chứa electron) bằng nhau và bằng số thứ tự chu kỳ chứa chúng, trừ paladi (Pd, $Z = 46$) ở chu kỳ 5, nhưng chỉ có bốn lớp electron.

Đầu mỗi chu kỳ là nguyên tố kim loại kiềm (trừ chu kỳ 1). Cuối chu kỳ là nguyên tố khí hiếm.

Nhóm

Các nguyên tử của các nguyên tố trong cùng một nhóm có cấu hình electron hoá trị tương tự nhau. Đây là yếu tố cơ bản nhất quyết định tính chất tương tự nhau của các nguyên tố, đơn chất và hợp chất của các nguyên tố trong cùng nhóm.

Nhóm A

- Sự điền electron cuối cùng vào nguyên tử của nguyên tố nhóm A theo quy tắc Kleskopxki đều rơi vào phân lớp ns hoặc np.

• Có thể nhận biết một nguyên tố từ nhóm IIIA đến nhóm VIIIA dựa vào số electron ở lớp ngoài cùng của nguyên tử nguyên tố đó: số electron ở lớp ngoài cùng đúng bằng số thứ tự nhóm chứa nó.

• Để nhận biết một nguyên tố thuộc nhóm A nào, ta dựa vào quy tắc Kleskopxki: nếu sự điền electron vào nguyên tử của nguyên tố đó kết thúc ở:

ns^1 thì nguyên tố đó ở nhóm IA (riêng hydro cũng có thể đặt ở nhóm VIIA hoặc đặt ở vị trí đặc biệt không thuộc nhóm nào);

ns^2 : nhóm IIA, trừ heli, trở về tính chất hoá học, nên được chuyển sang nhóm VIIIA;

np^1 : nhóm IIIA; np^2 : nhóm IVA; np^3 : nhóm VA; np^4 : nhóm VIA; np^5 : nhóm VIIA và np^6 : nhóm VIIIA.

Nhóm B

• Sự điền electron cuối cùng vào nguyên tử theo quy tắc Kleskopxki đều kết thúc ở $(n-1)d$ hoặc $(n-2)f$.

• Số electron ở lớp ngoài cùng của nguyên tử đều ít hơn ba, trừ paladi ($Z = 46$) đã đề cập ở trên.

• Có thể nhận biết một nguyên tố thuộc nhóm B nào, ta dựa vào sự điền electron vào nguyên tử theo quy tắc Kleskopxki: nếu sự điền electron vào nguyên tử của nguyên tố đó kết thúc ở:

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

$(n-1)d^4$: nhóm VIB; $(n-1)d^5$: nhóm VIIB; $(n-1)d^{6,7,8}$: nhóm VIIIB;

$(n-1)d^9$: nhóm IB; $(n-1)d^{10}$: nhóm IIB.

Tuy nhiên, số liệu thực nghiệm cho biết, một số trường hợp sự điền electron không hoàn toàn theo đúng quy tắc Kleskopxki.

Đó là Cr ($Z = 24$), Cu ($Z = 29$), Nb ($Z = 41$), Mo ($Z = 42$), Ru ($Z = 44$), Rh ($Z = 45$), Pd ($Z = 46$), Ag ($Z = 47$), La ($Z = 57$), Ce ($Z = 58$), Gd ($Z = 64$), Pt ($Z = 78$), Au ($Z = 79$), Ac ($Z = 89$), Th ($Z = 90$), Pa ($Z = 91$), U ($Z = 92$), Np ($Z = 93$), Cm ($Z = 96$).

Nguyên tố s, p, d và f

Nguyên tố s (p, d, f) là nguyên tố mà sự điền electron cuối cùng vào nguyên tử theo quy tắc Kleskopxki kết thúc ở phân lớp s (p, d, f).

Các nguyên tố d và f còn có tên là các nguyên tố chuyển tiếp d và f.

Các nguyên tố s và p đều ở các nhóm A, còn các nguyên tố d và f ở các nhóm B.

Những nguyên tố mà sự điền electron cuối cùng vào nguyên tử rơi vào 4f (từ Z = 58 đến Z = 71) còn được gọi là các nguyên tố họ lantan hoặc các nguyên tố lantanoid.

Những nguyên tố mà sự điền electron cuối cùng vào nguyên tử rơi vào 5f (từ Z = 90 đến Z = 103) còn được gọi là các nguyên tố họ actini hoặc các nguyên tố actinoid.

Bán kính nguyên tử

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

- Bán kính kim loại bằng nửa khoảng cách giữa hai tâm của hai nguyên tử kim loại gần nhau nhất trong tinh thể kim loại ở 25°C.

Bán kính ion

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

Sự biến thiên bán kính nguyên tử và ion trong chu kỳ và trong nhóm

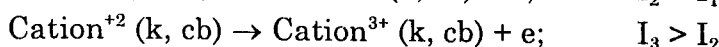
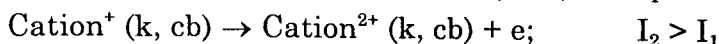
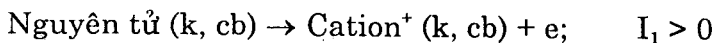
- Từ trái sang phải trong một chu kỳ, nói chung bán kính nguyên tử giảm dần.

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

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

Năng lượng ion hoá nguyên tử

Năng lượng ion hoá nguyên tử thứ nhất I_1 , thứ hai I_2 , thứ ba I_3, \dots ứng với các quá trình sau:



...

k – khí; cb – cơ bản.

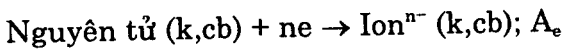
Electron bị bứt ra khỏi nguyên tử hoặc ion khi bị ion hoá là electron có năng lượng lớn nhất. Như vậy khi các nguyên tử của các nguyên tố d và f bị ion hoá thì electron bị bứt ra trước tiên là electron ns.

Sự biến thiên năng lượng ion hoá thứ nhất trong chu kỳ và trong nhóm

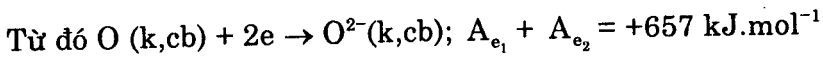
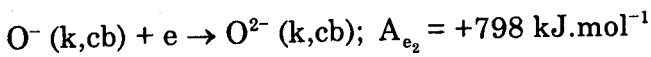
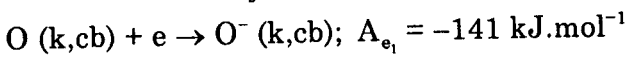
- Từ trái sang phải trong một chu kỳ, nói chung I_1 tăng dần.
- Từ trên xuống trong một nhóm A giá trị I_1 giảm dần.
- Từ trên xuống trong một nhóm B giá trị I_1 biến thiên chậm và không đều, thường tăng dần.

Ái lực với electron của nguyên tử

Ái lực với electron của nguyên tử là khả năng kết hợp electron của nguyên tử thành ion âm. Khả năng này được đặc trưng bằng năng lượng gắn kết electron của nguyên tử và được định nghĩa bằng sơ đồ sau:



A_e – năng lượng gắn kết n electron của nguyên tử. Cần phân biệt năng lượng gắn kết electron thứ nhất vào nguyên tử (A_{e_1}), năng lượng gắn kết electron thứ hai (A_{e_2}),... Ví dụ:



Giá trị A_e có thể âm, dương hay bằng không.

Ái lực với electron của nguyên tử càng lớn thì năng lượng gắn kết electron của nó càng nhỏ (về giá trị đại số). Ái lực với electron lớn nhất ở các nguyên tử halogen, yếu nhất ở các nguyên tử có phân lớp electron ngoài cùng bão hoà (np^6, ns^2).

Độ âm điện của nguyên tử

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

Ba thang độ âm điện được dùng nhiều nhất là của Pauling, của Mulliken và của Allred–Rochow.

- Theo Pauling, giá trị tuyệt đối hiệu độ âm điện giữa hai nguyên tử A và B được tính theo công thức sau;

$$|\chi_A - \chi_B| = 0,102\sqrt{\Delta_{AB}} \quad (2.1)$$

Với $\Delta_{AB} = D_{AB} - \frac{1}{2}(D_{A_2} + D_{B_2})$ tính theo đơn vị kJ.mol^{-1} .

D_{AB} – năng lượng phân ly liên kết đơn trong phân tử A–B, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 D_{A_2} và D_{B_2} – năng lượng phân ly liên kết đơn trong phân tử A–A
 và B–B, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

• Theo Mulliken, độ âm điện được tính từ năng lượng ion hoá thứ nhất (I_1) và năng lượng gắn kết electron thứ nhất (A_{e_1}) của nguyên tử theo công thức sau:

$$\chi = \frac{I_1 - A_{e_1}}{516} + 0,17 \quad (2.2)$$

I_1 và A_{e_1} được tính bằng $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

• Theo Allred–Rochow, độ âm điện được tính theo công thức:

$$\chi = 3,59 \cdot 10^3 \frac{Z^*}{r^2} + 0,744 \quad (2.3)$$

r – bán kính cộng hoá trị, pm;

Z^* – số đơn vị điện tích hạt nhân hiệu dụng đối với electron ngoài cùng, tính theo quy tắc Slater, nhưng trừ đi một đại lượng 0,35 (ứng với $\sigma = 0,35$)⁽¹⁾.

Sự biến thiên độ âm điện theo chu kỳ và theo nhóm

- Từ trái sang phải trong một chu kỳ, nói chung độ âm điện tăng dần.
- Từ trên xuống trong một nhóm, nói chung độ âm điện giảm dần.

Kim loại và phi kim

• Những nguyên tố mà nguyên tử của chúng có số electron ở lớp ngoài cùng ít hơn 4 đều là kim loại, trừ H ($Z = 1$), He ($Z = 2$) và B ($Z = 5$) là những phi kim.

Một số ít nguyên tố mà nguyên tử của chúng có số electron ở lớp ngoài cùng lớn hơn ba là kim loại. Đó là Ge ($Z = 32$), Sn ($Z = 50$), Sb ($Z = 51$), Pb ($Z = 82$), Bi ($Z = 83$), Po ($Z = 84$) và Pd ($Z = 46$).

• Trừ những kim loại đã kể ở trên, những nguyên tố mà nguyên tử của chúng có số electron ở lớp ngoài cùng lớn hơn ba đều là phi kim.

Một số tác giả cũng gọi các nguyên tố có tính chất vật lý trung gian giữa kim loại và phi kim là *á kim*, như bo, silic, gecmani, asen, antimon, telur, poloni và atatin.

⁽¹⁾ Nghĩa là tính hằng số chắn của tất cả các electron trong nguyên tử.

Sự biến thiên tính kim loại và phi kim trong chu kỳ và trong nhóm

- Từ trái sang phải trong một chu kỳ, nói chung tính kim loại giảm dần và tính phi kim tăng dần.
- Từ trên xuống trong một nhóm A tính kim loại tăng dần, tính phi kim giảm dần.
- Từ trên xuống trong một nhóm B tính kim loại giảm dần.

Số oxi hoá lớn nhất của các nguyên tố

Số oxi hoá lớn nhất của đa số các nguyên tố bằng số thứ tự nhóm chứa chúng, trừ flo, oxi, hidro, các nguyên tố nhóm IB, đa số các nguyên tố nhóm VIIIB, các lantanoid, các actinoid, khí hiếm.

Số oxi hoá thấp nhất của các phi kim

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

BÀI TẬP

2.1. Không dùng bảng tuần hoàn, hãy cho biết các nguyên tố với cấu hình electron nguyên tử dưới đây thuộc chu kỳ, nhóm A, nhóm B nào?

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

Giải:

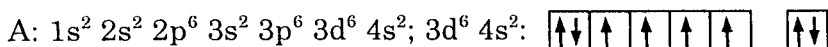
- Chu kỳ 4, nhóm IIB, vì sự điền electron cuối cùng kết thúc ở $(n-1)d^{10}$;
 - Chu kỳ 4, nhóm VIIB, vì sự điền electron cuối cùng kết thúc ở $(n-1)d^5$;
 - Chu kỳ 4, nhóm IIA, vì sự điền electron cuối cùng kết thúc ở ns^2 ;
 - Chu kỳ 4, nhóm VIIA, vì sự điền electron cuối cùng kết thúc ở np^5 .
- 2.2. Nguyên tố nào ứng với cấu hình electron nguyên tử dưới đây là nguyên tố s, p, d hay f? Nếu là nguyên tố f, thì nó thuộc họ nguyên tố lantan hay actini?
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$;

- b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$;
 c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$;
 d) $[Rn] 5f^7 7s^2$;
 e) $[Xe] 4f^3 6s^2$.

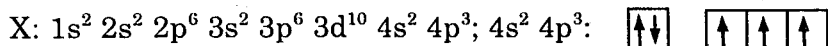
Giải:

- a) Nguyên tố s, vì sự điền electron cuối cùng kết thúc ở obitan s;
 b) Nguyên tố d, vì sự điền electron cuối cùng kết thúc ở obitan d;
 c) Nguyên tố p, vì sự điền electron cuối cùng kết thúc ở obitan p;
 d) Nguyên tố f, vì sự điền electron cuối cùng kết thúc ở obitan f. Nguyên tố này thuộc họ actini;
 e) Nguyên tố f, thuộc họ lantan.
- 2.3.** Viết cấu hình electron nguyên tử dưới dạng chữ và dạng ô lượng tử của các nguyên tố A và X có các phân lớp electron ngoài cùng lần lượt là $3d^6 4s^2$ và $4p^3$. A và X thuộc chu kỳ nào, nhóm nào?

Giải:



A ở chu kỳ 4, nhóm VIII B, vì sự điền electron cuối cùng vào nguyên tử kết thúc ở $(n-1) d^6$;

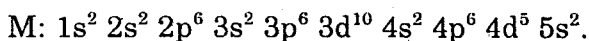


X ở chu kỳ 4, nhóm VA, vì sự điền electron cuối cùng kết thúc ở np^3 .

- 2.4.** Nguyên tử của nguyên tố M có 5 lớp electron, tạo được oxit M_2O_7 , trong đó M có số oxi hoá cao nhất, nguyên tử M có hai electron ở lớp ngoài cùng. Hãy viết cấu hình electron nguyên tử của M. Hỏi M là kim loại hay phi kim và thuộc nhóm nào?

Giải:

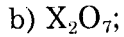
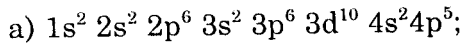
Số oxi hoá cao nhất của M là +7, nên M phải ở nhóm VII. M có hai electron ở lớp ngoài cùng, nên M ở nhóm B và là kim loại.



- 2.5.** Nguyên tử của nguyên tố X ở chu kỳ 4, có số oxi hoá lớn nhất là +7. Hỏi X thuộc nhóm nào, biết rằng X là phi kim? Hãy viết:
- a) Cấu hình electron nguyên tử của X;
 b) Công thức oxit đơn giản nhất, trong đó X có số oxi hoá +7;
 c) Công thức phân tử của X với hidro, trong đó X có số oxi hoá thấp nhất.

Giải:

X là phi kim, có số oxi hoá cao nhất +7. Vậy X ở nhóm VIIA.

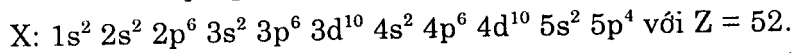


c) HX, vì số oxi hoá thấp nhất của phi kim nhóm VII A là $7 - 8 = -1$.

2.6. Viết cấu hình electron nguyên tử của nguyên tố X ở chu kỳ 5, có 6 electron ở lớp ngoài cùng. X ở nhóm nào, số thứ tự Z bằng bao nhiêu?

Giải:

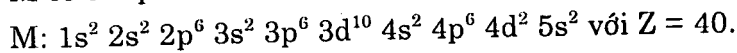
X ở chu kỳ 5, nên nguyên tử X có 5 lớp electron. Nguyên tử X có 6 electron ở lớp ngoài cùng, nên X ở nhóm VI A:



2.7. Viết cấu hình electron nguyên tử của nguyên tố M ở chu kỳ 5, có hai electron d. Hỏi M thuộc nhóm nào và số thứ tự Z bằng bao nhiêu?

Giải:

M có 5 lớp electron, ở nhóm IV B vì có hai electron d:



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

a) Viết cấu hình electron của nguyên tử M và các ion M^+ , M^{2+} , M^{3+} và M^{4+} ;

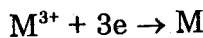
b) Xác định chu kỳ, nhóm của M;

c) Electron $3d^1$ có thể ứng với những giá trị nào của bốn số lượng tử?

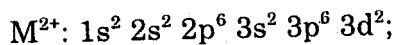
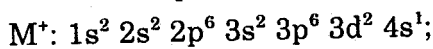
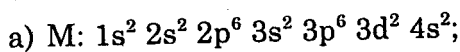
d) So sánh bán kính giữa nguyên tử M và các ion M^{n+} và giữa các ion M^{n+} với nhau.

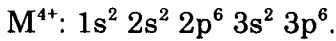
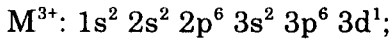
Giải:

Khi nguyên tử của các nguyên tố chuyển tiếp bị ion hoá thì electron bị bứt ra khỏi nguyên tử trước tiên là electron ns:



Vậy nguyên tử M phải có hai phân lớp electron ngoài cùng là $3d^2 4s^2$.





b) M ở chu kỳ 4, nhóm IV B;

c) $3d^1$ ứng với $n = 3$, $\ell = 2$, m_s có thể bằng $+\frac{1}{2}$ hoặc $-\frac{1}{2}$, giá trị của m_l có thể là $-2, -1, 0, +1$ hoặc $+2$.

d) $r_M > r_{M^+} > r_{M^{2+}} > r_{M^{3+}} > r_{M^{4+}}$

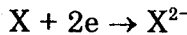
2.9. Ion X^{2-} có phân lớp electron ngoài cùng là $4p^6$:

a) Viết cấu hình electron nguyên tử của X;

b) X thuộc chu kỳ nào, nhóm nào?

c) Viết công thức phân tử oxit đơn giản nhất, trong đó X có số oxi hoá cao nhất.

Giải:



Vậy phân lớp electron ngoài cùng của nguyên tử X là $4p^4$.

a) X: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$;

b) X ở chu kỳ 4, nhóm VI A, vì phân lớp electron ngoài cùng là np^4 ;

c) XO_3 , vì X có số oxi hoá cao nhất là $+6$.

2.10. Tính bán kính:

a) cộng hoá trị của flo, biết rằng độ dài liên kết trong phân tử F_2 là $0,142\text{nm}$;

b) kim loại natri, biết rằng khoảng cách giữa hai tâm nguyên tử natri gần nhau nhất trong tinh thể natri là $0,372\text{nm}$;

c) ion Cs^+ trong tinh thể $CsCl$, biết rằng khoảng cách giữa hai tâm ion Cs^+ và Cl^- gần nhau nhất trong tinh thể là $0,356\text{nm}$ và bán kính của ion Cl^- là $0,181\text{nm}$.

Giải:

a) $r_F = 0,142 : 2 = 0,0710 \text{ nm}$;

b) $r_{Na} = 0,372 : 2 = 0,186 \text{ nm}$;

c) $r_{Cs^+} = 0,356 - 0,181 = 0,175 \text{ nm}$.

2.11. Tính độ âm điện của clo theo:

a) Pauling, biết rằng các năng lượng phân ly liên kết ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) như sau:

$$D_{\text{ClF}} = 245; D_{\text{F}_2} = 155; D_{\text{Cl}_2} = 240$$

Độ âm điện của flo là 4,0.

b) Theo Mulliken dựa vào năng lượng ion hoá thứ nhất và năng lượng gắn kết electron thứ nhất của clo như sau:

$$I_1 = 1251 \text{ kJ.mol}^{-1}; A_{e_1} = -349 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

c) Theo Allred và Rochow, biết rằng bán kính cộng hoá trị của clo là 99pm.

Giải:

$$\text{a) } |\chi_{\text{F}} - \chi_{\text{Cl}}| = 0,102 \sqrt{D_{\text{ClF}} - \frac{1}{2}(D_{\text{F}_2} + D_{\text{Cl}_2})}$$

$$|4,0 - \chi_{\text{Cl}}| = 0,102 \sqrt{245 - \frac{1}{2}(155 + 240)} = 0,703$$

$$\chi_{\text{Cl}} = 4,0 - 0,703 = 3,3.$$

$$\text{b) } \chi_{\text{Cl}} = \frac{1251 + 349}{516} + 0,17 = 3,27.$$

$$\text{c) Cl: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$$

$$\sigma = 2 + 8 \times 0,85 + 7 \times 0,35 = 11,25 \rightarrow Z^* = 17 - 11,25 = 5,75$$

$$\chi_{\text{Cl}} = 3,59 \cdot 10^3 \frac{5,75}{99^2} + 0,744 = 2,85.$$

Bài tập tự giải

2.12. Hãy nêu cách nhận biết một nguyên tố thuộc chu kỳ nào, ở nhóm A hay nhóm B, dựa vào cấu hình electron nguyên tử của nó.

Đ.S. Xem phần tóm tắt lý thuyết.

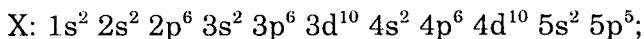
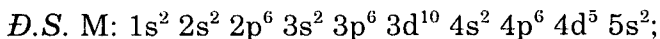
2.13. Nếu chỉ dựa vào số electron ở lớp ngoài cùng của nguyên tử một nguyên tố, thì trường hợp nào có thể nhận biết được nguyên tố đó thuộc nhóm A và ở nhóm A nào?

Đ.S. Xem phần tóm tắt lý thuyết.

2.14. Viết cấu hình electron nguyên tử của hai nguyên tố M và X, biết rằng chúng thuộc cùng chu kỳ, cùng số thứ tự nhóm. Nguyên tử M có 5 electron 4d, nguyên tử X có 7 electron ở lớp ngoài cùng.

a) Hỏi M và X thuộc chu kỳ nào, nhóm nào?

b) Viết công thức oxit của M và X trong đó M và X có số oxi hoá cao nhất.



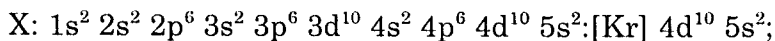
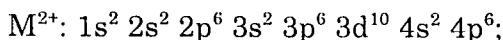
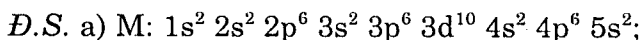
a) M và X đều ở chu kỳ 5; M ở nhóm VII B, X ở nhóm VII A;

b) M_2O_7 và X_2O_7 .

2.15. Hai nguyên tố M và X cùng chu kỳ 5, cùng nhóm, nguyên tử của chúng đều có hai electron ở lớp ngoài cùng:

a) Viết cấu hình electron nguyên tử của M, X và của các ion M^{2+} , X^{2+} ;

b) M và X ở nhóm nào, là kim loại hay phi kim?



b) M ở nhóm II A, X ở nhóm II B.

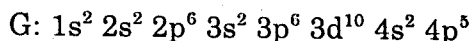
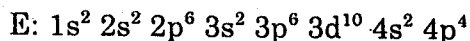
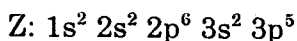
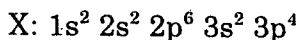
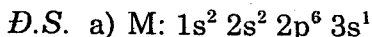
2.16. Viết cấu hình electron nguyên tử của các nguyên tố sau:

a) M, X, Z đều ở chu kỳ 3. M có một electron ở lớp ngoài cùng, ở nhóm A; X có 6 electron ở lớp ngoài cùng; Z có 7 electron ở lớp ngoài cùng.

E và G ở chu kỳ 4. E có 6 electron ở lớp ngoài cùng, G có 7 electron ở lớp ngoài cùng.

b) Nếu sắp xếp các nguyên tố theo thứ tự M - X - E - G - Z thì năng lượng ion hoá thứ nhất, ái lực với electron thứ nhất, độ âm điện, bán kính nguyên tử biến thiên như thế nào?

c) Cation nào, anion nào dễ tạo thành nhất khi tham gia phản ứng hoá học?



b) I_1 , ái lực với electron, độ âm điện đều biến thiên như sau:

$$M < X > E < G < Z$$

Bán kính nguyên tử: $M > X < E > G > Z$

c) M dễ tạo cation M^+ nhất, Z dễ tạo anion Z^- nhất.

2.17. Dựa vào quy tắc Kleskopxki, hãy dự đoán số nguyên tố tối đa của chu kỳ 7. Viết cấu hình electron nguyên tử của các nguyên tố có số $Z = 107$ và $Z = 117$ và cho biết chúng được xếp vào những nhóm nào?

Đ.S. 32 nguyên tố

$$Z = 107 : [\text{Rn}] 5f^{14} 6d^5 7s^2; Z = 117: [\text{Rn}] 5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^5$$

$Z = 107$ ở nhóm VII B, còn $Z = 117$ ở nhóm VII A.

2.18. Ion M^{2+} có phân lớp electron ngoài cùng là $4d^1$:

a) Hãy viết cấu hình electron của nguyên tử M và ion M^{2+} ;

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

c) Hãy cho biết M ở chu kỳ nào, nhóm nào?

Đ.S. a) M: $[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$; M^{2+} : $[\text{Kr}] 4d^1$;

$$b) 4d^1 : n = 4, \ell = 2, m_s \text{ có thể là } +\frac{1}{2} \text{ hoặc } -\frac{1}{2};$$

$$m_\ell \text{ có thể bằng } -2, -1, 0, +1 \text{ hoặc } +2;$$

c) M ở chu kỳ 5, nhóm III B.

2.19. Ion X^{2-} có phân lớp electron ngoài cùng là $5p^6$:

a) Viết cấu hình electron của nguyên tử X và ion X^{2-} ;

b) Xác định chu kỳ và nhóm của X;

c) Nguyên tử X có mấy electron độc thân?

d) So sánh bán kính giữa nguyên tử X và ion X^{2-} .

Đ.S. a) X: $[\text{Kr}] 5s^2 5p^4$; X^{2-} : $[\text{Kr}] 5s^2 5p^6$;

b) X ở chu kỳ 5, nhóm VI A;

c) X có hai electron độc thân;

d) $r_X < r_{X^{2-}}$

2.20. Tính năng lượng tạo thành một phân tử KCl ở thể khí và trạng thái cơ bản từ các nguyên tử K và Cl cũng ở trạng thái khí và cơ bản dựa vào các số liệu dưới đây:

$$I_1(\text{K}) = 419 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; A_{e_1}(\text{Cl}) = -349 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

Khoảng cách giữa hai ion K^+ và Cl^- trong phân tử KCl (k) là $0,267\text{nm}$;

Lực hút tĩnh điện giữa hai ion là $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ với $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

$$\text{Đ.S. } -7,68 \cdot 10^{-19} \text{J}$$

2.21. Hãy tính bán kính:

a) cộng hoá trị của clo, biết rằng độ dài liên kết trong phân tử Cl_2 là $0,1988\text{nm}$;

b) kim loại $\text{Fe}-\alpha$, biết rằng khoảng cách giữa hai tâm nguyên tử Fe gần nhau nhất trong tinh thể là $0,248\text{nm}$;

c) ion I^- trong tinh thể CsI , biết rằng khoảng cách giữa hai ion Cs^+ và I^- gần nhau nhất trong tinh thể là $0,385\text{nm}$ và bán kính của ion Cs^+ là $0,169\text{nm}$.

$$\text{Đ.S. a) } 0,09940\text{nm}; \text{ b) } 0,124\text{nm}; \text{ c) } 0,216\text{nm}$$

2.22. Tính độ âm điện của iot theo:

a) Pauling dựa vào các số liệu ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dưới đây:

$$D_{\text{H-I}} = 295; D_{\text{I-I}} = 149; D_{\text{H-H}} = 432$$

Độ âm điện của hiđro là 2,2.

b) Mulliken, biết rằng I_1 của iot là $1008 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ và năng lượng gắn kết electron của iot là $-295 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

c) Allred và Rochow, biết rằng bán kính cộng hoá trị của iot là $0,133\text{nm}$.

$$\text{Đ.S. a) } 2,4; \text{ b) } 2,7; \text{ c) } 2,22.$$

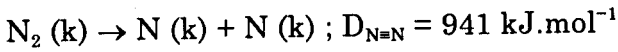
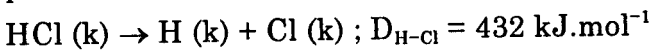
Chương 3

LIÊN KẾT HOÁ HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ

TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Năng lượng phân ly liên kết

• Đối với phân tử hai nguyên tử, năng lượng phân ly liên kết ứng với quá trình sau. Ví dụ:

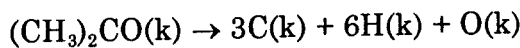


• Đối với phân tử nhiều nguyên tử AB_4 . Ví dụ:



$$D_{\text{C-H}} = \frac{1}{4} \Delta H = \frac{1649}{4} = 412 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (mol liên kết C-H)}$$




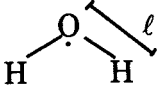
• Đối với phân tử nhiều nguyên tử khác. Ví dụ:



$$\Delta H = 6D_{\text{C-H}} + 2D_{\text{C-C}} + D_{\text{C=O}}$$

$$\Delta H = 6 \times 412 + 2 \times 345 + 743 = 3905 \text{ kJ}$$

Độ dài liên kết, góc liên kết, độ bội liên kết (bậc hay chỉ số liên kết)

| | | | |
|--|---|---|--|
| $\text{H} - \text{H}$  | $\text{N} \equiv \text{N}$  | $\text{O} = \text{C} = \text{O}$  |  $l = 0,0957 \text{ nm}$ |
| $l = 0,074 \text{ nm}$ liên kết đơn | $l = 0,1074 \text{ nm}$ liên kết ba | $l = 0,1162 \text{ nm}$ C = O: liên kết đôi $\widehat{\text{OCO}} = 180^\circ$ | liên kết đơn $\widehat{\text{HOH}} = 104,5^\circ$ |

Theo phương pháp obitan phân tử, độ bội liên kết có thể là số thập phân.

Liên kết ion

• Liên kết ion được tạo thành khi một kim loại mạnh tác dụng với một phi kim mạnh, khi đó kim loại nhường electron hoá trị cho phi kim để trở thành các ion trái dấu. Các ion này liên kết với nhau bằng lực tĩnh điện.

- Liên kết ion cũng thường được tạo thành giữa các muối chứa ion nhiều nguyên tử, như NH_4NO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,...
- Bản chất của liên kết ion là lực tĩnh điện giữa các ion.
- Liên kết ion là liên kết không có hướng (theo mọi hướng), không bão hoà và rất bền. Hợp chất ion có nhiệt độ nóng chảy cao, ở nhiệt độ thường là chất rắn.

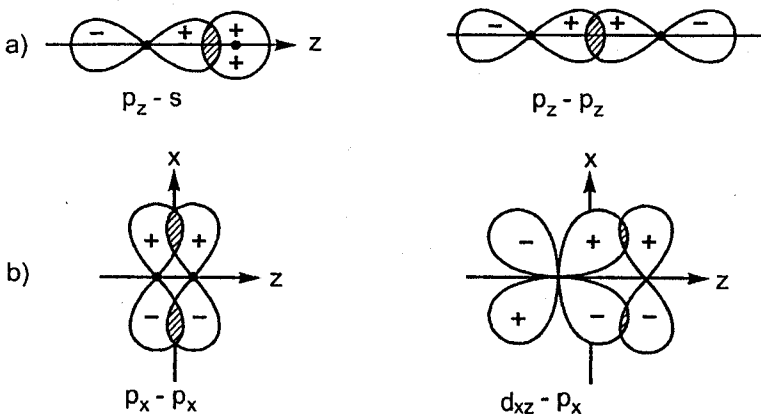
Liên kết cộng hoá trị. Phương pháp liên kết hoá trị (phương pháp VB)

• Mỗi liên kết cộng hoá trị được tạo thành bằng một cặp electron chung giữa hai nguyên tử liên kết. Cặp electron chung có thể do mỗi nguyên tử góp một electron hoá trị độc thân. Hai electron độc thân của hai nguyên tử góp chung phải có giá trị số lượng tử từ spin m_s khác dấu. Cặp electron chung cũng có thể do một nguyên tử cung cấp, còn nguyên tử kia có AO hoá trị trống để tạo liên kết (liên kết cho – nhận).

• Khi tạo liên kết xảy ra sự xen phủ các AO hoá trị của hai nguyên tử liên kết. Sự xen phủ càng lớn, liên kết càng bền.

Sự xen phủ càng lớn khi độ bội liên kết càng lớn, khi các AO hoá trị có năng lượng càng thấp (các AO hoá trị có các số lượng tử n và l càng nhỏ) và ở miền phủ có nhiều AO hoá trị tham gia.

• Liên kết cộng hoá trị là liên kết có hướng. Hướng của liên kết cộng hoá trị là hướng có độ xen phủ các AO lớn nhất. Ví dụ, hướng xen phủ lớn nhất của một số AO như sau (hình 3.1):



Hình 3.1. a) Sự xen phủ lớn nhất các AO s và p tạo thành liên kết σ .
b) Sự xen phủ lớn nhất các AO p và d tạo thành liên kết π .

Trạng thái hoá trị của nguyên tố theo phương pháp liên kết hoá trị

Cặp electron chung tạo liên kết giữa hai nguyên tử trong phân tử có thể do mỗi nguyên tử góp một electron độc thân, do đó trạng thái hoá trị của một nguyên tố có thể được tính bằng số electron độc thân của nguyên tử nguyên tố đó.

Ví dụ, nitơ ($Z = 7$) có cấu hình electron nguyên tử như sau:



Nguyên tử nitơ có ba electron độc thân, nên nó có thể có hoá trị ba, như trong các phân tử N_2 , NH_3 , NF_3 .

Nguyên tử photpho ($Z = 15$) ở trạng thái cơ bản cũng có ba electron độc thân: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3: \dots 3s^2 3p^3 \begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$. Vậy photpho cũng có hoá trị ba, như trong PH_3 , PCl_3 .

Tuy nhiên, ta cũng gặp những hợp chất, trong đó photpho thể hiện hoá trị năm, như trong PCl_5 , nghĩa là trong trường hợp này nguyên tử photpho có năm electron độc thân. Trường hợp này được giải thích như sau. Lớp electron thứ ba của photpho có AO hoá trị $3d$ trống. Khi tham gia phản ứng hoá học, photpho hấp thụ năng lượng của phản ứng để chuyển một electron ở $3s$ ra $3d$. Trạng thái này là trạng thái kích thích của photpho và được ký hiệu bằng dấu sao trên đầu ký hiệu nguyên tố:

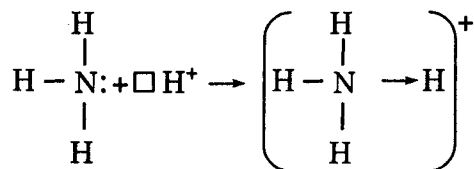


Nitơ ở cùng nhóm với photpho, cũng có năm electron hoá trị ($2s^2 2p^3$), nhưng nitơ không có hoá trị năm, vì để có năm electron độc thân, một electron $2s$ (lớp thứ hai) phải chuyển ra lớp thứ ba (lớp M). Quá trình này đòi hỏi năng lượng quá lớn, không được bù bằng năng lượng của phản ứng hoá học.

Từ ví dụ trên, ta hiểu rằng, tại sao oxi không có các hoá trị 4 và 6 như lưu huỳnh, selen và telur cùng nhóm; flo không có các hoá trị 3, 5 và 7 như clo, brom và iot.

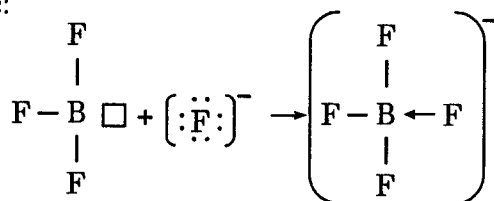
Cộng hoá trị của nguyên tố trong phân tử

Số liên kết cộng hoá trị của một nguyên tố còn phụ thuộc vào sự tạo liên kết cho – nhận. Ví dụ, nitơ có ba electron độc thân, nhưng có thể tạo được bốn liên kết cộng hoá trị, như trong ion NH_4^+ :



Liên kết cho – nhận chỉ được tạo thành khi một nguyên tử (hay ion) còn cặp electron hoá trị chưa tham gia liên kết, còn nguyên tử (hay ion) kia còn AO hoá trị trống để nhận cặp electron đó.

Một ví dụ khác:



Bốn liên kết cộng hoá trị trong NH_4^+ , cũng như trong BF_4^- có giá trị ngang nhau, vì đều có bản chất là liên kết bằng một cặp electron.

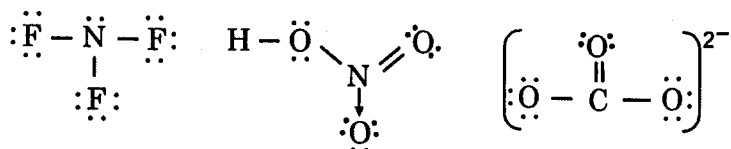
Công thức Lewis

Công thức Lewis cho chúng ta biết sơ đồ liên kết trong các phân tử. Các bước cơ bản để viết một công thức Lewis như sau:

- Nguyên tử trung tâm trong phân tử nói chung là nguyên tử có độ âm điện nhỏ nhất, các nguyên tử hiđro và flo ở đầu hoặc cuối công thức Lewis (vì chúng chỉ có hoá trị một).

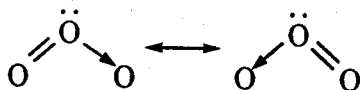
- Sử dụng các cặp electron hoá trị để tạo liên kết giữa các nguyên tử sao cho mỗi nguyên tử có một cộng hoá trị hợp lý.

Ví dụ, công thức Lewis của NF_3 , HNO_3 và CO_3^{2-} như sau:



Cấu trúc cộng hưởng

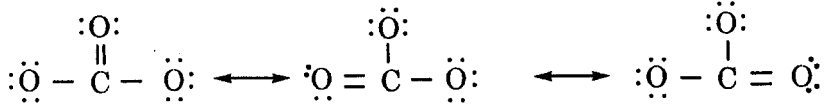
Công thức Lewis của phân tử O_3 có thể được viết như sau:



Tuy nhiên, thực nghiệm cho biết hai liên kết O – O trong phân tử O_3 hoàn toàn giống nhau. Do đó không một công thức Lewis nào ở trên

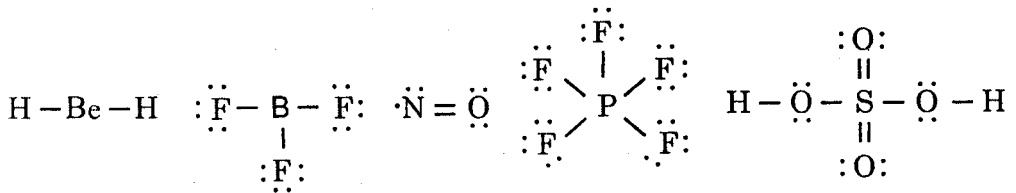
diễn đạt chính xác cấu trúc của phân tử O_3 . Để giải quyết vấn đề này, người ta sử dụng cả hai công thức Lewis và mỗi công thức được gọi là cấu trúc cộng hưởng. Ký hiệu \leftrightarrow để chỉ rằng các công thức Lewis là các cấu trúc cộng hưởng.

Các cấu trúc cộng hưởng của ion cacbonat như sau:



Ngoại lệ đối với quy tắc octet

Quy tắc octet chỉ đúng cho không nhiều trường hợp, do đó có nhiều ngoại lệ. Một số ví dụ:



Sự lai hoá các orbital nguyên tử

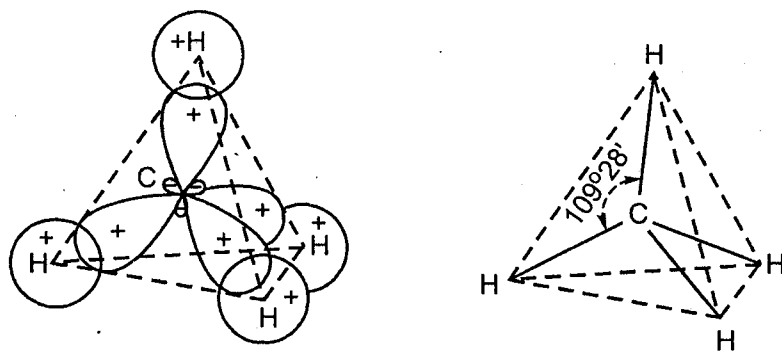
Để giải thích cấu trúc của đa số các phân tử, người ta phải bổ sung vào phương pháp VB thuyết lai hoá các AO.

Ví dụ, xét sự tạo thành liên kết trong phân tử CH_4 . Nguyên tử cacbon ở trạng thái hoá trị bốn: $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Bốn electron độc thân này tạo bốn liên kết với bốn nguyên tử hydro, trong đó có ba liên kết $2p-1s$ và một liên kết $2s-1s$. Sự xen phủ lớn nhất của ba liên kết $2p-1s$ phải tạo thành góc liên kết $\widehat{\text{HCH}}$ bằng 90° . Liên kết thứ tư $2s-1s$ theo mọi hướng là như nhau. Nếu coi liên kết thứ tư phải cách đều ba liên kết kia thì góc liên kết $\widehat{\text{HCH}}$ này phải bằng $125^\circ 14'$. Kết quả này còn dẫn đến độ bền của liên kết $2s-1s$ phải khác với độ bền của ba liên kết còn lại.

Tuy nhiên, thực nghiệm xác nhận rằng, bốn góc liên kết $\widehat{\text{HCH}}$ trong phân tử CH_4 đều bằng nhau và bằng $109^\circ 28'$ (góc bốn mặt đều) và độ bền của bốn liên kết C-H là như nhau.

Để phù hợp với thực tế của phân tử CH_4 và của đa số các phân tử khác, người ta đưa ra thuyết lai hoá các AO.

Đối với phân tử CH_4 , người ta cho rằng, khi tạo liên kết giữa cacbon và các nguyên tử hydro, một AO 2s và ba AO 2p của cacbon lai hoá với nhau tạo thành bốn obitan lai hoá sp^3 giống hệt nhau. Bốn obitan này hướng tới bốn đỉnh của hình bốn mặt đều, ở đó chúng xen phủ lớn nhất với bốn obitan 1s của bốn nguyên tử hydro. Vậy bốn liên kết C-H phải có độ bền như nhau và bốn góc liên kết $\widehat{\text{HCH}}$ phải bằng nhau và bằng góc của hình bốn mặt đều (hình 3.2).



Hình 3.2. Cấu trúc của phân tử CH_4 theo thuyết lai hóa

Một số kiểu lai hóa

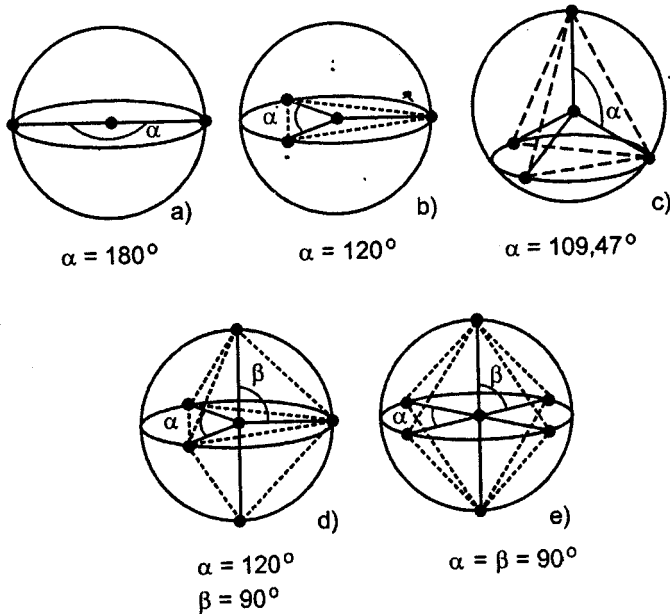
- *Lai hoá sp* . Một AO ns lai hoá với một AO np, tạo thành hai obitan lai hoá sp giống hệt nhau nằm thẳng hàng với nhau, tạo thành góc giữa hai obitan lai hoá 180° (hình 3.3a).

- *Lai hoá sp^2* . Một AO ns lai hoá với hai AO np, tạo thành ba obitan lai hoá sp^2 giống hệt nhau. Ba obitan này hướng tới ba đỉnh của tam giác đều, tạo thành góc giữa các obitan lai hoá một góc 120° (hình 3.3b).

- *Lai hoá sp^3* . Một AO ns lai hoá với ba AO np, tạo thành bốn obitan lai hoá sp^3 giống hệt nhau. Bốn obitan lai hoá này hướng tới bốn đỉnh của hình bốn mặt đều, tạo thành góc giữa các obitan lai hoá $109^\circ 28'$ hay $109,47^\circ$ (hình 3.3c hay hình 3.2).

- *Lai hoá sp^3d* . Một AO ns lai hoá với ba AO np và một AO nd, tạo thành năm obitan lai hoá sp^3d giống hệt nhau. Năm obitan lai hoá này hướng tới năm đỉnh của hình chóp đôi tam giác, tạo thành những góc $\alpha = 120^\circ$ và góc $\beta = 90^\circ$ (hình 3.3d).

• *Lai hoá sp^3d^2* . Một AO ns lai hoá với ba AO np và hai AO nd, tạo thành sáu obitan lai hoá sp^3d^2 giống hệt nhau. Sáu obitan lai hoá này hướng tới sáu đỉnh của hình tám mặt đều, tạo thành góc giữa các obitan lai hoá 90° (hình 3.3e).



Hình 3.3. Hướng của các obitan lai hoá xung quanh nguyên tử trung tâm

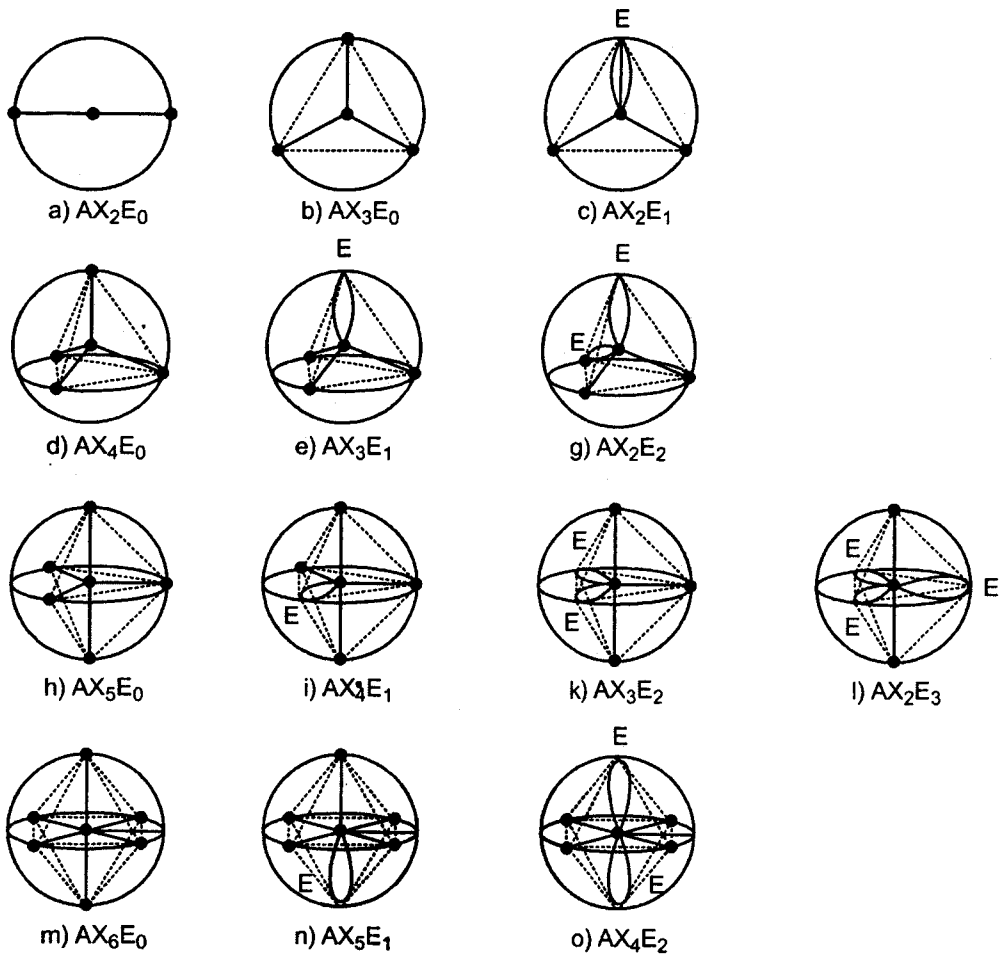
Mô hình đẩy giữa các cặp electron hoá trị (thuyết Gillespie)

Mô hình đẩy giữa các cặp electron hoá trị (Valence Shell Electron Pair Repulsion, viết tắt là VSEPR) do Gillespie đề xuất để dự đoán cấu trúc phân tử dựa vào sự suy luận như sau:

Các cặp electron liên kết và không liên kết (có khi là electron độc thân) ở lớp ngoài phân bố xung quanh nguyên tử sao cho lực đẩy giữa chúng là nhỏ nhất.

Công thức VSEPR của phân tử được viết AX_mE_n , trong đó m là số nguyên tử X liên kết với nguyên tử trung tâm A, n là số cặp electron và electron độc thân không liên kết ở lớp ngoài của A.

Tổng số $m + n$ cho phép ta suy đoán cấu trúc phân tử và từ đó có thể biết được kiểu lai hoá các AO của nguyên tử trung tâm A (hình 3.4 và bảng 3.1).



Hình 3.4. Biểu diễn không gian cấu trúc phân tử AX_mE_n theo Thuyết Gillespie

Các hệ quả cấu trúc theo thuyết Gillespie

• Cặp electron không liên kết chịu tác dụng của một hạt nhân A, nên chiếm khoảng không gian lớn hơn, do đó tác dụng đẩy mạnh hơn so với cặp electron đã liên kết. Từ đó tác dụng đẩy của các cặp electron khác nhau giảm theo thứ tự sau:

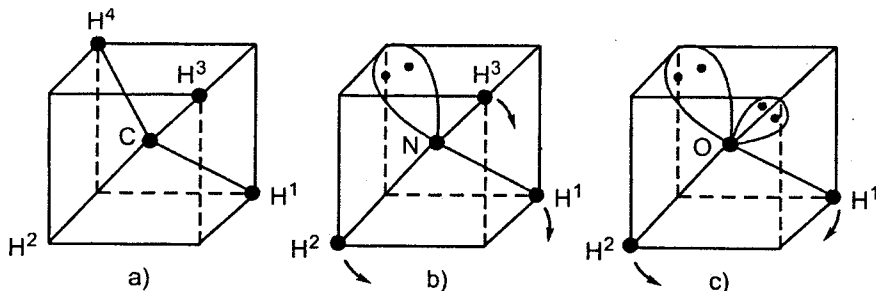
$$KLK - KLK > KLK - LK > LK - LK$$

KLK – cặp electron không liên kết; LK – cặp electron liên kết.

Bảng 3.1. Cấu trúc của một số phân tử và ion theo Thuyết Gillespie

| m+n | Đa diện phối trí X_mE_n | Công thức VSEPR | Sơ đồ đa diện | Cấu trúc phân tử AX_m | Phân tử liên kết đơn | Phân tử liên kết bội |
|-----|---------------------------|-----------------|---------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 2 | Đoạn thẳng | AX_2E_0 | 3.4a | Thẳng | BeH_2 $BeCl_2$ | CO_2 HCN |
| 3 | Tam giác | AX_3E_0 | 3.4b | Tam giác đều | BH_3 $AlCl_3$ | SO_3, NO_3^- CO_3^{2-} |
| | | AX_2E_1 | 3.4c | Gấp khúc | $SnCl_2$ | SO_2, NO_2 $NOCl$ |
| 4 | Bốn mặt | AX_4E_0 | 3.4d | Bốn mặt | CH_4 NH_4^+ | SO_4^{2-} $POCl_3$ |
| | | AX_3E_1 | 3.4e | Chóp tam giác | NH_3 OH_3^+ | $SOBr_2$ ClO_3^- |
| | | AX_2E_2 | 3.4g | Gấp khúc | OF_2 NH_2^- | ClO_2^- |
| 5 | Chóp đôi tam giác | AX_5E_0 | 3.4h | Chóp đôi tam giác | PCl_5 AsF_5 | SOF_4 |
| | | AX_4E_1 | 3.4i | Bốn mặt lệch | $IF_4^+, TeCl_4$ | IOF_3 XeF_2O_2 |
| | | AX_3E_2 | 3.4k | Dạng T | BrF_3 $ICl_2(C_6H_5)$ | |
| | | AX_2E_3 | 3.4l | Thẳng | I_3^- XeF_2 | |
| 6 | Tám mặt | AX_6E_0 | 3.4m | Tám mặt | SF_6 | IF_5O $[IO_2(OH)_4]^-$ |
| | | AX_5E_1 | 3.4n | Chóp vuông | BrF_5 $SbCl_5^-$ | XeF_4O |
| | | AX_4E_2 | 3.4o | Vuông | ICl_4^- XeF_4 | |

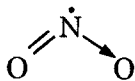
Ví dụ, xét cấu trúc của ba phân tử CH_4 , NH_3 và H_2O (hình 3.5) đều có $m + n = 4$.



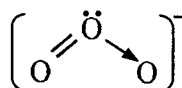
Hình 3.5. Cấu trúc của phân tử:

a) CH_4 , góc $\widehat{\text{HCH}} = 109,47^\circ$; b) NH_3 , góc $\widehat{\text{HNH}} = 107,3^\circ$; c) H_2O , góc $\widehat{\text{HOH}} = 104,5^\circ$

• Cặp electron đẩy mạnh hơn electron độc thân. Ví dụ NO_2 và NO_2^- đều có $m + n = 3$:

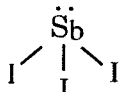


Góc $\widehat{\text{ONO}} = 134^\circ$

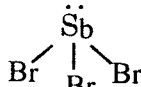


Góc $\widehat{\text{ONO}} = 115^\circ$

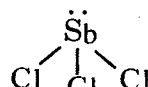
• Nguyên tử X có độ âm điện lớn⁽¹⁾ sẽ hút các electron liên kết về phía mình, làm giảm tác dụng đẩy của các electron này, nên góc liên kết hẹp bớt. Ví dụ, SbI_3 , SbBr_3 và SbCl_3 đều có $m + n = 4$:



Góc $\widehat{\text{ISbI}} = 99,0^\circ$



Góc $\widehat{\text{BrSbBr}} = 98,2^\circ$



Góc $\widehat{\text{ClSbCl}} = 97,1^\circ$

• Nguyên tử trung tâm A có độ âm điện nhỏ, cặp electron liên kết sẽ ở xa nguyên tử A hơn, làm lực đẩy của cặp electron này giảm, góc liên kết giảm. Ví dụ, H_2O , H_2S , H_2Se và H_2Te đều có $m + n = 4$:



$\widehat{\text{HOH}} = 104,5^\circ$



$\widehat{\text{HSH}} = 92^\circ$

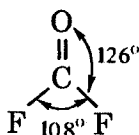


$\widehat{\text{HSeH}} = 91^\circ$

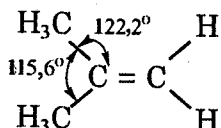


$\widehat{\text{HTeH}} = 90^\circ$

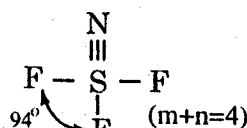
• Liên kết bội có lực đẩy mạnh hơn liên kết đơn, nên làm biến đổi đôi chút góc liên kết. Ví dụ, OCF_2 và $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$ đều có $m + n = 3$:



126°
 108°



$122,2^\circ$
 $115,6^\circ$



94° (m+n=4)

⁽¹⁾ Đối với các phân tử chứa hidro, lập luận về độ âm điện khi so sánh góc liên kết với các phân tử không chứa hidro nói chung không đúng.

- Trong các phân tử AX_4E_1 , AX_3E_2 và AX_2E_3 với $m + n = 5$, các cặp electron E chiếm vị trí xích đạo (hình 3.4 i, k, ℓ và bảng 3.1).

- Trong phân tử AX_4E_2 với $m + n = 6$, các cặp electron E chiếm vị trí trans (hình 3.4.0 và bảng 3.1).

Liên kết cộng hoá trị. Phương pháp obitan phân tử

Tồn tại một số sự kiện thực tế mà phương pháp VB không giải thích được, như liên kết được tạo thành chỉ bằng một electron, ví dụ H_2^+ ; tính thuận từ của các phân tử B_2 , O_2 ,...

Một phương pháp khác ra đời có hiệu quả hơn, đó là phương pháp obitan phân tử. Tuy nhiên phương pháp obitan phân tử cũng không giải quyết được mọi vấn đề của liên kết hoá học và cấu tạo phân tử, hơn nữa phương pháp obitan phân tử rất phức tạp, nên hiện nay người ta vẫn dùng song song với phương pháp VB.

Do tính phức tạp của phương pháp obitan phân tử, người ta phải dùng các phương pháp gần đúng. Phương pháp gần đúng thường dùng là phương pháp obitan phân tử – tổ hợp tuyến tính các obitan nguyên tử (Molecular Orbitals – Linear Combination of Atomic Orbitals, viết tắt là MO–LCAO).

Những giả thiết gần đúng của phương pháp MO–LCAO

- Coi các hạt nhân nguyên tử trong phân tử đứng yên. Mỗi electron trong phân tử được coi như chuyển động xung quanh một trường do tất cả các hạt nhân và các electron còn lại gây ra. Trạng thái của mỗi electron đó được đặc trưng bằng hàm sóng ϕ (phi). Hàm ϕ gọi là obitan phân tử (MO).

- Chỉ các AO hoá trị mới tạo thành các MO, các electron ở những lớp bên trong của mỗi nguyên tử trong phân tử liên kết chặt chẽ với hạt nhân từng nguyên tử, nên coi như thuộc riêng nguyên tử đó.

- Các MO được tạo thành bằng tổ hợp tuyến tính các AO tham gia liên kết. Ví dụ, các MO ϕ được tạo thành từ AO ψ_1 của nguyên tử 1 và AO ψ_2 của nguyên tử 2 bằng tổ hợp sau:

$$\phi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$$

Phương trình Schrödinger có dạng:

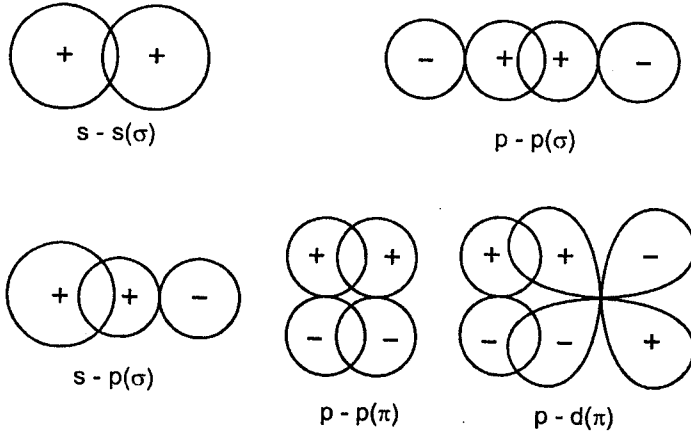
$$H\phi = E\phi$$

Giải phương trình này, sẽ xác định được hàm ϕ và các năng lượng E tương ứng.

Sự tổ hợp n AO sẽ tạo ra đúng n MO.

Điều kiện tổ hợp các AO

• Các AO phải có cùng tính chất đối xứng. Về mặt định tính, nếu các AO có cùng dấu ở miền xen phủ thì các AO đó có cùng tính chất đối xứng (hình 3.6).



Hình 3.6. Miền xen phủ cùng dấu các AO

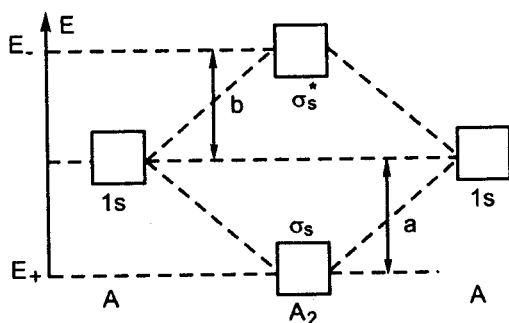
- Năng lượng các AO phải xấp xỉ nhau.
- Các AO phải xen phủ nhau rõ rệt.

Phương pháp MO-LCAO đối với các cấu tử $A_2^{n\pm}$ của chu kỳ 1

Các nguyên tử của chu kỳ 1 chỉ có một AO hoá trị là $1s$. Tổ hợp tuyến tính hai AO này sẽ tạo thành hai MO σ_s :

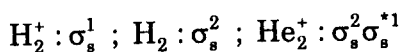
$$\phi_s = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 \begin{cases} \phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2) : E_-(MO\sigma_s^*) \\ \phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2) : E_+(MO\sigma_s) \end{cases}$$

MO liên kết σ_s có năng lượng E_+ thấp hơn năng lượng các AO $1s$ tham gia tổ hợp, còn MO phản liên kết σ_s^* có năng lượng cao hơn các AO $1s$ tham gia tổ hợp. Hình 3.7 là giản đồ năng lượng các MO của các cấu tử $A_2^{n\pm}$ chu kỳ 1.



Hình 3.7. Giải đồ năng lượng các MO của các phân tử A_2 và các ion A_2^{n+} của chu kỳ 1

Sự điền các electron vào các MO theo đúng các nguyên lý và quy tắc như sự điền các electron vào các AO. Ví dụ, cấu hình electron của H_2^+ , H_2 , He_1^+ như sau:



Bậc liên kết theo phương pháp MO

Theo phương pháp MO, bậc liên kết (độ bội liên kết hay chỉ số liên kết) giữa hai nguyên tử trong phân tử hai nguyên tử A_2 hay AB được tính như sau:

$$p_{rs} = \frac{1}{2}(n - n^*) \quad (3.1)$$

p_{rs} – bậc liên kết giữa hai nguyên tử r và s;

n – số electron trên MO liên kết;

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

Ví dụ, bậc liên kết $[H-H]^+$ với cấu hình electron σ_s^1 là:

$$p_{rs} = \frac{1}{2}(1 - 0) = 0,5$$

Theo phương pháp MO, bậc liên kết có thể là số thập phân.

Bảng 3.2 là một số đặc tính liên kết của H_2^+ , H_2 , He_2^+ và He_2 .

Bảng 3.2. Đặc tính liên kết của các cấu tử A_2^{n+} chu kỳ 1

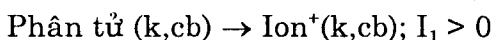
| Hệ | Cấu hình electron | Bậc liên kết | Năng lượng phân ly liên kết, kJ.mol^{-1} | Độ dài liên kết, nm |
|----------|----------------------------|--------------|---|---------------------|
| H_2^+ | σ_s^1 | 0,5 | 256 | 0,106 |
| H_2 | σ_s^2 | 1 | 432 | 0,074 |
| He_2^+ | $\sigma_s^2 \sigma_s^{*1}$ | 0,5 | 251 | 0,108 |
| He_2 | $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2}$ | 0 | 0 | – |

Bậc liên kết của H_2 lớn hơn H_2^+ , nên năng lượng phân ly liên kết H_2 lớn hơn so với H_2^+ và độ dài liên kết H-H ngắn hơn so với $[H-H]^+$.

Bậc liên kết của He_2 bằng không, nên không tồn tại phân tử He_2 .

So sánh năng lượng ion hoá giữa phân tử và các nguyên tử tạo thành nó

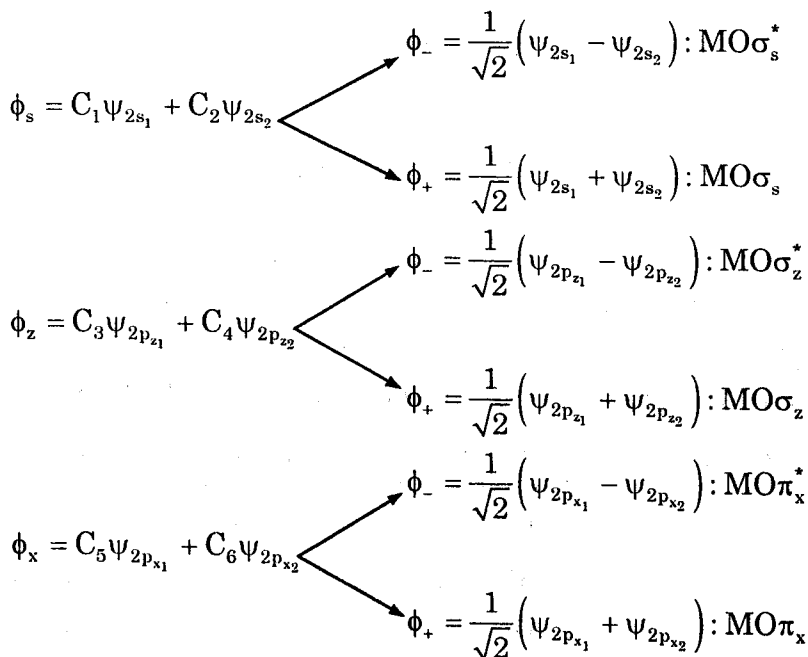
Năng lượng ion hoá thứ nhất của phân tử ứng với quá trình sau:



Khi phân tử bị ion hóa, thì electron bị bứt ra khỏi phân tử trước tiên là electron có năng lượng lớn nhất. Do đó nếu electron của phân tử bị bứt ra khi ion hoá ở trên MO liên kết thì I_1 lớn hơn so với nguyên tử tạo thành nó. Ngược lại I_1 của phân tử sẽ nhỏ hơn I_1 của nguyên tử tạo thành nó, nếu electron bị ion hoá của phân tử ở trên MO phản liên kết. Ví dụ, I_1 của phân tử H_2 là 1488 kJ.mol^{-1} , lớn hơn I_1 của nguyên tử H (I_1 của H = 1312 kJ.mol^{-1}).

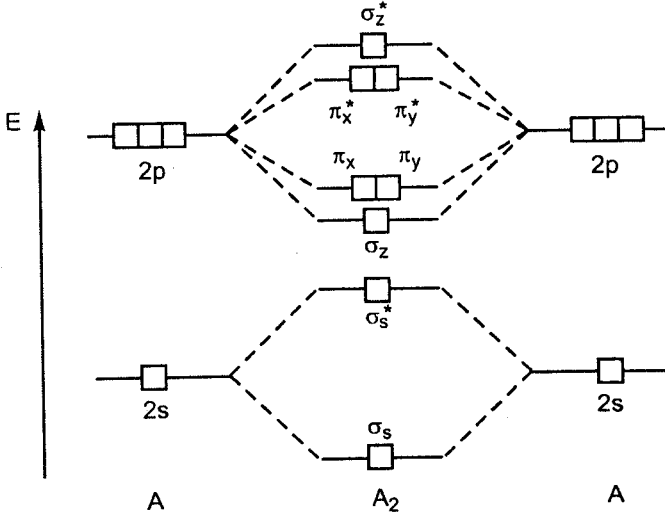
Phương pháp MO-LCAO đối với các cấu tử A_2^{n+} của chu kỳ 2

Mỗi nguyên tử A của chu kỳ 2 có bốn AO hoá trị là $2s$, $2p_x$, $2p_y$ và $2p_z$. Các MO được tạo thành từ các tổ hợp sau:

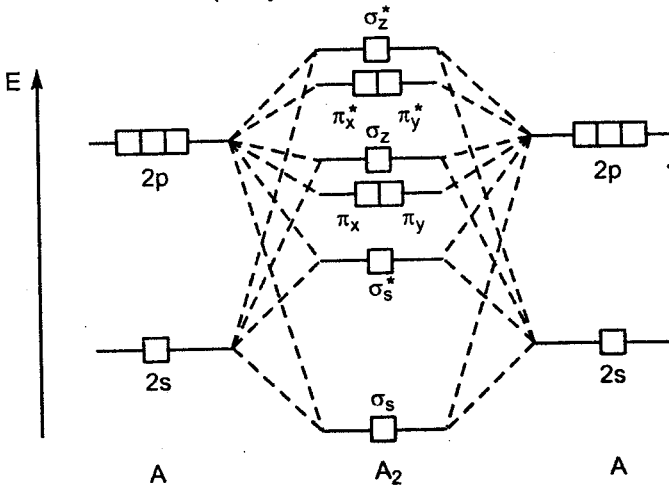


$$\phi_y = C_7\psi_{2p_{y1}} + C_8\psi_{2p_{y2}} \begin{cases} \phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2p_{y1}} - \psi_{2p_{y2}}) : \text{MO}\pi_y^* \\ \phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2p_{y1}} + \psi_{2p_{y2}}) : \text{MO}\pi_y \end{cases}$$

Các hình 3.8 và 3.9 là giản đồ năng lượng MO của các cấu tử $A_2^{n\pm}$ chu kỳ 2.



Hình 3.8. Giản đồ năng lượng các MO của các phân tử và ion $A_2^{n\pm}$ chu kỳ 2 (ở đây A là O, F và Ne)



Hình 3.9. Giản đồ năng lượng MO của các phân tử và ion $A_2^{n\pm}$ chu kỳ 2 (ở đây A là Li, Be, B, C và N)

Từ các giản đồ MO trên, ta có thể viết được dãy thứ tự năng lượng các MO tăng dần như sau:

$$\text{Theo hình 3.8: (KK)}\sigma_s\sigma_s^*\sigma_z\pi_x = \pi_y\pi_x^* = \pi_y^*\sigma_z^*$$

$$\text{Theo hình 3.9: (KK)}\sigma_s\sigma_s^*\pi_x = \pi_y\sigma_z\pi_x^* = \pi_y^*\sigma_z^*$$

Ký hiệu (KK) chỉ rằng, có bốn electron ở lớp K của hai nguyên tử A không tham gia tổ hợp tạo thành các MO. Khi viết cấu hình electron của $A_2^{n\pm}$ đôi khi người ta bỏ qua ký hiệu này.

Hai dãy năng lượng chỉ khác nhau về vị trí các MO π_x , π_y và σ_z . Sự khác nhau này được giải thích như sau. Ở các nguyên tử đầu chu kỳ từ Li đến N, hiệu năng lượng các AO hoá trị 2p và 2s nhỏ, nên khi tạo thành các MO có sự tương tác $\sigma_s - \sigma_z$. Ở các nguyên tử cuối chu kỳ O, F, Ne hiệu năng lượng 2p và 2s lớn, nên không có sự tương tác này.

Dựa vào các dãy năng lượng các MO, ta có thể viết được cấu hình electron của $A_2^{n\pm}$ chu kỳ 2. Ví dụ:

$$B_2: (KK)\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_x^1 = \pi_y^1$$

$$O_2: (KK)\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2\pi_x^2 = \pi_y^2\pi_x^{*1} = \pi_y^{*1}$$

$$O_2^{2-}: (KK)\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2\pi_x^2 = \pi_y^2\pi_x^{*2} = \pi_y^{*2}$$

Rõ ràng các phân tử B_2 và O_2 đều chứa các electron độc thân, nên chúng có tính thuận từ, mà phương pháp VB không giải thích được.

Phương pháp MO-LCAO đối với các cấu tử $AB^{n\pm}$ của chu kỳ 2

Hình 3.10 là giản đồ năng lượng MO của các cấu tử $AB^{n\pm}$ chu kỳ 2.

Giản đồ các MO 3.10 tương tự giản đồ 3.9. Sự khác nhau chỉ ở mức năng lượng các AO 2s và 2p giữa A và B. Nếu B có độ âm điện lớn hơn A thì mức năng lượng tương ứng của B thấp hơn.

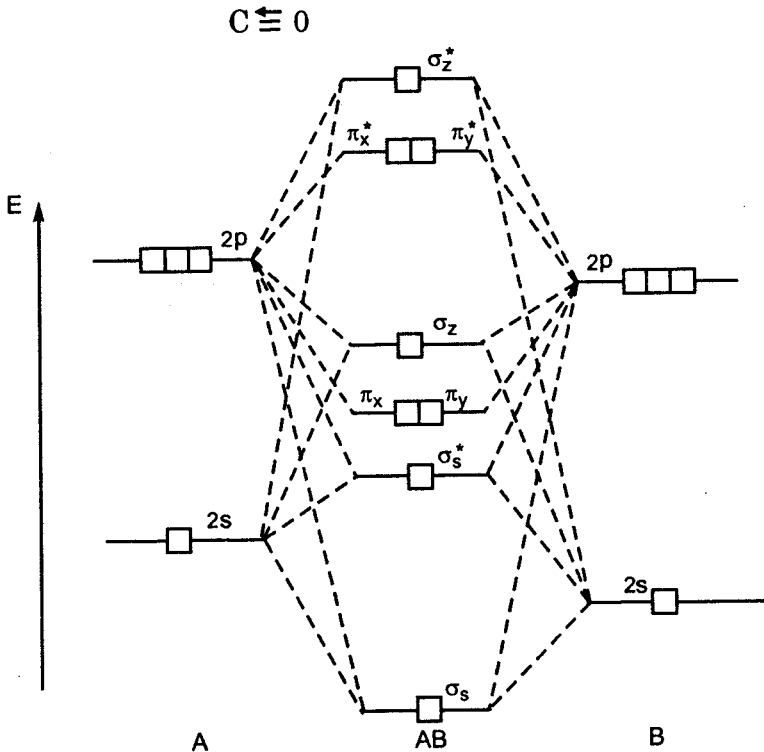
Dựa theo giản đồ 3.10, ta có thể viết cấu hình electron của các cấu tử $AB^{n\pm}$ chu kỳ 2. Ví dụ:

$$CO: (KK)\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_x^2 = \pi_y^2\sigma_z^2$$

Phân tử CO không có electron độc thân, nên có tính nghịch từ, có bậc liên kết:

$$p_{rs} = \frac{1}{2} (8 - 2) = 3$$

Liên kết ba trong phân tử CO được xác định bằng thực nghiệm.
 Theo phương pháp VB, liên kết ba trong phân tử CO như sau:



Hình 3.10. Giải đồ năng lượng MO của các cấu tử $AB^{n\pm}$ chu kỳ 2.

Phương pháp MO-LCAO đối với phân tử HF

Trong số bốn AO hoá trị của flo chỉ có một AO 2p tham gia tổ hợp được với AO 1s của hidro:

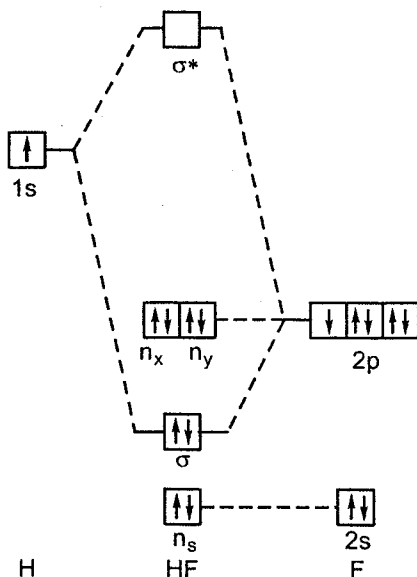
$$\phi = C_1\psi_{1s} + C_2\psi_{2p_z} \begin{cases} \phi_- = C_2\psi_{1s} - C_1\psi_{2p_z} : MO\sigma^* \\ \phi_+ = C_1\psi_{1s} + C_2\psi_{2p_z} : MO\sigma \end{cases}$$

Ba AO hoá trị còn lại của flo ($2p_x$, $2p_y$ và $2s$) không tổ hợp được với AO 1s của hidro, vì các AO $2p_x$ và $2p_y$ không cùng tính chất đối xứng với AO 1s của hidro, còn AO 2s có năng lượng thấp hơn nhiều so với năng lượng AO 1s của hidro. Ba AO này của flo ở trong phân tử HF là các MO không liên kết, năng lượng của chúng không biến đổi so với năng lượng 2p và 2s trong nguyên tử flo.

Cấu hình electron của phân tử HF: $n_s^2\sigma^2n_x^2n_y^2$.

Bậc liên kết H-F là: $p_{rs} = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$

Hình 3.11 là giản đồ năng lượng các MO của phân tử HF.



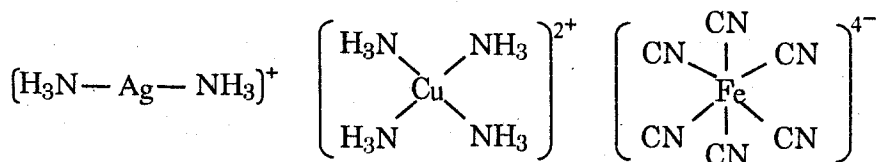
Hình 3.11. Giản đồ năng lượng các MO của phân tử HF

Phức chất

Ngoài những hợp chất thông thường như AgNO_3 , CuSO_4 , FeSO_4 ,... ta còn gặp những hợp chất phức tạp hơn, như $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,... Các hợp chất phức tạp này được gọi là các *phức chất* hoặc các *hợp chất phối trí*.

Các phân tử phức chất kể trên gồm hai ion, ion trong dấu móc vuông là *ion phức* hay *câu nội của phức chất*, ion ngoài dấu móc vuông là *câu ngoại của phức chất*.

Các ion phức trên có sơ đồ cấu tạo như sau:



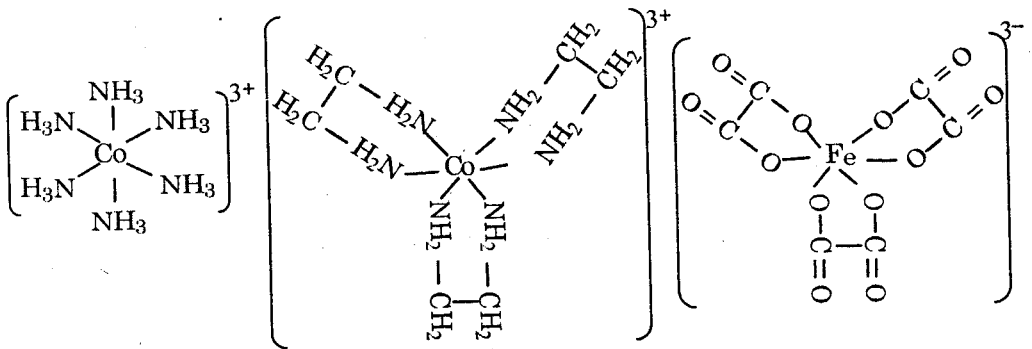
Từ sơ đồ cấu tạo ta thấy ion phức có hai thành phần. Các ion Ag^+ , Cu^{2+} và Fe^{2+} gọi là các *nhân trung tâm* của phức chất, chúng thường là các ion dương của các kim loại chuyển tiếp. Thành phần thứ hai là các *phối tử* (ligand). Các phối tử thường là các ion âm hay phân tử như CN^- , NH_3 trong các ion phức kể trên.

Dấu hiệu chính để nhận biết một phức chất là *trong ion phức số các liên kết với nhân trung tâm vượt quá số cần thiết ứng với hoá trị cổ điển của nhân trung tâm trong các hợp chất thông thường*. Ví dụ, Ag^+ có hoá trị một, nhưng lại có hai liên kết với hai phân tử NH_3 ; Cu^{2+} hoá trị hai, nhưng có bốn liên kết với bốn phân tử NH_3 , Fe^{2+} có hoá trị hai, nhưng lại có sáu liên kết với sáu ion CN^- .

Người ta cũng gặp những phức chất không có cầu ngoại như $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$; phức chất có nhiều hơn một nhân trung tâm, như $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$ hoặc một phân tử chứa hai ion phức, như $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$.

Dung lượng phối trí của phối tử

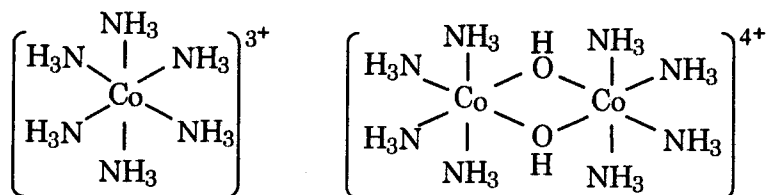
Số các nguyên tử của một phối tử liên kết trực tiếp với nhân trung tâm là *dung lượng phối trí của phối tử*. Ví dụ:



Phối tử NH_3 có một nguyên tử (nguyên tử N) liên kết trực tiếp với nhân trung tâm Co^{3+} , nên NH_3 có dung lượng phối trí bằng một. Mỗi phối tử etilendiamin $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ và ion oxalat $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ đều có hai nguyên tử liên kết trực tiếp với nhân trung tâm, nên chúng có dung lượng phối trí bằng hai.

Số phối trí của nhân trung tâm

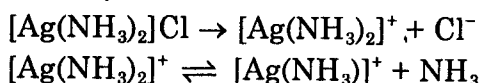
Số các nguyên tử của các phối tử trong ion phức liên kết trực tiếp với một nhân trung tâm là *số phối trí của nhân trung tâm*. Ví dụ:



Số phối trí của Co^{3+} ở hai ion phức trên đều bằng 6.

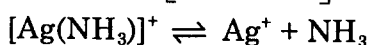
Sự điện ly của phức chất trong dung dịch

Khi phức chất hoà tan trong nước, phân tử của nó, nói chung, phân ly mạnh ra ion phức và ion cầu ngoại. Sau đó ion phức phân ly yếu từng nấc ra các phối tử. Ví dụ:



Nấc phân ly này ứng với hằng số:

$$K_1(d) = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$



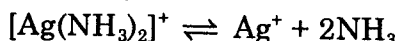
ứng với hằng số phân ly:

$$K_2(d) = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}$$

Hằng số phân ly tổng hợp của ion phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ là:

$$\beta_2^{-1} = (K_1 \cdot K_2)_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

ứng với phương trình điện ly tổng như sau:



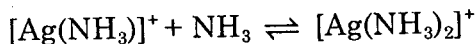
Đối với phức chất, người ta hay dùng hằng số tạo thành từng nấc và hằng số tạo thành tổng hợp (đôi khi cũng gọi là hằng số bền từng nấc và hằng số bền tổng hợp). Ví dụ:



ứng với hằng số tạo thành nấc thứ nhất K_1 và cũng là hằng số tạo thành tổng hợp β_1 :

$$K_1 = \beta_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}$$

Hằng số tạo thành nấc thứ hai K_2 ứng với phương trình:

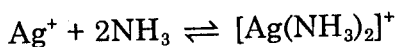


$$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}$$

Hằng số tạo thành tổng hợp β_2 :

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

ứng với phương trình:



Phân tử không cực và phân tử có cực

Phân tử mà các trọng tâm điện tích dương của các hạt nhân và trọng tâm điện tích âm của các electron trùng nhau là phân tử không cực. Đó là các phân tử có cấu trúc hoàn toàn đối xứng, như phân tử A_2 , các phân tử tam giác đều BF_3 , SO_3 ; các phân tử bốn mặt đều CH_4 , CCl_4 , SiH_4 , phân tử tám mặt đều SF_6 ,...

Phân tử mà các trọng tâm điện tích dương và âm không trùng nhau là phân tử có cực. Đó là các phân tử có cấu trúc không đối xứng, như AB trong đó A có độ âm điện khác B; các phân tử H_2O , SO_2 có cấu trúc gấp khúc; các phân tử chóp tam giác NH_3 , PCl_3 ; các phân tử bốn mặt lệch CHCl_3 , POCl_3 ,...

Momen lưỡng cực của phân tử

Khi hai nguyên tử A và X có độ âm điện khác nhau liên kết với nhau tạo thành phân tử AX, thì phân tử này có cực và nó có một momen lưỡng cực μ . Nếu độ âm điện của X lớn hơn của A thì cặp electron liên kết lệch về phía nguyên tử X, nên ở X xuất hiện điện tích âm $-q$ và ở A xuất hiện điện tích dương $+q$. Momen lưỡng cực của phân tử được tính theo công thức:

$$\mu = ql \quad (3.2)$$

q – giá trị tuyệt đối của điện tích trên A hoặc trên X, C;

l – độ dài liên kết A–X (độ dài lưỡng cực), m

Vậy μ có đơn vị là C.m. Tuy nhiên đơn vị của μ thường dùng là Debye (D):

$$1D = 3,33.10^{-30} \text{ C.m}$$

Ví dụ, trong phân tử $\overset{\delta+}{\text{H}}-\overset{\delta-}{\text{F}}$, $q = \delta \times e$. Bằng thực nghiệm, người ta đã xác định được $\mu(\text{HF}) = 1,83D$ và $\ell = 0,092\text{nm}$. Từ đó:

$$\delta = \frac{1,83 \times 3,33.10^{-30}}{1,602.10^{-19} \times 0,092.10^{-9}} = 0,41$$

Vậy độ ion của liên kết H-F là 41%.

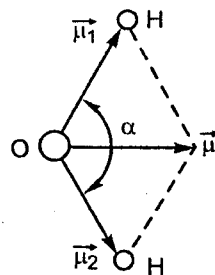
Momen lưỡng cực là đại lượng vectơ, thường quy ước từ âm sang dương. Momen lưỡng cực của phân tử nhiều nguyên tử là tổng các vectơ momen các liên kết. Ví dụ, phân tử H_2O với khoảng cách $\ell_{\text{O-H}} = 0,0957\text{nm}$, góc $\widehat{\text{HOH}} = 104,5^\circ$ và $\mu = 1,85D$. Momen lưỡng cực của phân tử H_2O là sự đóng góp của hai momen lưỡng cực liên kết O-H và của hai cặp electron hoá trị không liên kết của oxi. Tuy nhiên vì không biết được điện tích thực và khoảng cách thực giữa các cặp electron đó, nên không đánh giá được sự đóng góp của chúng, ta bỏ qua chúng khi tính toán (hình 3.12):

$$\mu = \mu_1 \cos \frac{\alpha}{2} + \mu_2 \cos \frac{\alpha}{2}$$

$$\mu = 2\mu_1 \cos \frac{\alpha}{2}$$

$$\rightarrow \mu_1 = \frac{1,85}{2 \cos 52,25} = 1,51D$$

$\mu_1 = \mu_2$ là momen lưỡng cực của liên kết O-H. Từ giá trị này ta có thể tính được phần trăm ion của liên kết O-H.



Hình 3.12. Momen lưỡng cực của phân tử H_2O

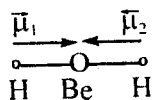
Giả thiết liên kết O-H là 100% ion, thì μ_{gt} của liên kết O-H là:

$$\mu_{\text{gt}} = \frac{1,602.10^{-19} \times 0,0957.10^{-9}}{3,33.10^{-30}} = 4,60D$$

Phần trăm ion của liên kết O-H là:

$$I_{\text{O-H}} = \frac{1,51}{4,60} \times 100\% = 32,8\%$$

Những phân tử không có cực (phân tử có cấu trúc hoàn toàn đối xứng) thì momen lưỡng cực bằng không ($\mu = 0$). Ví dụ, phân tử BeH_2 có cấu trúc thẳng:



Hai momen lưỡng cực liên kết Be-H bằng nhau, nhưng định hướng ngược nhau, nên momen tổng của phân tử $\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = 0$

Tương tác Van der Waals

Tương tác Van der Waals là lực hút giữa các phân tử. Tương tác này có tác dụng chuyển chất ở trạng khí thành lỏng và lỏng thành rắn.

Tương tác Van der Waals gồm ba kiểu là tương tác định hướng, tương tác cảm ứng và tương tác khuếch tán.

- *Tương tác định hướng* là tương tác giữa các phân tử có $\mu > 0$. Năng lượng tương ứng có tên là năng lượng Keesom, được tính bằng công thức sau:

$$E_K = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{kTd^6} \quad (3.3)$$

μ – momen lưỡng cực của phân tử, C.m;

ϵ_0 – hằng số điện môi của chân không, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$;

k – hằng số Boltzmann, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$;

T – nhiệt độ tuyệt đối, K;

d – khoảng cách giữa hai phân tử, m.

- *Tương tác cảm ứng*. Khi các phân tử có $\mu > 0$ tương tác định hướng với nhau sẽ làm biến dạng phân tử và dẫn đến tương tác bổ sung gọi là tương tác cảm ứng. Năng lượng tương ứng là năng lượng Debye, được tính bằng công thức sau:

$$E_D = -\frac{2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{\alpha\mu^2}{d^6} \quad (3.4)$$

α – độ phân cực của phân tử, m^3 .

- *Tương tác khuếch tán*. Hai kiểu tương tác trên chưa giải thích được sự hoá lỏng và hoá rắn của các chất có $\mu = 0$. Do sự chuyển động không ngừng của các electron trong phân tử không cực làm cho có thời

điểm các trọng tâm điện tích dương và âm của phân tử lệch nhau. Khi đó xuất hiện momen lưỡng cực tạm thời, tạo ra tương tác khuếch tán. Năng lượng tương ứng là năng lượng London:

$$E_L = -\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{I_1^2}{2I_1} \cdot \frac{\alpha^2}{d^6} \quad (3.5)$$

I_1 – năng lượng ion hoá thứ nhất của phân tử, J.

Những chất gồm các phân tử có $\mu = 0$, chỉ có tương tác khuếch tán. Những chất gồm các phân tử có $\mu > 0$, có đủ ba loại tương tác:

$$E_K + E_D + E_L = -\frac{A}{d^6}$$

Tương tác Van der Waals là lực hút giữa các phân tử, nhưng chỉ tới giới hạn nào đó, khi mà các obitan của các phân tử xen phủ nhau, thì xuất hiện lực đẩy và các phân tử ở trạng thái cân bằng. Lực đẩy này là số dương, tỷ lệ với d^{-12} .

Năng lượng toàn phần giữa hai phân tử là:

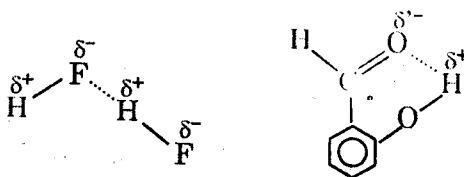
$$E_{\min} = -\frac{A}{d^6} + \frac{B}{d^{12}} \quad (3.6)$$

Tương tác Van der Waals rất yếu so với năng lượng liên kết cộng hoá trị và ion, nên nó ảnh hưởng chủ yếu đến tính chất vật lý của các chất.

Nói chung tương tác Van der Waals tăng theo momen lưỡng cực, kích thước và khối lượng phân tử. Ví dụ, từ flo đến iot trong nhóm halogen ($\mu_{X_2} = 0$), kích thước và khối lượng phân tử X_2 tăng, nên tương tác Van der Waals tăng, làm cho nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi tăng.

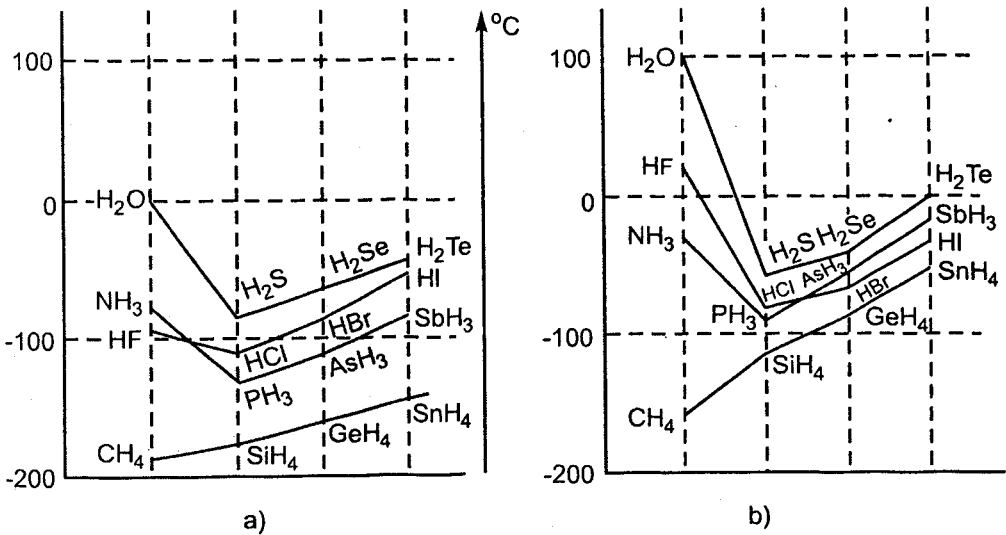
Liên kết hidro

Liên kết hidro là liên kết phụ giữa nguyên tử hidro đã liên kết với nguyên tử có độ âm điện lớn A (đặc biệt A là F, O và N) và một nguyên tử khác cũng có độ âm điện lớn và còn đôi electron hoá trị chưa liên kết. Liên kết hidro thường được biểu diễn bằng những dấu chấm. Ví dụ:



Liên kết hidro mạnh ở các hợp chất của flo, oxi, yếu hơn ở các hợp chất của nitơ và yếu hơn nhiều ở các hợp chất của clo, lưu huỳnh.

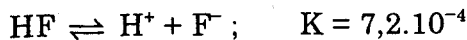
Liên kết hidro là liên kết yếu, nên ảnh hưởng chủ yếu đến tính chất vật lý của các chất. Ví dụ, theo chiều HF-HCl-HBr-HI: nhiệt độ nóng chảy và sôi giảm từ HF đến HCl, nhưng tăng từ HCl đến HI, vì ở HF có liên kết hidro mạnh. Tình hình tương tự theo các dãy H₂O-H₂S-H₂Se-H₂Te và NH₃-PH₃-AsH₃-SbH₃ (hình 3.13).



Hình 3.13. a) Nhiệt độ nóng chảy; b) Nhiệt độ sôi

HF hoà tan trong nước theo tỷ lệ bất kỳ, NH₃ hoà tan rất nhiều trong nước (700 thể tích khí NH₃ trong một thể tích nước ở điều kiện thường) cũng do sự đóng góp lớn của liên kết hidro giữa các phân tử hoà tan và các phân tử nước.

Nước có nhiệt dung cao bất thường cũng có nguyên nhân của liên kết hidro. HF là axit yếu trong nước, một phần do liên kết hidro:



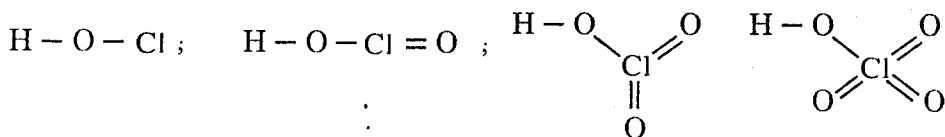
Trong ion HF₂⁻ tồn tại liên kết hidro F⁻...H-F.

BÀI TẬP

3.1. Giải thích tại sao flo và clo ở cùng nhóm VII A, nhưng flo chỉ có hoá trị 1, trong khi đó clo có thể có hoá trị 1, 3, 5, 7. Lấy ví dụ minh họa.

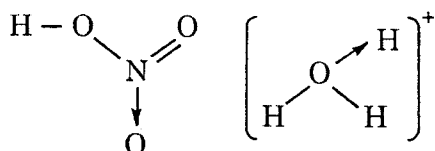
Giải:

F không có AO hoá trị 2d, trong khi đó Cl có AO hoá trị 3d.



3.2. Oxi có thể thể hiện cộng hoá trị 1, 2 và 3 trong các hợp chất. Lấy ví dụ minh họa.

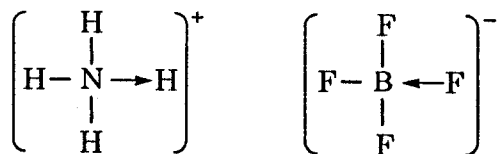
Giải:



3.3. Giải thích tại sao N có 5 electron hoá trị, B chỉ có 3 electron hoá trị, nhưng chúng có thể tạo được tối đa 4 liên kết cộng hoá trị. Lấy ví dụ minh họa.

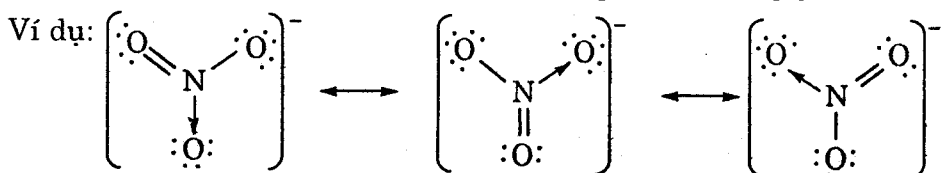
Giải:

Vì N và B ở chu kỳ 2, có tối đa 4 AO hoá trị. Trong số bốn liên kết cộng hoá trị, có một liên kết cho - nhận. Ví dụ:

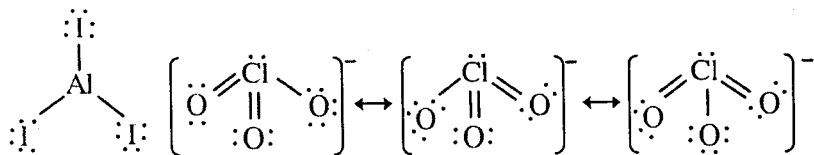


3.4. Viết công thức Lewis khả dĩ nhất cho các phân tử và ion sau, bao gồm tất cả các cấu trúc cộng hưởng: AlI_3 , CS_2 , HCOOH , COCl_2 , ClO_3^- và NO_3^- .

Giải: Cấu trúc của CS_2 , HCOOH , COCl_2 và NO_3^- tuân theo quy tắc octet.



AlI_3 và ClO_3^- không tuân theo quy tắc octet:



3.5. Sử dụng thuyết Gillespie, hãy xác định cấu trúc của các phân tử và ion sau, đồng thời cho biết kiểu lai hoá các AO hoá trị của nguyên tử trung tâm và so sánh góc liên kết giữa chúng.

- CF_4 và NF_3 ;
- NO_2 , NO_2^+ , NO_2^- ;
- OF_2 , OCl_2 ;
- NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 .

Giải:

a) CF_4 : bốn mặt đều; NF_3 : chóp tam giác. Ở C và N đều có lai hoá sp^3 . Góc $\widehat{FCF} = 109^\circ 28' > \widehat{FNF}$.

b) NO_2 : gấp khúc; NO_2^+ : thẳng; NO_2^- : gấp khúc.

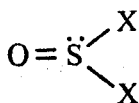
Ở N trong NO_2 và NO_2^- có lai hoá sp^2 . Ở N trong NO_2^+ có lai hoá sp . Ở NO_2^+ góc $\widehat{ONO} = 180^\circ > \widehat{ONO}$ ở $NO_2 > \widehat{ONO}$ ở NO_2^- .

c) OF_2 và OCl_2 đều có dạng gấp khúc và ở oxi đều có lai hoá sp^3 . Góc $\widehat{FOF} < \widehat{ClOCl}$ vì $\chi_F > \chi_{Cl}$.

d) Cả 4 phân tử đều có cấu trúc chóp tam giác. Ở nguyên tử trung tâm đều có lai hoá sp^3 . Góc \widehat{HXH} giảm dần từ NH_3 đến SbH_3 trong nhóm, vì độ âm điện của nguyên tử trung tâm giảm dần theo dãy: N-P-As-Sb.

3.6. Dựa vào thuyết Gillespie, hãy so sánh góc liên kết \widehat{XSX} giữa các phân tử sau: SOF_2 , $SOCl_2$ và $SOBr_2$.

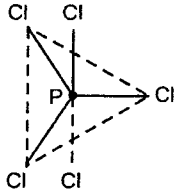
Giải:



Góc $\widehat{FSF} < \widehat{ClSCl} < \widehat{BrSBr}$ vì $\chi_F > \chi_{Cl} > \chi_{Br}$.

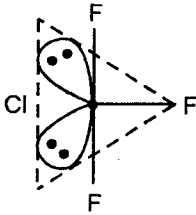
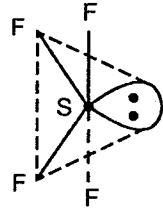
3.7. Hãy cho biết cấu trúc của các phân tử sau theo thuyết Gillespie, đồng thời cho biết kiểu lai hoá các AO hoá trị của nguyên tử trung tâm: PCl_5 , SF_4 , ClF_3 , SF_6 , BrF_5 và XeF_4 .

Giải:

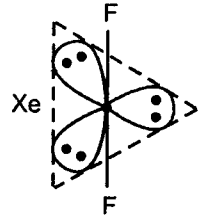


Phân tử PCl_5 có công thức VSEPR: AX_5E_0 , có cấu trúc chóp đôi tam giác. Ở P có lai hoá sp^3d .

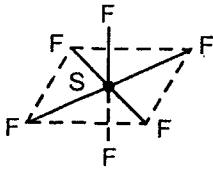
SF_4 với công thức VSEPR: AX_4E_1 , có dạng bốn mặt lệch. Ở S có lai hoá sp^3d .



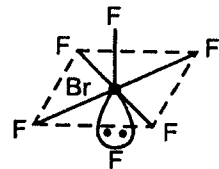
ClF_3 với công thức VSEPR: AX_3E_2 , có dạng chữ T. Ở Cl có lai hoá sp^3d .



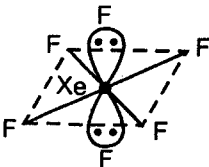
XeF_2 với công thức VSEPR: AX_2E_3 , có dạng thẳng. Ở Xe có lai hoá sp^3d .



SF_6 với công thức VSEPR: AX_6E_0 , có hình tám mặt đều. Ở S có lai hoá sp^3d^2 .



BrF_5 với công thức VSEPR: AX_5E_1 , có hình chóp vuông. Ở Br có lai hoá sp^3d^2 .



XeF_4 với công thức VSEPR: AX_4E_2 , có hình vuông. Ở Xe có lai hoá sp^3d^2 .

3.8. MO tạo bởi ψ_A của nguyên tử A và ψ_B của nguyên tử B có dạng $\phi = C_A\psi_A + C_B\psi_B$. Tính thời gian electron trên MO này chuyển động ở phía nguyên tử A và ở phía nguyên tử B khi:

- A và B đều là oxi. Tính C_A và C_B ;
- A là kali, B là flo (liên kết KF là 100% ion);
- Tìm dạng của MO để 90% thời gian electron chuyển động trên ψ_A và 10% trên ψ_B .

Giải:

a) A và B là oxi: $C_A = C_B$, nên 50% electron trên MO chuyển động ở A và 50% ở B:

$$\frac{C_A^2}{C_A^2 + C_B^2} = 0,50 \text{ và } C_A^2 + C_B^2 = 1 \Rightarrow C_A = \sqrt{0,50} = 0,707 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\Rightarrow \phi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a + \psi_b)$$

b) KF: electron này 100% ở flo và 0% ở kali.

$$c) \frac{C_A^2}{C_A^2 + C_B^2} = 0,90 \text{ và } C_A^2 + C_B^2 = 1 \Rightarrow C_A = \sqrt{0,90} = 0,95$$

$$C_B = \sqrt{0,10} = 0,32$$

$$\phi = 0,95\psi_A + 0,32\psi_B$$

3.9. Viết cấu hình electron của các phân tử và ion O_2 , O_2^+ , O_2^- , O_2^{2-} theo phương pháp MO-LCAO:

- Cấu tử nào là thuận từ, nghịch từ?
- So sánh I_1 giữa các cấu tử;
- So sánh I_1 giữa phân tử O_2 và nguyên tử O;
- Tính bậc liên kết của các cấu tử;
- Giải thích các số liệu về độ dài liên kết (ℓ) của các cấu tử:

| Cấu tử | O_2^{2-} | O_2^- | O_2 | O_2^+ |
|-------------|------------|---------|-------|---------|
| ℓ (nm) | 0,149 | 0,126 | 0,121 | 0,112 |

g) Sắp xếp các cấu tử theo chiều năng lượng phân ly liên kết tăng dần.

Giải:

a) O_2 : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*1} = \pi_y^{*1}$; thuận từ,

O_2^+ : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*1}$; thuận từ,

O_2^- : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*2} = \pi_y^{*1}$; thuận từ,

O_2^{2-} : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*2} = \pi_y^{*2}$; nghịch từ;

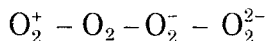
b) I_1 giảm theo thứ tự sau: $O_2^+ - O_2 - O_2^- - O_2^{2-}$;

c) $I_1(O_2) < I_1(O)$;

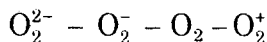
d) $p_{rs}(O_2) = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$, $p_{rs}(O_2^+) = 2,5$

$p_{rs}(O_2^-) = 1,5$, $p_{rs}(O_2^{2-}) = 1$;

e) Bậc liên kết giảm dần dẫn đến độ dài liên kết tăng dần theo chiều:



g) Năng lượng phân ly liên kết tăng theo chiều bậc liên kết tăng:



3.10. Dùng phương pháp MO-LCAO giải thích:

a) Tại sao phân tử Be_2 không tồn tại;

b) Độ bền của liên kết trong phân tử N_2 lớn hơn trong ion N_2^+ , còn độ bền liên kết trong phân tử F_2 lại bé hơn trong ion F_2^+ .

Giải:

a) Be_2 : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \Rightarrow p_{rs} = \frac{1}{2}(2 - 2) = 0$, nên Be_2 không tồn tại;

b) N_2 : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 = \pi_y^2 \sigma_z^2 \Rightarrow p_{rs} = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$,

N_2^+ : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 = \pi_y^2 \sigma_z^1 \Rightarrow p_{rs} = \frac{1}{2}(7 - 2) = 2,5$

$p_{rs}(N_2) > p_{rs}(N_2^+)$, nên liên kết trong N_2 bền hơn.

F_2 : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*2} = \pi_y^{*2} \Rightarrow p_{rs} = \frac{1}{2}(8 - 6) = 1$,

F_2^+ : (KK) $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{*2} = \pi_y^{*1} \Rightarrow p_{rs} = \frac{1}{2}(8 - 5) = 1,5$,

$p_{rs}(F_2) < p_{rs}(F_2^+)$, nên liên kết trong F_2^+ bền hơn.

3.11. Viết cấu hình electron của phân tử CN và ion CN⁻ theo phương pháp MO-LCAO:

- a) So sánh độ bền liên kết và độ dài liên kết trong CN và CN⁻;
 b) So sánh năng lượng ion hoá thứ nhất giữa CN và các nguyên tử C và N.

Giải:

$$\text{a) CN: (KK)\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 = \pi_y^2 \sigma_z^1 \Rightarrow p_{rs} = \frac{1}{2}(7-2) = 2,5,$$

$$\text{CN}^- : (\text{KK})\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 = \pi_y^2 \sigma_z^2 \Rightarrow p_{rs} = \frac{1}{2}(8-2) = 3$$

$p_{rs}(\text{CN}^-) > p_{rs}(\text{CN})$, nên liên kết trong CN⁻ bền hơn và độ dài liên kết ngắn hơn;

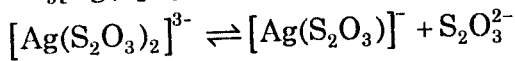
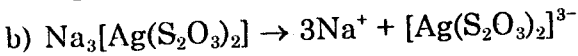
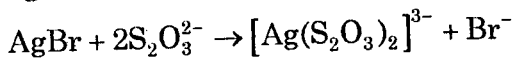
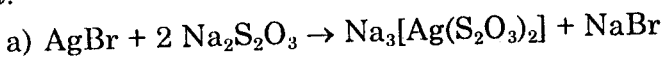
b) $I_1(\text{CN}) > I_1$ của C và của N, vì electron bị ion hoá ở CN nằm trên MO liên kết σ_z .

3.12. AgBr rất ít tan trong nước, nhưng dễ tan trong dung dịch Na₂S₂O₃ (chất định hình dùng trong nhiếp ảnh đen - trắng) do tạo thành ion phức bền:

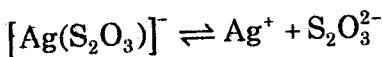
a) Viết phương trình phản ứng xảy ra dưới dạng phân tử và ion, biết rằng Ag⁺ có số phối trí bằng hai và ion S₂O₃²⁻ có dung lượng phối trí bằng một.

b) Viết phương trình điện ly của phức chất tạo thành, kèm theo các phương trình hằng số phân ly từng nấc và tổng hợp của ion phức.

Giải:



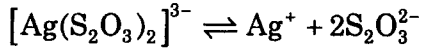
$$K_1(d) = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}$$



$$K_2(d) = \frac{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-]}$$

$$(K_1 \cdot K_2)_d = \beta_2^{-1} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}$$

β_2^{-1} ứng với phương trình điện ly là:



3.13. Trong số các phân tử dưới đây, phân tử nào có cực, phân tử nào không cực, phân tử nào có momen lưỡng cực lớn hơn không, phân tử nào có $\mu = 0$? BeCl_2 , H_2S , CCl_4 , BCl_3 , PF_3 , HCN , SO_2 , SO_3 , HBr .

Giải:

Các phân tử sau có cực, nên có $\mu > 0$: H_2S , PF_3 , HCN , SO_2 , HBr .

Các phân tử sau không có cực, nên $\mu = 0$: BeCl_2 , CCl_4 , BCl_3 , SO_3 .

3.14. Xác định phần trăm đặc tính ion và điện tích mà nguyên tử mang trong các phân tử HCl và HI , biết rằng $\mu(\text{HCl}) = 1,07\text{D}$; $\mu(\text{HI}) = 0,44\text{D}$; độ dài liên kết $\ell(\text{HCl}) = 0,127\text{nm}$; $\ell(\text{HI}) = 0,161\text{nm}$.

Giải:

$$\text{HCl}: \frac{1,07 \times 3,33 \cdot 10^{-30}}{1,602 \cdot 10^{-19} \times 0,127 \cdot 10^{-9}} \times 100\% = 18\% \Rightarrow \overset{\delta+}{\text{H}} - \overset{\delta-}{\text{Cl}} \text{ với } |\delta| = 0,18.$$

$$\text{HI}: \frac{0,44 \cdot 3,33 \cdot 10^{-30}}{1,602 \cdot 10^{-19} \times 0,161 \cdot 10^{-9}} \times 100\% = 6\% \Rightarrow \overset{\delta+}{\text{H}} - \overset{\delta-}{\text{I}} \text{ với } |\delta| = 0,06.$$

3.15. Tính tương tác Van der Waals giữa hai phân tử HCl , dựa vào các số liệu dưới đây:

$$\mu = 1,07\text{D}; \alpha = 2,93 \cdot 10^{-40}\text{m}^3; I_1 = 2,195 \cdot 10^{-18}\text{J};$$

$$d = 0,250\text{nm} \text{ và } T = 298\text{K}$$

Giải:

$$E_K = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{kTd^6} \cdot N_A$$

$$\text{Với } \mu = 1,07 \times 3,33 \cdot 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}; \epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}\text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}; \pi = 3,1416;$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}; T = 298\text{K}; d = 0,250 \cdot 10^{-9}\text{m}; N_A = 6,022 \cdot 10^{23}\text{mol}^{-1}.$$

$$E_K = -5,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E_D = -\frac{2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{\alpha\mu^2}{d^6} \cdot N_A$$

Với $\alpha = 2,93 \cdot 10^{-40} \text{ m}^3$:

$$E_D = -1,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_L = -\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{I_1^2}{2I_1} \cdot \frac{\alpha^2}{d^6} \cdot N_A$$

Với $I_1 = 2,195 \cdot 10^{-18} \text{ J}$:

$$E_L = -28,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.16. So sánh nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi giữa CH_4 và CCl_4 , giữa $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ và CH_3OCH_3 . Giải thích.

Giải:

Nhiệt độ nóng chảy và sôi của CCl_4 cao hơn so với CH_4 , vì hai phân tử này đều có $\mu = 0$, nhưng CCl_4 có khối lượng và kích thước lớn hơn. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ có nhiệt độ nóng chảy và sôi cao hơn so với CH_3OCH_3 , vì hai phân tử đều có khối lượng bằng nhau, nhưng ở $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ có liên kết hidro.

Bài tập tự giải

3.17. Theo phương pháp VB hãy giải thích:

a) Trạng thái hoá trị có thể có của oxi, lưu huỳnh và brom.

b) Vì sao nguyên tố nitơ không thể có hoá trị 5?

Đ.S. a) Oxi không có AO hoá trị 2d, nên chỉ có trạng thái hoá trị 2.

Lưu huỳnh có thể có hoá trị 2, 4 và 6 vì có AO hoá trị 3d.

Brom có thể có hoá trị 1, 3, 5 và 7 vì có các AO hoá trị 4d.

3.18. a) Nêu công thức một hợp chất ion chỉ chứa các nguyên tố phi kim.

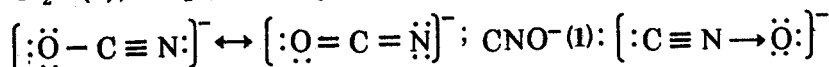
b) Nêu công thức một hợp chất ion chứa một kim loại mạnh nhất và một phi kim mạnh nhất.

Đ.S. a) NH_4NO_3 ; b) AtF .

3.19. Viết công thức Lewis khả dĩ nhất cho các phân tử và ion sau, bao gồm tất cả các cấu trúc cộng hưởng: H_2S , NO_2 , ClO_4^- , OCN^- (ion xianat, nguyên tử C ở trung tâm), CNO^- (ion isoxianat, nguyên tử N ở trung tâm).

Đ.S. Số cấu trúc cộng hưởng như sau:

H_2S (1); NO_2 (2); ClO_4^- (4); OCN^- (2) đó là



3.20. Giống bài 3.19 cho các phân tử và ion sau: PO_4^{3-} , N_2O , BeCl_2 , AsF_5 , AlCl_4^- .

D.S. Số cấu trúc cộng hưởng:

PO_4^{3-} (4); N_2O (1); BeCl_2 (1); AsF_5 (1); AlCl_4^- (1).

3.21. Sử dụng thuyết Gillespie, hãy xác định cấu trúc của các phân tử và ion dưới đây, đồng thời cho biết kiểu lai hoá các AO hoá trị của nguyên tử trung tâm và so sánh góc liên kết trong từng dãy một:

- PH_3 và PH_4^+ ;
- SF_2 và SCl_2 ;
- PCl_3 , PBr_3 , PI_3 ;
- PI_3 , AsI_3 , SbI_3 .

D.S. a) PH_3 : chóp tam giác, PH_4^+ : bốn mặt đều. Ở P đều có lai hoá sp^3 .

Góc $\widehat{\text{HPH}}$ ở PH_4^+ = $109^\circ 28'$ > góc $\widehat{\text{HPH}}$ ở PH_3 .

b) SF_2 và SCl_2 : gấp khúc. Ở S đều có lai hoá sp^3 .

Góc $\widehat{\text{FSF}} < \widehat{\text{ClFCl}}$.

c) PCl_3 , PBr_3 và PI_3 : chóp tam giác. Ở P đều có lai hoá sp^3 . Góc $\widehat{\text{ClPCl}} < \widehat{\text{BrPBr}} < \widehat{\text{IPI}}$.

d) PI_3 , AsI_3 và SbI_3 : chóp tam giác. Ở P, As và Sb đều có lai hoá sp^3 . Góc $\widehat{\text{IPI}} > \widehat{\text{IAsI}} > \widehat{\text{ISbI}}$.

3.22. So sánh các góc liên kết $\widehat{\text{OSO}}$ và $\widehat{\text{FSF}}$ trong phân tử SO_2F_2 và góc $\widehat{\text{X SX}}$ giữa hai phân tử sau: SO_2Cl_2 và SO_2F_2 .

D.S. Trong phân tử góc $\widehat{\text{OSO}} > \widehat{\text{FSF}}$.

Giữa hai phân tử $\widehat{\text{FSF}} < \widehat{\text{ClSCl}}$.

3.23. Xác định cấu trúc của các phân tử và ion sau theo thuyết Gillespie, đồng thời cho biết kiểu lai hoá các AO hoá trị của nguyên tử trung tâm: SOF_4 , TeCl_4 , BrF_3 , I_3^- , IOF_5 , SbCl_5^- , ICl_4^- .

Đ.S. SOF_4 , TeCl_4 , BrF_3 và I_3^- : ở nguyên tử trung tâm đều có lai hoá sp^3d .

SOF_4 : dạng chóp đôi tam giác;

TeCl_4 : bốn mặt lặc;

BrF_3 : hình chữ T;

I_3^- : thẳng.

IOF_5 , SbCl_5^- và ICl_4^- : ở nguyên tử trung tâm đều có lai hoá sp^3d^2 .

IOF_5 : tám mặt lặc;

SbCl_5^- : chóp đáy vuông;

ICl_4^- : hình vuông.

3.24. Ion C_2^{2-} tồn tại trong một số hợp chất, ví dụ CaC_2 :

a) Viết cấu hình electron của phân tử C_2 và ion C_2^{2-} theo phương pháp MO-LCAO.

b) So sánh độ bền liên kết, độ dài liên kết và năng lượng ion hoá I_1 giữa C_2 và C_2^{2-} .

c) So sánh năng lượng ion hoá I_1 giữa C_2 và nguyên tử C.

Đ.S. a) C_2 : $(\text{KK})\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_x^2 = \pi_y^2$;

$$\text{C}_2^{2-} : (\text{KK})\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_x^2 = \pi_y^2\sigma_z^2.$$

$$\text{b) } p_{rs}(\text{C}_2) = \frac{1}{2}(6 - 2) = 2; p_{rs}(\text{C}_2^{2-}) = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3.$$

Liên kết trong C_2^{2-} bền hơn trong C_2 và độ dài liên kết trong C_2^{2-} ngắn hơn.

$$I_1(\text{C}_2) > I_1(\text{C}_2^{2-}).$$

c) $I_1(\text{C}_2) > I_1$ của C.

3.25. Viết cấu hình electron của phân tử I_2 theo phương pháp MO-LCAO:

a) Cấu hình electron kích thích đầu tiên của phân tử I_2 như thế nào?

b) Khi chuyển sang trạng thái kích thích đầu tiên, phân tử I_2 hấp thụ bức xạ $\lambda = 537\text{nm}$. Tính hiệu năng lượng giữa hai trạng thái này.

$$Đ.S. I_2 : (KK)\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_x^2 = \pi_y^2\sigma_z^2\pi_x^{*2} = \pi_y^{*2}$$

$$a) I_2^* : (KK)\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_x^2 = \pi_y^2\sigma_z^2\pi_x^{*2} = \pi_y^{*1}\sigma_z^{*1}$$

$$b) \Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{537 \cdot 10^{-9}} = 3,70 \cdot 10^{-19} \text{J.}$$

3.26. Viết cấu hình electron của các phân tử và ion CO, NO và NO⁺ theo phương pháp MO-LCAO:

a) Hãy cho biết từ tính của chúng;

b) So sánh độ bền liên kết, độ dài liên kết và I₁ giữa NO và NO⁺.

c) Giải thích các số liệu thực nghiệm về I₁ dưới đây giữa các phân tử CO, NO và các nguyên tử tương ứng:

| | C | N | O | CO | NO |
|---------------------------------------|------|------|------|------|-----|
| I ₁ , kJ.mol ⁻¹ | 1083 | 1396 | 1312 | 1354 | 913 |

$$Đ.S. a) \text{CO} : (KK)\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_x^2 = \pi_y^2\sigma_z^2 : \text{nghịch từ;}$$

$$\text{NO} : (KK)\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_x^2 = \pi_y^2\sigma_z^2\pi_x^{*1} : \text{thuận từ;}$$

$$\text{NO}^+ : (KK)\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_x^2 = \pi_y^2\sigma_z^2 : \text{nghịch từ.}$$

b) Liên kết trong NO⁺ bền hơn.

Độ dài liên kết NO⁺ ngắn hơn.

I₁(CO) lớn hơn các nguyên tử C và O, vì electron bị ion hoá ở σ_z;

I₁(NO) bé hơn các nguyên tử N và O, vì electron bị ion hoá ở π_x^{*}.

3.27. Viết cấu hình electron của phân tử HCl theo phương pháp MO-LCAO:

a) Tính độ bội liên kết H-Cl;

b) MO liên kết trong phân tử HCl có dạng $\phi = C_1\psi_{1s_H} + C_2\psi_{3p_{Cl}}$. Tính các hệ số C₁ và C₂, biết rằng 38% thời gian electron trên MO này chuyển động ở phía hydro, còn 62% thời gian chuyển động ở phía clo.

$$Đ.S. a) n_s^2\sigma^2n_x^2n_y^2 \Rightarrow p_{rs} = \frac{1}{2}(2-0) = 1$$

$$b) \phi = 0,62\psi_{1s_H} + 0,79\psi_{3p_{Cl}}$$

3.28. Các MO trong phân tử LiH được tạo thành từ tổ hợp tuyến tính AO 2s của liti và AO 1s của hidro:

a) Tính năng lượng các MO tạo thành và vẽ giản đồ năng lượng các MO, biết rằng năng lượng AO (eV) như sau:

$$\text{Li} : -67,32 (1s); \text{Li} : -5,39 (2s) = H_{22} \text{ (tích phân Coulomb)}.$$

$$\text{H} : -13,60 (1s) = H_{11}$$

$$\text{Tích phân trao đổi} \quad H_{12} = H_{21} = -4,00 \text{ eV};$$

$$\text{Tích phân phủ} \quad S_{12} = S_{21} = 0$$

$$\text{Tích phân chuẩn hoá} \quad S_{11} = S_{22} = 1.$$

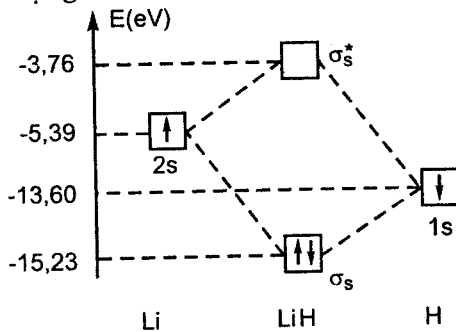
b) Tính các hệ số C_1, C_2 và viết các hàm sóng MO.

Đ.S. $\phi_- = 0,38\psi_{1s} - 0,93\psi_{2s}; E_- = -3,76 \text{ eV}.$

$$\phi_s = C_1\psi_{1sH} + C_2\psi_{2sLi}$$

$\phi_+ = 0,93\psi_{1s} + 0,38\psi_{2s}; E_+ = -15,23 \text{ eV}.$

Giản đồ năng lượng các MO của phân tử LiH.



3.29. Fe_2O_3 là thành phần chính của gỉ sắt. Fe_2O_3 hoà tan được trong dung dịch axit oxalic ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) do tạo thành ion phức bền. Viết phương trình phản ứng xảy ra, biết rằng Fe^{3+} có số phối trí là sáu và ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ có dung lượng phối trí bằng hai.

Đ.S. Phức chất tạo thành $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

3.30. Thêm từ từ dung dịch NH_3 vào dung dịch CuSO_4 , đầu tiên thấy tạo thành kết tủa xanh da trời, sau đó kết tủa tan tạo thành dung dịch xanh đậm do tạo thành ion phức bền. Viết các phương trình hoá học dưới dạng phân tử và ion, biết rằng ion Cu^{2+} có số phối trí bằng bốn và NH_3 có dung lượng phối trí bằng một.

Đ.S. Kết tủa xanh da trời là $\text{Cu}(\text{OH})_2$;

Ion phức là $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

3.31. Một dung dịch chứa các muối CuSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ và $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.
 Hãy dùng các hoá chất thích hợp tách các ion kim loại (dưới dạng hợp chất) ra khỏi nhau, biết rằng chỉ ion Cu^{2+} tạo được phức chất với NH_3 .

Đ.S. Dùng dung dịch NH_3 ; sau đó dùng dung dịch NaOH .

3.32. Có các phân tử sau: OF_2 , IBr , CS_2 , COS , CH_2Cl_2 , CBr_4 , CsF , AlCl_3 , C_2H_2 :

a) Hãy chỉ rõ liên kết ion, liên kết cộng hoá trị phân cực, liên kết cộng hoá trị không cực trong các phân tử trên;

b) Phân tử nào có cực, phân tử nào không cực? Phân tử nào có $\mu > 0$, phân tử nào có $\mu = 0$?

Đ.S. a) Liên kết ion: CsF ;

Liên kết cộng hoá trị phân cực: còn lại;

b) Phân tử có $\mu > 0$: OF_2 , IBr , COS , CH_2Cl_2 , CsF ;

Các phân tử còn lại có $\mu = 0$.

3.33. Giải thích tại sao phân tử NH_3 và NF_3 đều có cấu trúc chóp tam giác, nhưng $\mu(\text{NH}_3) = 1,46\text{D}$ lớn hơn nhiều so với $\mu(\text{NF}_3) = 0,24\text{D}$.

Đ.S. Vì momen lưỡng cực của liên kết N–H cùng chiều với momen của cặp electron hoá trị của N chưa liên kết, còn ở NF_3 ngược chiều nhau.

3.34. Số liệu thực nghiệm cho biết $\mu(\text{LiH}) = 5,88\text{D}$, độ dài liên kết Li–H là $\ell = 0,16\text{nm}$. Tính phần trăm ion của liên kết Li–H.

Đ.S. 77%

3.35. Momen lưỡng cực của nitrobenzen là $4,3\text{D}$. coi liên kết C–H đóng góp không đáng kể vào momen lưỡng cực của phân tử. Hãy tính momen lưỡng cực của 1,2 – đinitrobenzen, 1,3 – đinitrobenzen và 1,3,5 – trinitrobenzen.

Đ.S. $\mu_{1,2} = 7,4\text{D}$; $\mu_{1,3} = 4,3\text{D}$; $\mu_{1,3,5} = 0$.

3.36. Chứng minh rằng, nếu dùng các đơn vị của μ là Debye, của α là mét khối, của năng lượng ion hoá là jun và của d là nanomet cho các biểu thức 3.3, 3.4 và 3.5, thì chúng có dạng ở 298K :

$$E_K = -1,61 \cdot 10^{-27} \cdot \frac{\mu^4}{d^6} \cdot N_A \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$E_D = -1,79 \cdot 10^{12} \cdot \frac{\alpha \mu^2}{d^6} \cdot N_A \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$E_L = -6,06 \cdot 10^{70} \cdot \frac{I_1 \alpha^2}{d^6} \cdot N_A \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}.$$

Áp dụng tính cho NH_3 , biết rằng $\mu = 1,40\text{D}$, $d = 0,250\text{nm}$,

$$\alpha = 2,46 \cdot 10^{-40} \text{m}^3, I_1 = 2,56 \cdot 10^{-18} \text{J}$$

$$\text{Đ.S. } E_K = -15,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E_D = -2,13 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$E_L = -23,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3.37. Trong nước đá, độ dài liên kết hidro giữa hai phân tử nước cạnh nhau là $0,176\text{nm}$. Năng lượng tạo thành liên kết hidro là -25 kJ.mol^{-1} . Khoảng cách giữa hai phân tử là $d = 0,272\text{nm}$.

a) Tính năng lượng tương tác Van der Waals giữa các phân tử nước ở 0°C , biết rằng H_2O có $\mu = 1,85\text{D}$, $I_1 = 20,2 \cdot 10^{-19} \text{J}$, $\alpha = 4\pi\epsilon_0 \times 1,48 \cdot 10^{-30}$ đơn vị SI.

b) Suy ra giá trị gần đúng entanpi thăng hoa của nước đá ở 0°C .

$$\text{Đ.S. a) } E_K = -30,6; E_D = -1,51; E_L = -4,90 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{b) } \Delta H_{\text{th}} = -E_K - E_D - E_L - 2E_H = 87,0 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

3.38. Hãy chỉ liên kết cho – nhận, liên kết hidro trong các phân tử và ion sau: H_3O^+ , $(\text{H}_2\text{O})_x$, $(\text{HF})_x$, BH_4^- , H_3NBF_3 .

Đ.S. Trong mỗi phân tử và ion sau đều chứa một liên kết cho – nhận: H_3O^+ , BH_4^- và H_3NBF_3 .

Trong $(\text{H}_2\text{O})_x$ và $(\text{HF})_x$ đều chứa liên kết hidro.

3.39. Sắp xếp nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi tăng dần theo các dãy sau:

a) CH_4 , CH_3Br , CH_3F , CH_3I ;

b) CH_3COOH , HCOOCH_3 .

Đ.S. Tăng theo chiều:

a) $\text{CH}_4 - \text{CH}_3\text{F} - \text{CH}_3\text{Br} - \text{CH}_3\text{I}$;

b) $\text{HCOOCH}_3 - \text{CH}_3\text{COOH}$.

Chương 4

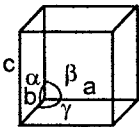
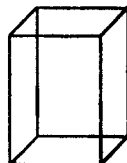
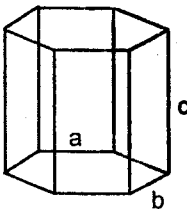
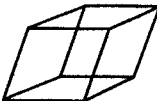
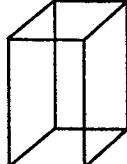
CẤU TẠO TINH THỂ

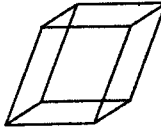
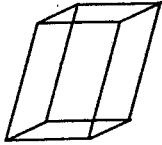
TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Các hệ tinh thể

Các tinh thể khác nhau của các chất được chia thành bảy hệ. Sự phân loại này dựa vào tính đối xứng khác nhau của các tinh thể. Tuy nhiên để dễ nhận biết hơn có thể dựa vào các cạnh a, b, c và các góc α, β, γ của đa diện đặc trưng cho mỗi hệ tinh thể (bảng 4.1).

Bảng 4.1. Các thông số đặc trưng cho các hệ tinh thể

| Hệ tinh thể | Khối đa diện | Thông số mạng |
|-------------------------|---|---|
| Hệ lập phương |  Lập phương | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Hệ bốn phương |  Lăng trụ thẳng đáy vuông | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Hệ sáu phương |  Lăng trụ thẳng đáy lục giác | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ |
| Hệ ba phương (mặt thoi) |  Đa diện đáy thoi | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ |
| Hệ trực thoi |  Lăng trụ thẳng đáy chữ nhật | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |

| Hệ tinh thể | Khối đa diện | Thông số mạng |
|----------------|---|--|
| Hệ một nghiêng |  Lăng trụ thẳng đáy bình hành | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$ |
| Hệ ba nghiêng |  Hình hộp bất kỳ | $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ |

Ô mạng cơ sở

Ô mạng cơ sở là thể tích nhỏ nhất của mạng tinh thể biểu thị đầy đủ đặc tính của mạng tinh thể khảo sát.

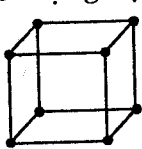
Trong các ô mạng cơ sở khác nhau, các nguyên tử, ion, phân tử (các mắt hay các nút) chiếm những vị trí khác nhau. Các mắt được quy ước là hình cầu. Các mắt gần nhau nhất trong ô mạng tiếp xúc với nhau, nên khoảng cách giữa các tâm của hai mắt này là tổng bán kính của chúng.

Giữa các mắt khác trong ô mạng ở xa nhau hơn tạo thành những lỗ trống. Khi hình thành tinh thể, một số mắt có thể chiếm các lỗ trống này, tạo thành các cấu trúc tinh thể khác nhau (cấu trúc kim cương, natri clorua, sphalerit, florin,...). Có thể chuyển từ cấu trúc tinh thể này sang cấu trúc tinh thể khác bằng những biến đổi đơn giản xuất phát từ các ô mạng Bravais.

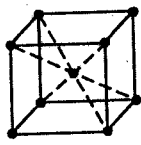
Ô mạng Bravais

Theo Bravais, mỗi hệ tinh thể tương ứng với một sự phân bố không gian các nguyên tử, ion hay phân tử trong ô mạng, như được thể hiện trong các hình dưới đây:

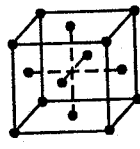
- Ba ô mạng hệ lập phương (hình 4.1)



a)



b)

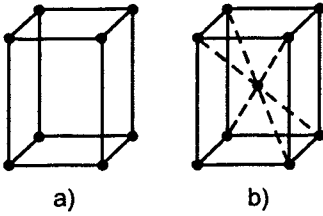


c)

• Nguyên tử, ion hay phân tử

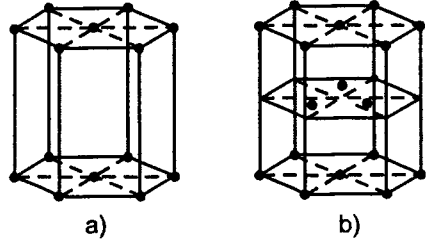
Hình 4.1: a) lập phương đơn giản (nguyên thủy); b) lập phương tâm khối; c) lập phương tâm mặt.

- Hai ô mạng hệ bốn phương (hình 4.2)
- Hai ô mạng sáu phương (hình 4.3)



Hình 4.2:

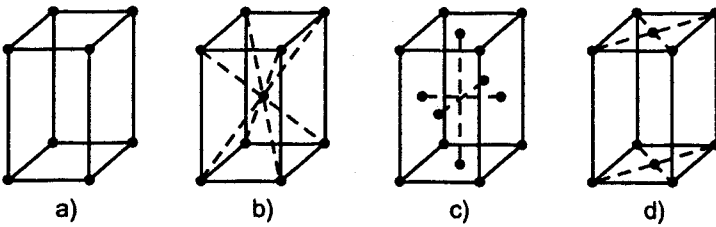
- a) Bốn phương đơn giản;
- b) Bốn phương tâm khối.



Hình 4.3:

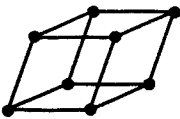
- a) Sáu phương đơn giản;
- b) Sáu phương chặt khít.

- Bốn ô mạng hệ trực thoi (hình 4.4)



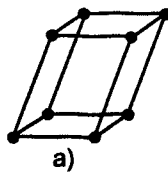
Hình 4.4: a) Trực thoi đơn giản; b) Trực thoi tâm khối;
c) Trực thoi tâm mặt; d) Trực thoi tâm đáy.

- Một ô mạng hệ ba phương (hình 4.5)
- Hai ô mạng hệ một nghiêng (hình 4.6)
- Một ô mạng ba nghiêng (hình 4.7)



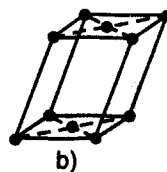
Hình 4.5:

Ba phương đơn giản



Hình 4.6:

- a) Một nghiêng đơn giản;
- b) Một nghiêng tâm đáy.



Hình 4.7:

Ba nghiêng đơn giản

Lỗ tinh thể

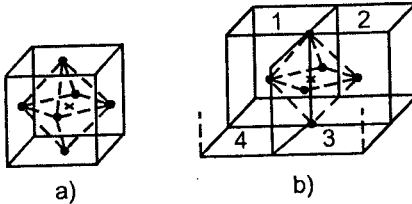
Lỗ tinh thể là phần không gian không bị chiếm bởi các nguyên tử, ion hay phân tử trong cấu trúc tinh thể (xuất phát từ các ô mạng Bravais). Khi hình thành tinh thể, các lỗ trống này có thể bị các mắt khác chiếm.

Người ta phân biệt lỗ trống tám mặt O và lỗ trống bốn mặt T. Lỗ trống là tám mặt, nếu nó là tâm của hình tám mặt đều, mà sáu đỉnh là sáu mắt gần nó nhất trong ô mạng. Nếu chỉ có bốn mắt gần lỗ trống nhất tạo thành hình bốn mặt đều, thì là lỗ trống bốn mặt.

Lỗ trống trong cấu trúc lập phương tâm mặt

a) Lỗ trống tám mặt

• Một lỗ trống tám mặt ở tâm của hình lập phương được đánh dấu \times trong hình 4.8a. Lỗ trống này cách đều sáu mắt nằm ở giữa sáu mặt của hình lập phương.



Hình 4.8: a) Lỗ trống tám mặt ở tâm hình lập phương;
b) Lỗ trống tám mặt ở giữa cạnh hình lập phương.

• Ở giữa mỗi cạnh của hình lập phương là một lỗ trống tám mặt. Lỗ trống này chung cho bốn hình lập phương 1, 2, 3, 4 (hình 4.8b, nên chỉ có $\frac{1}{4}$ lỗ trống này thuộc về một ô mạng cơ sở. Mỗi hình lập phương có 12 cạnh, nghĩa là có $\frac{12}{4}$ lỗ trống tám mặt ở cạnh thuộc về một ô mạng cơ sở.

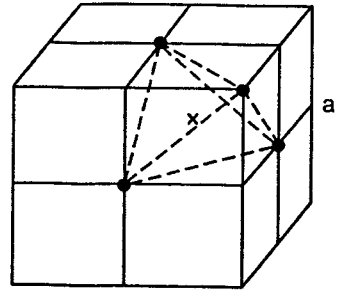
Tổng số lỗ trống tám mặt thuộc về một ô mạng lập phương tâm mặt là:

$$1 + \frac{12}{4} = 4$$

với cạnh của hình tám mặt đều là $\frac{a\sqrt{2}}{2}$.

b) Lỗ trống bốn mặt

Nếu chia một ô mạng này thành tám hình lập phương con với cạnh $\frac{a}{2}$, thì tâm của mỗi hình lập phương con là một lỗ trống bốn mặt (hình 4.9). Vậy có tất cả tám lỗ trống bốn mặt thuộc về một ô mạng lập phương tâm mặt.



Hình 4.9. Lỗ trống bốn mặt ở tâm hình lập phương cạnh $\frac{a}{2}$

Lỗ trống trong cấu trúc sáu phương chặt khít

Trong một ô mạng sáu phương chặt khít có sáu lỗ trống tám mặt và mười hai lỗ trống bốn mặt (xem bài tập 4.1).

Số phối trí trong tinh thể

Số phối trí trong tinh thể là số các mắt gần nhất xung quanh một mắt khảo sát và có cùng khoảng cách với mắt xét. Ví dụ, xét mắt ở tâm ô mạng lập phương tâm khối (hình 4.1b), ta thấy nó có số phối trí tám (tám mắt ở tám đỉnh của hình lập phương).

Số mắt trong một ô mạng cơ sở

Số nguyên tử, ion hay phân tử thuộc về một ô mạng được gọi là số mắt Z . Số mắt Z này không giống nhau đối với các ô mạng khác nhau. Một số ví dụ:

- Cấu trúc lập phương tâm khối (hình 4.1b). Một mắt ở tâm hình lập phương. Mỗi mắt ở đỉnh của hình lập phương thuộc về tám ô mạng cơ sở, nên chỉ có $\frac{1}{8}$ mắt này thuộc về một ô mạng cơ sở.

Tổng số mắt thuộc về một ô mạng lập phương tâm khối là:

$$Z = 1 + \frac{1}{8} \times 8 = 2$$

- Cấu trúc lập phương tâm mặt (hình 4.1c). Mỗi mắt ở giữa mặt hình lập phương thuộc về hai ô mạng cơ sở. Tám mắt ở tám đỉnh của ô mạng giống như ở ô mạng lập phương tâm khối. Vậy có:

$$Z = \frac{6}{2} + \frac{8}{8} = 4$$

• Cấu trúc sáu phương chặt khít (hình 4.3b). Mười hai mắt ở mười hai đỉnh. Mỗi mắt thuộc về sáu ô mạng. Mỗi mắt ở tâm của hình lục giác mặt đáy thuộc về hai ô mạng. Ba mắt ở giữa khối lăng trụ thuộc riêng ô mạng khảo sát. Vậy có:

$$Z = \frac{12}{6} + \frac{2}{2} + 3 = 6$$

Độ đặc khít

Độ đặc khít C của một cấu trúc tinh thể là tỷ số:

$$C = \frac{\text{Tổng thể tích của các mắt trong ô mạng cơ sở}}{\text{Thể tích của ô mạng cơ sở}}$$

Ví dụ, độ đặc khít của cấu trúc lập phương tâm khối như sau. Xét trường hợp ô mạng chỉ có một loại mắt:

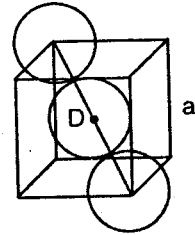
$$C = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 \times Z}{a^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 \times 2}{a^3} \quad (4.1)$$

Các mắt gần nhau nhất trong cấu trúc này ở trên đường chéo của hình lập phương, nên tiếp xúc với nhau (hình 4.10).

$$D = a\sqrt{3} = 4r \Rightarrow r = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad (4.2)$$

Thay (4.2) vào (4.1):

$$C = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$$



Hình 4.10. Các mắt của ô mạng lập phương tâm khối nằm trên đường chéo D tiếp xúc với nhau.

Vậy độ đặc khít của cấu trúc lập phương tâm khối là 68%, nghĩa là còn 32% khoảng trống trong ô mạng.

Bằng cách tương tự, có thể tính được độ đặc khít của cấu trúc lập phương tâm mặt và sáu phương chặt khít (với các cấu tử giống nhau) đều là 74%.

Khối lượng thể tích

Khối lượng thể tích ρ của một vật hiện nay được thay thế cho thuật ngữ khối lượng riêng. Nó được tính bằng công thức:

$$\rho = \frac{\text{Khối lượng } m \text{ của vật}}{\text{Thể tích } V \text{ của vật}}$$

ρ của cấu trúc tinh thể được tính như sau:

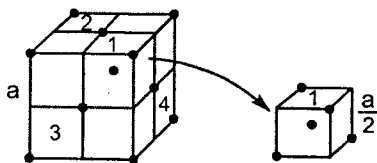
$$\rho = \frac{\text{Khối lượng của } Z \text{ mắt thuộc về một ô mạng cơ sở}}{\text{Thể tích } V \text{ của ô mạng cơ sở}}$$

Nếu trong ô mạng chỉ có một loại mắt có khối lượng mol là $M \text{ g.mol}^{-1}$, thì khối lượng của một mắt là $\frac{M}{N_A}$, trong đó N_A là hằng số Avogadro. Khi đó:

$$\rho = \frac{M \times Z}{V \times N_A}$$

Cấu trúc kim cương

Ô mạng cơ sở của kim cương là lập phương tâm mặt, ngoài ra các nguyên tử cacbon còn chiếm một nửa số lỗ trống bốn mặt trong ô mạng (hình 4.11). Vậy số mắt $Z = 8$.



Hình 4.11. Ô mạng kim cương: lập phương tâm mặt, ngoài ra có thêm bốn nguyên tử cacbon ở bốn tâm của bốn hình lập phương con 1, 2, 3, 4 cạnh $\frac{a}{2}$.

Cấu trúc cesi clorua

Cesi clorua (CsCl) là hợp chất ion, nên các mắt mạng là các ion Cs^+ và Cl^- . Ô mạng cơ sở là lập phương tâm khối (hình 4.1b). Mỗi ô mạng chứa một ion Cs^+ và một ion Cl^- .

Các ion Cs^+ và Cl^- tiếp xúc với nhau trên đường chéo của hình lập phương. Bán kính của Cs^+ là $0,169\text{nm}$ và của Cl^- là $0,181\text{nm}$, nên đường chéo D của hình lập phương là:

$$D = 2r_{\text{Cs}^+} + 2r_{\text{Cl}^-} = 0,700\text{nm}$$

Từ đó thông số a của ô mạng CsCl là:

$$a = \frac{D}{\sqrt{3}} = 0,404\text{nm}$$

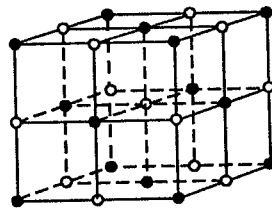
Số liệu thực nghiệm là $a = 0,4123\text{nm}$. Sự sai khác giữa hai giá trị là 2%, chứng tỏ mô hình trên là đúng.

Độ đặc khí của cấu trúc CsCl là:

$$C = \frac{\frac{4}{3} \pi r_{Cs^+}^3 + \frac{4}{3} \pi r_{Cl^-}^3}{a_{CsCl}^3} = 0,683.$$

Cấu trúc natri clorua

Ở cấu trúc natri clorua, các ion Na^+ tạo thành mạng lập phương tâm mặt, nghĩa là có bốn ion Na^+ trong một ô mạng cơ sở. Các ion Cl^- chiếm tất cả lỗ tám mặt trong ô mạng, nghĩa là có bốn ion Cl^- thuộc về một ô mạng (hình 4.12).



Hình 4.12. Ô mạng cơ sở của NaCl.
● Na^+ ○ Cl^-

Cấu trúc sphalerit (blende)

Tinh thể sphalerit ZnS có cấu trúc kiểu kim cương. Các ion S^{2-} tạo thành mạng lập phương tâm mặt, nghĩa là có bốn ion S^{2-} thuộc về một ô mạng cơ sở. Các ion Zn^{2+} chiếm bốn trong số tám lỗ trống bốn mặt trong ô mạng. Vậy có bốn ion Zn^{2+} trong một ô mạng.

Cấu trúc florin

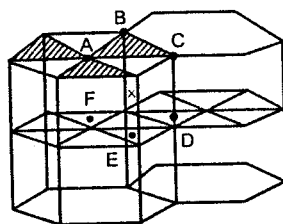
Florin là canxi florua (CaF_2) tự nhiên. Ở cấu trúc florin, các ion Ca^{2+} lập thành mạng lập phương tâm mặt. Các ion F^- chiếm tất cả tám lỗ bốn mặt trong ô mạng. Vậy có tất cả bốn ion Ca^{2+} và tám ion F^- thuộc về một ô mạng cơ sở.

BÀI TẬP

4.1. Trong ô mạng cơ sở sáu phương chặt khít có sáu lỗ trống tám mặt và mười hai lỗ trống bốn mặt. Hãy chỉ rõ vị trí các lỗ trống đó.

Giải:

Mỗi lỗ trống tám mặt (dấu x) được tạo thành bởi ba mặt ở đáy (ví dụ A, B, C) và ba mặt ở giữa hai mặt đáy (ví dụ D, E, F), trong đó hai mặt E và F thuộc ô mạng khảo sát, còn mặt D thuộc ô mạng bên cạnh.



Hình 4.13. Vị trí các lỗ tám mặt (đánh dấu x) trong ô mạng sáu phương chặt khít.

Mỗi mặt đáy tạo thành ba lỗ trống tám mặt, giống như lỗ trống tám mặt vừa xét. Hai mặt đáy tạo thành sáu lỗ trống tám mặt.

Các lỗ trống bốn mặt trong ô mạng cơ sở sáu phương chặt khít được đánh dấu x ở hình 4.14.

Một lỗ bốn mặt được tạo thành bởi một mắt ở tâm của mặt đáy (ví dụ G) và ba mắt ở giữa hai mặt đáy. Hai mặt đáy tạo thành hai lỗ trống bốn mặt như vậy.

Một lỗ trống bốn mặt khác được tạo ra bởi một mắt ở đỉnh ô mạng (ví dụ H) và ba mắt ở giữa các mặt đáy, trong đó mỗi mắt thuộc về một ô mạng khác nhau, nằm sát cạnh nhau. Lỗ trống này nằm trên cạnh c của ô mạng, nên nó thuộc về ba ô mạng, nghĩa là chỉ $\frac{1}{3}$

lỗ trống này thuộc về một ô mạng. Vậy mười hai đỉnh của ô mạng có tất cả $\frac{1}{3} \times 12 = 4$ lỗ trống bốn mặt kiểu này.

Một lỗ bốn mặt nữa được tạo thành bởi một mắt ở giữa hai mặt đáy (ví dụ I) và ba mắt ở mặt đáy. Vậy mỗi mặt đáy tạo thành ba lỗ bốn mặt, hai mặt đáy tạo thành sáu lỗ bốn mặt.

Các lỗ trống bốn mặt này hoàn toàn giống nhau với cạnh của hình bốn mặt là a. Tổng số lỗ trống bốn mặt thuộc về ô mạng sáu phương chặt khít là:

$$2 + 4 + 6 = 12$$

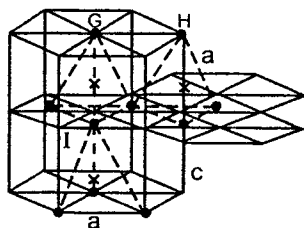
4.2. Tính độ đặc khít C của cấu trúc lập phương tâm mặt, chứa các mắt giống nhau.

Giải:

Từ hình 4.1c, ta có thể tính được số mắt Z:

$$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$$

$$C = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 \times 4}{a^3} \text{ với } a^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{2}} \right)^3$$



Hình 4.14. Vị trí lỗ trống bốn mặt (dấu x) trong ô mạng sáu phương chặt khít.

$$C = \frac{\frac{16}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3} = 0,74$$

4.3. Đồng kết tinh dưới dạng lập phương tâm mặt. Khối lượng thể tích của đồng là $8,96 \text{ g.cm}^{-3}$. Tính bán kính kim loại của đồng, biết rằng $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

Giải:

$$a^3 = \frac{M_{\text{Cu}} \times Z}{N_A \times \rho} = \frac{63,5 \times 4}{6,022 \cdot 10^{23} \times 8,96} = 4,707 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$a = 3,61 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Trong ô mạng lập phương tâm mặt, ba mắt tiếp xúc với nhau nằm trên đường chéo của mặt hình lập phương:

$$d^2 = 2a^2 \Rightarrow d = a\sqrt{2} = 4r \Rightarrow r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

$$r = \frac{3,61 \cdot 10^{-8} \sqrt{2}}{4} = 1,28 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$r_{\text{Cu}} = 0,128 \text{ nm.}$$

4.4. Tinh thể vanadi (V) có cấu trúc lập phương tâm khối. Bán kính kim loại của vanadi là $0,131 \text{ nm}$. Tính khối lượng thể tích của vanadi, biết rằng khối lượng mol nguyên tử của vanadi là $50,94 \text{ g.mol}^{-1}$.

Giải:

$$\rho = \frac{M \cdot Z}{N_A \cdot V}$$

Các nguyên tử vanadi tiếp xúc với nhau trên đường chéo của hình lập phương:

$$D = a\sqrt{3} = 4r \Rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

$$a = \frac{4 \times 0,131}{\sqrt{3}} = 0,303 \text{ nm}$$

$$\rho = \frac{50,94 \times 2}{6,022 \cdot 10^{23} (0,303 \cdot 10^{-8})^3} = 6,08 \text{ g.cm}^{-3}.$$

4.5. Coban (Co) kết tinh dưới dạng sáu phương chặt khít với thông số mạng $c = 0,408\text{nm}$. Tính thông số a của ô mạng, bán kính kim loại và khối lượng thể tích của coban. Khối lượng mol nguyên tử của coban là $58,933\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Giải:

Từ hình 4.15 ta có:

$$h = \frac{c}{2} = \frac{a\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$$

$$\Rightarrow a = \frac{c\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} = \frac{0,408\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} = 0,250\text{nm}$$

$$a = 2r \Rightarrow r = \frac{a}{2} = 0,125\text{nm}$$

$$\rho = \frac{M \cdot Z}{N_A \cdot V} \text{ với } V = S \cdot c$$

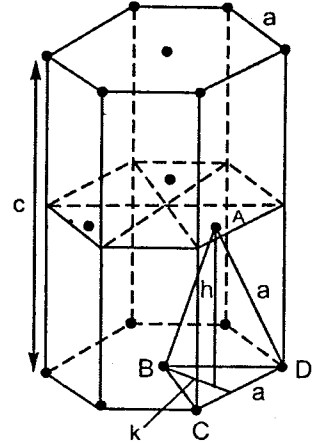
S là diện tích mặt đáy:

$$S = 3a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$V = 3a^2 \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot c = 3(2,50 \cdot 10^{-8})^2 \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times 4,08 \cdot 10^{-8}$$

$$V = 66,249 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$\rho = \frac{58,933 \times 6}{6,022 \cdot 10^{23} \times 66,249 \cdot 10^{-24}} = 8,86\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$$



Hình 4.15. Ô mạng cơ sở của coban

4.6. Khối lượng mol nguyên tử của iot là $M = 126,9\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Khối lượng thể tích của $\text{I}_2(r)$ là $4,93\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Tính số phân tử I_2 thuộc về một ô mạng cơ sở của iot, biết rằng các thông số mạng của iot là $a = 0,725\text{nm}$; $b = 0,977\text{ nm}$ và $c = 0,478\text{ nm}$. Suy ra ô mạng cơ sở của iot.

Giải:

$$\rho = \frac{M \cdot Z}{N_A \cdot V} \Rightarrow Z = \frac{\rho \cdot N_A \cdot V}{M}$$

$$Z = \frac{4,93 \cdot 10^3 \times 6,022 \cdot 10^{23} \times 0,725 \cdot 10^{-9} \times 0,977 \cdot 10^{-9} \times 0,478 \cdot 10^{-9}}{(126,9 \cdot 10^{-3})^2}$$

$$Z = 4$$

Với thông số mạng $a \neq b \neq c$ và $Z = 4$, thì ô mạng cơ sở của iot là trực thoi tâm mặt.

4.7. Tính khối lượng thể tích của tinh thể NaCl (hình 4.12), biết rằng khoảng cách giữa hai ion gần nhau nhất trong tinh thể 0,281nm.

$$M_{\text{Na}} = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}; M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}.$$

Giải:

Trong ô mạng NaCl có 4 ion Na^+ và 4 ion Cl^- , nghĩa là có 4 phân tử NaCl ($Z = 4$).

Cạnh a của ô mạng là $a = 2(r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}) = 0,281 \times 2 = 0,562 \text{ nm}$.

Từ đó:

$$\rho = \frac{58,5 \times 4}{6,022 \cdot 10^{23} (5,62 \cdot 10^{-8})^3} = 2,19 \text{ g.cm}^{-3}.$$

4.8. Tinh thể BaF_2 có cấu trúc kiểu florin, với thông số mạng $a = 0,620 \text{ nm}$. Bán kính của ion F^- là 0,136nm. Tính bán kính của ion Ba^{2+} và khối lượng thể tích của tinh thể BaF_2 .

$$M_{\text{Ba}} = 137,0 \text{ g.mol}^{-1}; M_{\text{F}} = 19,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

Giải:

Trong ô mạng của BaF_2 , ion Ba^{2+} và F^- gần nhau nhất nằm trên đường chéo d của hình lập phương con cạnh $\frac{a}{2}$ (hình 4.11). Từ đó:

$$d^2 = 3 \left(\frac{a}{2} \right)^2 \Rightarrow \frac{d}{2} = \frac{a\sqrt{3}}{4} = r_{\text{Ba}^{2+}} + r_{\text{F}^-}$$

$$r_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{0,620\sqrt{3}}{4} - 0,136 = 0,132 \text{ nm}.$$

$$\rho = \frac{M_{\text{BaF}_2} \times Z}{N_A \times a^3}$$

Các ion Ba^{2+} lập thành ô mạng lập phương tâm mặt, nên:

$$Z_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4 \text{ ion Ba}^{2+}$$

Tám ion F^- chiếm tất cả tám lỗ trống bốn mặt của ô mạng:

$$Z_{\text{F}^-} = 8$$

Vậy có 4 phân tử BaF_2 thuộc về ô mạng:

$$\rho = \frac{175,0 \cdot 10^{-3} \times 4}{6,022 \cdot 10^{23} (0,620 \cdot 10^{-9})^3} = 4,88 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\text{hay } \rho = 4,88 \text{ g.cm}^{-3}.$$

4.9. Khi hình thành tinh thể, các mắt có thể chiếm các lỗ trống trong ô mạng Bravais. Để không làm biến dạng tinh thể, mắt chiếm lỗ trống phải có đường kính bé hơn hoặc bằng đường kính của lỗ trống.

Một kim loại có cấu trúc lập phương tâm mặt. Hỏi một mắt phải có bán kính như thế nào để khi chiếm lỗ trống tâm mặt, mà không làm biến dạng tinh thể kim loại.

Giải:

Gọi r là bán kính kim loại, r_1 là bán kính mắt chiếm lỗ trống tâm mặt ở tâm của hình lập phương (hình 4.16).

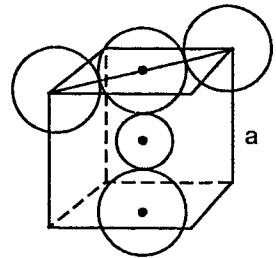
Điều kiện để không làm biến dạng cấu trúc tinh thể là:

$$2r_1 \leq a - 2r \Rightarrow r_1 \leq \frac{a - 2r}{2} \quad (1)$$

$$4r = a\sqrt{2} \Rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{2}} \quad (2)$$

Thay (2) vào (1):

$$r_1 \leq \frac{r(2 - \sqrt{2})}{\sqrt{2}} \Rightarrow r_1 \leq 0,414r.$$



Hình 4.16. Mắt chiếm lỗ trống tâm mặt ở tâm của hình lập phương.

4.10. Tinh thể Fe- α có cấu trúc lập phương tâm khối. Khi Fe- α kết tinh, các nguyên tử cacbon có thể chiếm tâm các mặt của ô mạng cơ sở. Bán kính kim loại Fe- α là 0,124nm. Bán kính cộng hoá trị của cacbon là 0,077nm. Hỏi độ dài của thông số mạng a sẽ tăng thêm bao nhiêu khi Fe- α có chứa cacbon so với khi nó ở trạng thái nguyên chất.

Tính tương tự cho Fe- γ (cấu trúc lập phương tâm mặt), biết rằng các nguyên tử cacbon có thể chiếm lỗ trống tâm mặt ở tâm của ô mạng cơ sở. Bán kính kim loại của Fe- γ là 0,128nm.

Có thể rút ra kết luận gì về khả năng xâm nhập của cacbon vào hai loại cấu trúc tinh thể của sắt?

Giải:

Sắt α :
$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}} = \frac{4 \times 0,124}{\sqrt{3}} = 0,286\text{nm}$$

Độ tăng thêm cạnh a là: $(0,124 + 0,077) 2 - 0,286 = 0,116\text{nm}$

Sắt γ :

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = \frac{4 \times 0,128}{\sqrt{2}} = 0,362 \text{ nm}$$

Độ tăng thêm cạnh a là: $(0,128 + 0,077) \cdot 2 - 0,362 = 0,048 \text{ nm}$

Khả năng cacbon xâm nhập vào Fe- α khó hơn vào Fe- γ , do đó độ hoà tan của cacbon vào trong Fe- γ lớn hơn.

Bài tập tự giải

4.11. Tinh thể natri có cấu trúc lập phương tâm khối. Bán kính kim loại của natri là 0,186 nm. Tính khối lượng thể tích của natri tinh thể.

$$M_{\text{Na}} = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Đ.S. } \rho = 0,960 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

4.12. Tính bán kính cộng hoá trị của cacbon kim cương, biết rằng thông số mạng $a = 0,3567 \text{ nm}$ (hình 4.11).

$$\text{Đ.S. } r = 0,07723 \text{ nm}$$

4.13. Tinh thể magie kết tinh dưới dạng sáu phương chặt khít. Tính thông số mạng c và khối lượng thể tích của magie tinh thể, biết rằng các thông số mạng $a = b = 0,320 \text{ nm}$ và $M_{\text{Mg}} = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\text{Đ.S. } c = 0,523 \text{ nm}; \rho = 1,74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

4.14. Tinh thể CsI có cấu trúc kiểu cesi clorua với cạnh $a = 0,445 \text{ nm}$. Bán kính của ion Cs^+ là 0,169 nm. Khối lượng mol của CsI là $259,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Hãy tính:

a) Bán kính của ion I^- ;

b) Độ đặc khít C của tinh thể;

c) Khối lượng thể tích của tinh thể.

$$\text{Đ.S. a) } r_{\text{I}^-} = 0,216 \text{ nm}; \text{ b) } C = 70,9\%; \text{ c) } \rho = 4,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

4.15. Tinh thể LiH có cấu trúc kiểu NaCl. Tính thông số mạng a của ô mạng cơ sở, biết rằng khối lượng thể tích của tinh thể LiH là $0,82 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, khối lượng mol của LiH là $7,9489 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\text{Đ.S. } a = 0,40 \text{ nm}$$

4.16. Cacbon dioxit CO_2 kết tinh dưới dạng lập phương tâm mặt với thông số $a = 0,557 \text{ nm}$:

a) Xác định khối lượng thể tích của tinh thể CO_2 ;

b) Bán kính cộng hoá trị của C và O lần lượt là 0,0770 và 0,0730 nm. Tính tỷ lệ không gian của ô mạng bị chiếm bởi cacbon và oxi.

$$M_{\text{CO}_2} = 44,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

Đ.S. a) $\rho = 1,69 \text{ g.mol}^{-1}$; b) $C = 0,120$.

4.17. Một kim loại có cấu trúc lập phương tâm mặt. Xác định bán kính của mắt có thể chiếm lỗ trống bốn mặt trong tinh thể này mà không làm biến dạng cấu trúc của tinh thể kim loại.

Đ.S. Mắt phải có bán kính $r_1 \leq 0,225r$ với r là bán kính của kim loại.

4.18. Fe- γ kết tinh dưới dạng lập phương tâm mặt với thông số mạng là a:

a) Xác định bán kính r của Fe- γ , biết rằng khối lượng thể tích của Fe- γ là $8,87 \text{ g.cm}^{-3}$.

b) Gang là hợp kim của sắt chứa một lượng nhỏ cacbon. Hỏi cacbon với bán kính 0,077nm có thể chui vào lỗ trống tám mặt và bốn mặt của ô mạng Fe- γ , mà không làm biến dạng cấu trúc tinh thể Fe- γ không?

$$M_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ g.mol}^{-1}$$

Đ.S. a) $r_{\text{Fe}} = 0,128 \text{ nm}$

b) Bán kính lớn nhất của lỗ trống tám mặt $r_8 = 0,053 \text{ nm} < r_C$. Bán kính lớn nhất của lỗ trống bốn mặt $r_4 = 0,029 \text{ nm} < r_C$. Vậy tinh thể Fe- γ đều bị biến dạng khi C chui vào.

Chương 5

ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC VÀO HOÁ HỌC. NHIỆT HOÁ HỌC

TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Hệ nhiệt động và môi trường

Hệ nhiệt động gọi tắt là hệ. Hệ là một vật hay một nhóm vật được quy định làm đối tượng nghiên cứu. Phần còn lại bao quanh hệ là môi trường.

- Hệ cô lập là hệ không trao đổi chất và năng lượng với môi trường.
- Hệ đóng là hệ chỉ trao đổi năng lượng với môi trường.
- Hệ mở là hệ trao đổi cả chất và năng lượng với môi trường.

Pha

Pha là phần của hệ, trong đó các thông số trạng thái cường độ hoặc là đồng đều, hoặc biến thiên liên tục từ điểm này đến điểm khác trong toàn thể tích của phần đó.

Giữa hai pha bao giờ cũng có bề mặt phân chia, qua bề mặt này có ít nhất một thông số cường độ biến đổi không liên tục.

Ví dụ, hệ gồm nước lỏng, nước đá và hơi nước có ba pha: pha lỏng, pha hơi và pha rắn. Nước đá có thể gồm nhiều mẫu vẫn chỉ là một pha rắn.

Hỗn hợp các chất khí là một pha. Dung dịch là hệ một pha. Hỗn hợp n chất rắn không tan lẫn vào nhau là hệ gồm n pha.

Hệ đồng thể và hệ dị thể

- Hệ đồng thể là hệ chỉ có một pha.
- Hệ dị thể là hệ chứa nhiều pha, ít nhất là hai pha.

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

Trong quá trình biến đổi, nếu hệ nhận năng lượng của môi trường, thì năng lượng mà hệ nhận có dấu dương.

Nếu khi biến đổi mà hệ nhường năng lượng cho môi trường, thì năng lượng mà hệ nhường có dấu âm.

Thông số trạng thái

Những đại lượng đặc trưng cho trạng thái vĩ mô của một hệ được gọi là những thông số trạng thái.

- Thông số trạng thái khuếch độ là đại lượng tỷ lệ với lượng chất, như thể tích, khối lượng, ...
- Thông số trạng thái cường độ là đại lượng không phụ thuộc vào lượng chất, như nhiệt độ, áp suất, nồng độ, ...

Trạng thái cân bằng của một hệ

Trạng thái cân bằng của một hệ là trạng thái khi giá trị các thông số trạng thái đặc trưng cho hệ đó không biến đổi theo thời gian.

Biến đổi thuận nghịch và biến đổi bất thuận nghịch nhiệt động học

- Sự biến đổi thuận nghịch của hệ là sự biến đổi từ trạng thái cân bằng này sang trạng thái cân bằng khác vô cùng chậm qua liên tiếp các trạng thái cân bằng. Đặc trưng của sự biến đổi này là công hệ sinh là cực đại và không phụ thuộc vào đường đi, chỉ phụ thuộc vào trạng đầu và trạng thái cuối.

- Sự biến đổi bất thuận nghịch là sự biến đổi với tốc độ đáng kể. Những sự biến đổi xảy ra trong thực tế đều là bất thuận nghịch.

Hàm trạng thái

Hàm trạng thái là hàm nếu giá trị của nó chỉ phụ thuộc vào các thông số trạng thái đặc trưng cho hệ, không phụ thuộc vào những sự biến đổi trước đó của hệ. Ví dụ, có n mol khí lý tưởng:

Ở trạng thái một:

$$P_1 = \frac{nRT_1}{V_1}$$

Ở trạng thái hai:

$$P_2 = \frac{nRT_2}{V_2}$$

P là hàm trạng thái, nó không phụ thuộc vào cách biến đổi từ trạng thái một sang trạng thái hai.

Công và nhiệt

Công W và nhiệt Q là hai hình thức trao đổi năng lượng giữa hệ và môi trường, đơn vị thường dùng là jun (J).

Công và nhiệt không phải là hàm trạng thái. Ví dụ, công của sự giãn nở khí lý tưởng từ thể tích V_1 đến thể tích V_2 ở nhiệt độ không đổi:

$$W = - \int_1^2 P_n dV \quad (5.1)$$

Nếu sự biến đổi là bất thuận nghịch thì P_n bằng áp suất khí quyển và là hằng số:

$$W_{\text{btt}} = - P_n (V_2 - V_1) \quad (5.2)$$

Nếu sự biến đổi là thuận nghịch, nghĩa là giảm P_n những lượng vô cùng bé, để thể tích tăng lên những lượng vô cùng nhỏ, khi đó P_n thực tế ở mỗi lúc bằng áp suất khí P_k :

$$P_n = P_k = \frac{nRT}{V}$$

Từ đó:

$$W_{\text{tn}} = - \int_1^2 nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5.3)$$

Nội năng

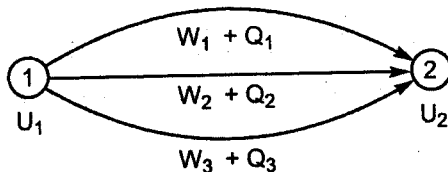
Nội năng U của một hệ là phần năng lượng ứng với sự vận động bên trong hệ.

Nội năng của hệ phụ thuộc vào bản chất, số lượng, áp suất, nhiệt độ, thể tích và thành phần của nó. U là đại lượng khuếch độ và là hàm trạng thái.

Nội năng của n mol khí lý tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học

Xét một hệ đóng biến đổi từ trạng thái ① sang trạng thái ②. Trong quá trình biến đổi, hệ chỉ trao đổi với môi trường lượng công W và lượng nhiệt Q :



Dù sự biến đổi từ trạng thái ① sang trạng thái ② theo cách nào, thì theo nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học, ta đều có:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q = \text{const} \quad (5.4)$$

Khi hệ thực hiện một biến đổi vô cùng nhỏ:

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (5.5)$$

dU là vi phân toàn phần, δW và δQ không phải là vi phân toàn phần. Nếu công được thực hiện chỉ do sự biến đổi thể tích (công thể tích) thì:

$$\delta W = - PdV$$

Từ đó:

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q - PdV \\ \Rightarrow \Delta U &= Q - \int_1^2 PdV \end{aligned} \quad (5.6)$$

Nhiệt đẳng tích

Nếu hệ biến đổi ở thể tích không đổi, thì $dV = 0$, từ đó theo (5.6):

$$\Delta U = Q_v \quad (5.7)$$

Vậy trường hợp này ΔU hay Q_v là hàm trạng thái và là đại lượng khuếch độ, được gọi là *nhiệt đẳng tích*.

Nhiệt đẳng áp

Nếu hệ biến đổi ở áp suất không đổi, thì theo (5.6):

$$\Delta U = Q_p - P(V_2 - V_1) \quad (5.8)$$

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

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

Đặt $H = U + PV$, ta có:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p \quad (5.9)$$

Q_p hay ΔH là nhiệt đẳng áp, thường được gọi là *entanpi* của hệ, nó là hàm trạng thái và là đại lượng khuếch độ.

Nhiệt phản ứng đẳng áp

Nhiệt phản ứng đẳng áp hay entanpi của phản ứng (ΔH) là lượng nhiệt trao đổi với môi trường, khi các chất phản ứng hoàn toàn với nhau theo đúng các hệ số tỷ lượng, tạo ra các sản phẩm ở áp suất và nhiệt độ không đổi và công duy nhất được thực hiện là công thể tích.

Nhiệt phản ứng đẳng tích

Nhiệt phản ứng đẳng tích (ΔU) chỉ khác nhiệt phản ứng đẳng áp ở chỗ là phản ứng được thực hiện ở thể tích và nhiệt độ không đổi.

Phản ứng tỏa nhiệt và phản ứng thu nhiệt

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

Quan hệ giữa ΔH và ΔU của phản ứng hoá học

Từ công thức (5.8) áp dụng cho phản ứng hoá học, khi sử dụng phương trình khí lý tưởng, ta có:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (5.10)$$

Δn – hiệu số số mol *khí* ở vế phải phương trình hoá học và số mol *khí* ở vế trái phương trình hoá học khảo sát;

R – hằng số khí lý tưởng, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, nếu đơn vị của ΔH và ΔU là jun;

T – nhiệt độ tuyệt đối, $T = (t^{\circ}\text{C} + 273) \text{ K}$.

Trạng thái chuẩn của một chất

- *Chất khí.* Trạng thái chuẩn của chất khí là trạng thái của khí đó được coi là khí lý tưởng ở nhiệt độ T và áp suất chuẩn 1,0atm (trong một số tài liệu, người ta coi áp suất chuẩn là 1,0 bar, sự khác nhau này là không đáng kể, vì $1,0\text{atm} = 1,013 \text{ bar}$)⁽¹⁾.

- *Chất lỏng và chất rắn tinh thể.* Trạng thái chuẩn của chất lỏng hay chất rắn tinh thể là trạng thái của chất đó ở nhiệt độ T và ở áp suất chuẩn 1,0atm.

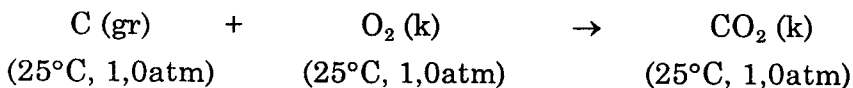
Vậy trạng thái chuẩn của một chất ở nhiệt độ T không đòi hỏi trạng thái vật lý của nó bền nhất ở nhiệt độ đó. Ví dụ, ở 25°C và 1,0atm, nước lỏng là bền, nhưng trạng thái chuẩn của nước có thể là nước lỏng, hơi nước hoặc nước đá.

Entanpi chuẩn tạo thành của một chất

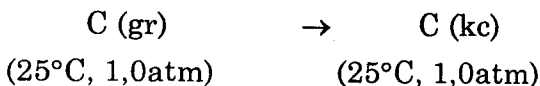
Entanpi chuẩn tạo thành của một chất ở nhiệt độ T ($\Delta H_{T,f}^{\circ}$) và ở trạng thái vật lý xác định là entanpi của phản ứng tạo thành 1,0mol chất đó ở nhiệt độ T và trạng thái chuẩn từ các đơn chất bền nhất ở cùng nhiệt độ T và trạng thái chuẩn.

⁽¹⁾ Các số liệu nhiệt động chuẩn đã được xác định ở áp suất 1,0atm.

Ví dụ, $\Delta H_{298,f}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{k}) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ là entanpi của phản ứng sau:



$\Delta H_{298,f}^{\circ}(\text{C, kim cương}) = 1,90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ là entanpi của phản ứng:

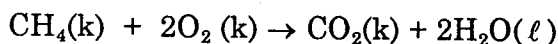


Từ định nghĩa trên, ta suy ra entanpi chuẩn tạo thành của đơn chất bền ở nhiệt độ T bằng không: $\Delta H_{T,f}^{\circ}(\text{đơn chất bền}) = 0$.

Entanpi chuẩn cháy của một chất

Entanpi chuẩn cháy của một chất ở nhiệt độ T ($\Delta H_{T,C}^{\circ}$) là entanpi của phản ứng đốt cháy hoàn toàn 1,0mol chất đó bằng oxi ở nhiệt độ T và trạng thái chuẩn, tạo thành các oxit bền có số oxi hoá cao nhất của các nguyên tố ở cùng nhiệt độ T và trạng thái chuẩn.

Ví dụ, $\Delta H_{298,C}^{\circ}(\text{CH}_4, \text{k}) = -890,34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ là entanpi của phản ứng sau, khi các chất trong phản ứng đều ở điều kiện chuẩn và ở 25°C:



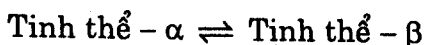
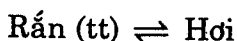
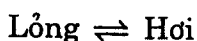
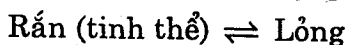
$\Delta H_{298,C}^{\circ}(\text{C,gr}) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ là entanpi của phản ứng đốt cháy 1,0mol cacbon graphit bằng oxi ở điều kiện chuẩn và 25°C, tạo thành $\text{CO}_2(\text{k})$. Giá trị $-393,5 \text{ kJ}$ cũng là entanpi chuẩn tạo thành của $\text{CO}_2(\text{k})$ ở 25°C.

Tương tự như vậy $\Delta H_{298,C}^{\circ}(\text{H}_2, \text{k}) = \Delta H_{298,f}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \ell) = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

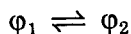
Từ định nghĩa về entanpi chuẩn cháy, ta suy ra entanpi chuẩn cháy của một số chất bằng không. Ví dụ, $\Delta H_C^{\circ}(\text{O}_2, \text{k}) = \Delta H_C^{\circ}(\text{CO}_2, \text{k}) = 0, \dots$

Entanpi chuyển pha

Sự chuyển pha là quá trình chuyển trạng thái vật lý của các chất:



Ở áp suất không đổi, khi một chất nguyên chất chuyển pha, thì trong quá trình *đang chuyển pha*, nhiệt độ không biến đổi, gọi là *nhiệt độ chuyển pha*, khi đó tồn tại cân bằng giữa hai pha:

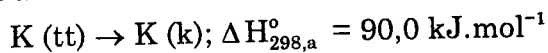


Lượng nhiệt trao đổi với môi trường khi 1,0mol chất chuyển pha ở nhiệt độ và áp suất không đổi gọi là *entanpi chuyển pha*, nếu ở áp suất 1,0atm thì gọi là *entanpi chuẩn chuyển pha* ($\Delta H_{T,cf}^{\circ}$). Ví dụ, ở áp suất 1,0atm, nước sôi ở 100,0°C, khi đó có cân bằng:



Entanpi nguyên tử hóa

Sự chuyển một chất khí, lỏng hoặc rắn thành các nguyên tử riêng biệt ở trạng thái khí, gọi là quá trình nguyên tử hoá chất đó. Entanpi chuẩn nguyên tử hoá một chất ứng với quá trình chuyển 1,0mol chất đó thành nguyên tử ở áp suất 1,0atm ($\Delta H_{T,a}^{\circ}$). Ví dụ, entanpi chuẩn nguyên tử hoá kali tinh thể ở 25°C như sau:

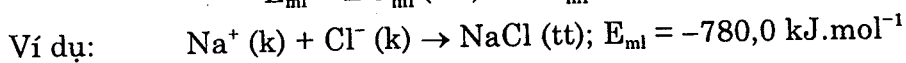


Năng lượng mạng lưới tinh thể ion

Năng lượng mạng lưới của một tinh thể ion (E_{ml}) là nội năng chuẩn của phản ứng tạo thành 1,0mol tinh thể chất đó từ các ion thành phần ở trạng thái khí không có sự tương tác với nhau ở nhiệt độ 0K (ΔU_{ml}° ở 0K).

Với sai số tương đối nhỏ (khoảng 1%), có thể coi:

$$E_{ml} = \Delta U_{ml}^{\circ} (0K) = \Delta H_{ml}^{\circ} < 0$$

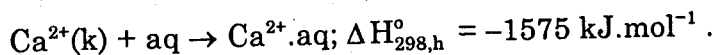


Trong một số tài liệu, người ta định nghĩa năng lượng mạng lưới ion bằng phản ứng ngược với phản ứng trên, nên giá trị có dấu ngược lại.

Entanpi hydrat hoá ion

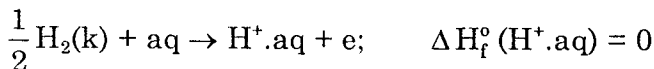
Trong môi trường nước, các ion hoà tan bị các phân tử nước bao quanh, ta nói rằng chúng bị hydrat hóa.

Lượng nhiệt tỏa ra khi 1,0mol ion bị hydrat hoá ở nhiệt độ T và áp suất 1,0atm gọi là entanpi chuẩn hydrat hoá ion ($\Delta H_{T,h}^{\circ}$). Ví dụ:

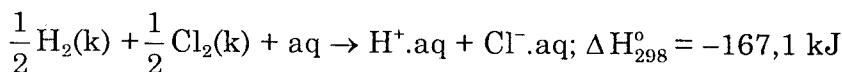


Entanpi tạo thành ion trong dung dịch

Để xác định entanpi tạo thành của các ion trong dung dịch, người ta quy ước entanpi chuẩn tạo thành của $H^+.aq$ bằng không ở mọi nhiệt độ, nghĩa là:



Từ đó, ta có thể tính được ΔH_f của các ion khác trong nước. Ví dụ, xác định $\Delta H_{298,f}^\circ$ của ion $Cl^-.aq$, biết rằng:



$$\Rightarrow -167,1 = \Delta H_f^\circ (H^+.aq) + \Delta H_f^\circ (Cl^-.aq) - \frac{1}{2}\Delta H_f^\circ (H_2,k) - \frac{1}{2}\Delta H_f^\circ (Cl_2,k).$$

Vì ΔH_f° của $H_2(k)$, $Cl_2(k)$ và $H^+.aq$ đều bằng không nên:

$$\Delta H_{298,f}^\circ (Cl^-.aq) = -167,1 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Nhiệt dung mol đẳng áp và nhiệt dung mol đẳng tích

• Nhiệt dung mol đẳng áp C_p là lượng nhiệt cần thiết để nâng 1,0mol chất lên 1,0 K ở áp suất không đổi và trong khoảng nhiệt độ đó không có sự chuyển pha:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \Rightarrow dH = C_p dT \quad (5.11)$$

Người ta quy ước $C_p^\circ (H^+.aq) = 0$ ở mọi nhiệt độ.

• Tương tự ta có nhiệt dung mol đẳng tích:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \Rightarrow dU = C_v dT \quad (5.12)$$

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

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (5.13)$$

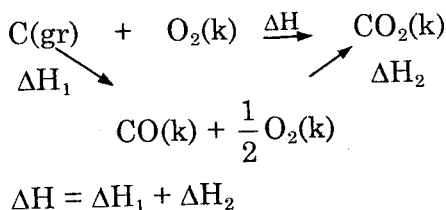
$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT \quad (5.14)$$

$$\text{với } \Delta C = \Sigma C (\text{các sản phẩm}) - \Sigma C (\text{các chất phản ứng}) \quad (5.15)$$

Định luật Hess

ΔH hay ΔU của phản ứng hoá học chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu (trạng thái các chất phản ứng) và trạng thái cuối (trạng thái các sản phẩm), không phụ thuộc vào các giai đoạn trung gian chuyển từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối.

Ví dụ:



Các hệ quả của định luật Hess

- ΔH_T (phản ứng thuận) = $-\Delta H_T$ (phản ứng nghịch) (5.16)
- ΔH_T (p/u) = $\Sigma \Delta H_{T,f}$ (các sản phẩm) - $\Sigma \Delta H_{T,r}$ (các chất phản ứng) (5.17)
- ΔH_T (p/u) = $\Sigma \Delta H_{T,C}$ (các chất phản ứng) - $\Sigma \Delta H_{T,C}$ (các sản phẩm) (5.18)
- ΔH_T (p/u) = $\Sigma \Delta H_T$ (các quá trình trung gian) (5.19)

Với ΔU , ta cũng có các công thức tương tự.

BÀI TẬP

5.1. Tính công của sự biến đổi đẳng nhiệt, thuận nghịch và bất thuận nghịch của 42,0 gam khí nitơ ở 27,0°C khi:

a) giãn nở từ 5,0atm xuống 1,0atm;

b) nén từ 1,0atm đến 5,0atm.

Khí được coi là lý tưởng. So sánh các kết quả thu được và rút ra kết luận.

Giải:

a) Giãn nở: $W_{\text{tn}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$

$$W_{\text{tn}} = -\frac{42}{28} \times 8,314 \times 3,00 \cdot 10^2 \ln \frac{5}{1} = -6,0 \cdot 10^3 \text{ J.}$$

$$W_{\text{bt}} = -P(V_2 - V_1)$$

Áp suất của khí quyển $P = 1 \text{ atm} \Rightarrow V_1 = \frac{nRT}{P_1}$ và $V_2 = \frac{nRT}{P_2}$.

$$\text{Từ đó: } W_{\text{btn}} = -P \left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1} \right) = -nRT \left(\frac{P}{P_2} - \frac{P}{P_1} \right)$$

$$W_{\text{btn}} = -\frac{42}{28} \times 8,314 \times 3,00.10^2 \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{5} \right) = -3,0.10^3 \text{ J.}$$

b) Nén khí:

$$W'_{\text{tn}} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = -\frac{42}{28} \times 8,314 \times 3,00.10^2 \ln \frac{1}{5}$$

$$W'_{\text{tn}} = 6,0.10^3 \text{ J} = -W_{\text{tn}}$$

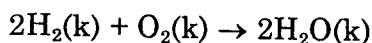
$$W'_{\text{btn}} = -\frac{42}{28} \times 8,314 \times 3,00.10^2 \left(\frac{5}{5} - \frac{5}{1} \right) = 1,5.10^4 \text{ J} > -W_{\text{btn}}$$

Trong sự biến đổi thuận nghịch, công hệ sinh khi đi từ trạng thái 1 đến trạng thái 2, bằng công hệ nhận từ trạng thái 2 về trạng thái 1.

Trong sự biến đổi bất thuận nghịch, công hệ sinh nhỏ hơn công hệ nhận.

Trong sự biến đổi thuận nghịch công hệ sinh (cực đại) lớn hơn so với trong sự biến đổi bất thuận nghịch.

5.2.



Ở 25,0°C, phản ứng trên tỏa ra một lượng nhiệt là 483,66 kJ, trong điều kiện áp suất riêng phần của mỗi khí bằng 1,0atm và phản ứng được thực hiện ở áp suất là hằng số. Nhiệt bay hơi của nước lỏng ở 25,0°C và 1,0atm là 44,01 kJ.mol⁻¹:

a) Tính entanpi chuẩn tạo thành của H₂O(k) và H₂O(l) ở 25,0°C.

b) Tính ΔH₂₉₈^o của phản ứng trên, nếu dùng 6,0 gam H₂ để phản ứng và tạo thành H₂O(l).

Giải:

$$\text{a) } \Delta H_{298,\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{k}) = -\frac{483,66}{2} = -241,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \ell) = -241,83 - 44,01 = -285,84 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{b) } \Delta H_{298}^{\circ} = -285,84 \times \frac{6}{2} = -857,52 \text{ kJ.}$$

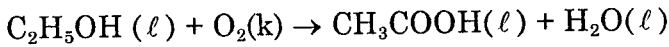
5.3. Đốt cháy hoàn toàn một lượng xác định C₂H₅OH (l) ở áp suất 1,0atm và nhiệt độ 298K trong sự có mặt của 1,000mol oxi tỏa ra 343 kJ, sản phẩm là H₂O(l):

a) Tính số mol C_2H_5OH đã dùng, biết rằng sau phản ứng còn dư 0,250mol oxi.

b) Tính entanpi chuẩn cháy của $C_2H_5OH(l)$ ở 298K.

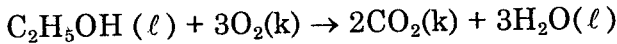
c) Entanpi chuẩn cháy ở 298K của $CH_3COOH(l)$ là $-874,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tính ΔH_{298}° của phản ứng sau:



Giải:

a) Số mol oxi đã phản ứng: $1,000 - 0,250 = 0,750$



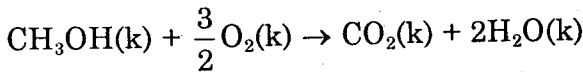
Số mol C_2H_5OH đã dùng: $\frac{0,750}{3} = 0,250$

b) $\Delta H_{298,C}^\circ(C_2H_5OH, l) = -\frac{343}{0,250} = -1372 = -1,37 \cdot 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

c) Vì entanpi chuẩn cháy của oxi và nước đều bằng không, nên:

$$\Delta H_{298}^\circ = -13,72 \cdot 10^2 + 8,745 \cdot 10^2 = -497,5 \text{ kJ}$$

5.4. Cho biết phản ứng và các số liệu sau:



| | | | | |
|--|-----------|-----------|----------|-------------|
| $\Delta H_{298,f}^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $CO_2(k)$ | $H_2O(k)$ | $O_2(k)$ | $CH_3OH(k)$ |
| | -393,51 | -241,83 | 0 | -201,17 |
| $C_p^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$ | 37,129 | 33,572 | 29,372 | 49,371 |

a) Tính ΔH_{298}° và ΔU_{298}° của phản ứng.

b) Thiết lập phương trình $\Delta H_T^\circ = f(T)$ và tính ΔH° ở 227°C cho phản ứng, thừa nhận rằng C_p° là hằng số trong khoảng nhiệt độ khảo sát.

Giải:

$$a) \Delta H_{298}^\circ = -393,51 - 241,83 \times 2 - (-201,17) = -676,00 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - \Delta nRT = -676,00 \cdot 10^3 - 0,5 \times 8,314 \times 298$$

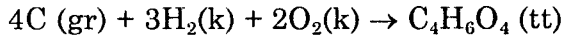
$$\Delta U_{298}^\circ = -677,24 \text{ kJ}$$

$$b) \Delta C_p^\circ = 37,129 + 33,572 \times 2 - 49,371 - 29,372 \times 1,5 = 10,844 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_T^\circ = -676,00 \cdot 10^3 + \int_{298}^T 10,844 dT = -679,23 \cdot 10^3 + 10,844T (\text{J})$$

$$\Delta H_{500}^\circ = -673,81 \text{ kJ}$$

5.5. $\Delta H_{298,C}^{\circ}$ của C(gr), $H_2(k)$ và $C_4H_6O_4$ (tt) lần lượt là $-393,51$; $-285,84$ và $-1487,00$ kJ.mol⁻¹. Tính $\Delta H_{298,f}^{\circ}$ của $C_4H_6O_4$ (tt) và ΔH_{298}° ; ΔU_{298}° của phản ứng sau:

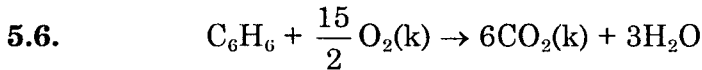


Giải:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -393,51 \times 4 - 285,84 \times 3 - (-1487,00) = -944,56 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{298,f}^{\circ} (C_4H_6O_4, \text{tt}) = -944,56 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta U_{298}^{\circ} = -944,56 \cdot 10^3 + 5 \times 8,314 \times 298 = -932,17 \text{ kJ.}$$



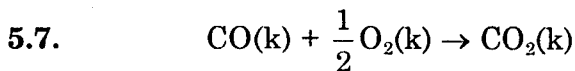
Ở 27°C phản ứng có $\Delta H - \Delta U = 1245$ J. Hỏi C_6H_6 và H_2O trong phản ứng ở trạng thái lỏng hay khí?

Giải:

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT = 1245J$$

$$\Rightarrow \Delta n = \frac{1245}{8,314 \times 3,00 \cdot 10^2} = 0,500$$

Vậy C_6H_6 và H_2O đều ở thể khí.



Tính ΔH_{473}° của phản ứng trên dựa vào các số liệu sau:

$$\Delta H_{298,f}^{\circ} (CO, k) = -110,52 \text{ kJ.mol}^{-1}; \Delta H_{298,f}^{\circ} (CO_2, k) = -393,51 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

$$C_p^{\circ} (CO, k) = 26,53 + 7,700 \cdot 10^{-3}T - 1,170 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ (J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}.$$

$$C_p^{\circ} (CO_2, k) = 26,78 + 42,26 \cdot 10^{-3}T - 14,230 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ (J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}.$$

$$C_p^{\circ} (O_2, k) = 26,52 + 13,60 \cdot 10^{-3}T - 4,270 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ (J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}.$$

Giải:

$$\Delta H_{298,7}^{\circ} = -393,51 - (-110,52) = -282,99 \text{ kJ}$$

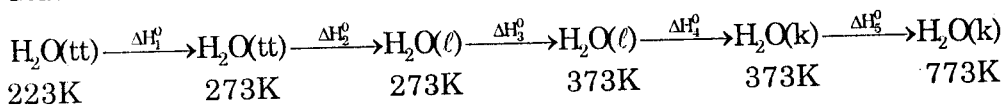
$$\Delta C_p^{\circ} = C_p^{\circ} (CO_2, k) - C_p^{\circ} (CO, k) - 0,5 C_p^{\circ} (O_2, k)$$

$$\Delta C_p^{\circ} = -13,01 + 27,76 \cdot 10^{-3}T - 10,925 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ (J.K}^{-1}\text{)}.$$

$$\Delta H_{473}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{473} \Delta C_p^{\circ} dT = -283,68 \text{ kJ.}$$

- 5.8. Tính lượng nhiệt cần thiết để nâng nhiệt độ của 0,500mol nước từ 223K lên 773K ở áp suất 1,0atm. ΔH° nóng chảy của H_2O (tt) ở 273K là 6,004 kJ.mol⁻¹. ΔH° bay hơi của H_2O (l) ở 373K là 40,66 kJ.mol⁻¹. C_p° của H_2O (tt) là 35,56 J.K⁻¹.mol⁻¹. C_p° của H_2O (l) là 75,3 J.K⁻¹.mol⁻¹. C_p° của H_2O (k) là 30,2 + 1,00.10⁻²T (J.K⁻¹.mol⁻¹).

Giải:



$$\Delta H_2^\circ = 0,500\Delta H_{nc}^\circ; \Delta H_4^\circ = 0,500\Delta H_s^\circ$$

(nc – nóng chảy; s – sôi)

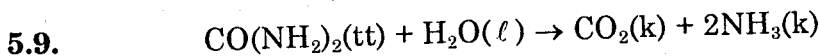
$$\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + 0,500\Delta H_{nc}^\circ + \Delta H_3^\circ + 0,500\Delta H_s^\circ + \Delta H_5^\circ$$

$$\Delta H_1^\circ = \int_{223}^{273} 0,500C_p^\circ(H_2O, tt)dT; \quad \Delta H_3^\circ = \int_{273}^{373} 0,500C_p^\circ(H_2O, l)dT.$$

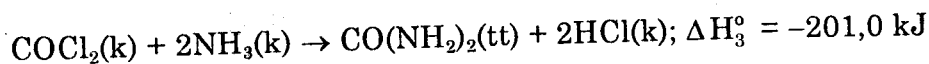
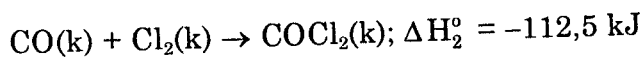
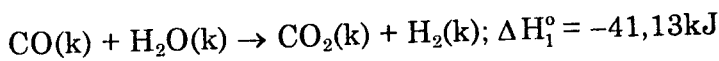
$$\Delta H_5^\circ = \int_{373}^{773} 0,500C_p^\circ(H_2O, k)dT$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 0,500 \times 35,56 (273 - 223) + 0,500 \times 6,004 \cdot 10^3 \\ &+ 0,500 \times 75,3 (373 - 273) + 0,500 \times 40,66 \cdot 10^3 \\ &+ 0,500 \times 30,2 (773 - 373) + \frac{0,500 \cdot 10^{-2}}{2} (773^2 - 373^2). \end{aligned}$$

$$\Delta H^\circ = 35,2 \text{ kJ.}$$



Tính ΔH_{298}° của phản ứng trên dựa vào các số liệu sau ở 25°C:

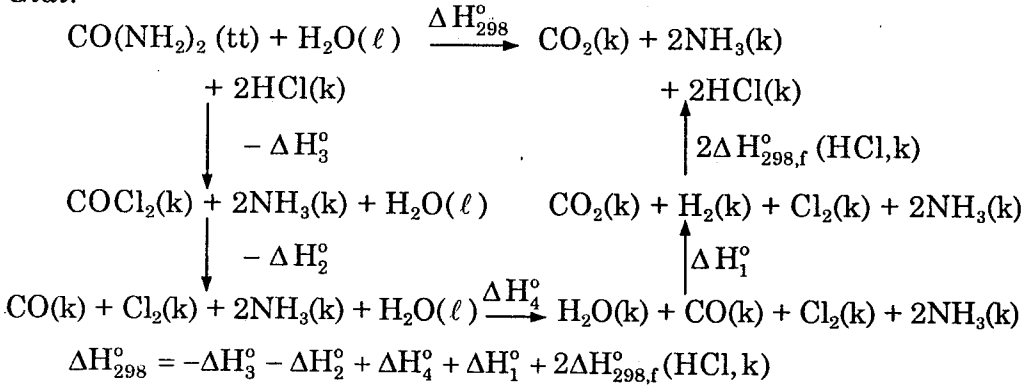


$$\Delta H_{298, f}^\circ(HCl, k) = -92,30 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Entanpi bay hơi của $H_2O(l)$ trong cùng điều kiện là

$$\Delta H_4^\circ = 44,01 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

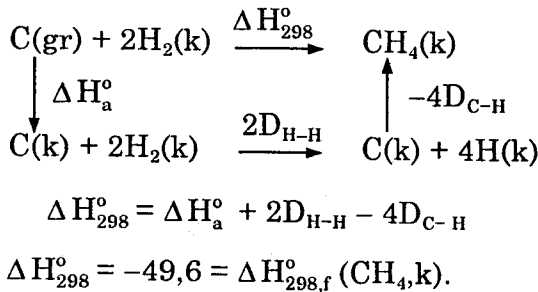
Giải:



$$\Delta H_{298}^\circ = 131,8 \text{ kJ.}$$

5.10. Tính $\Delta H_{298,\text{f}}^\circ(\text{CH}_4,\text{k})$, biết rằng entanpi nguyên tử hoá C(gr) là $\Delta H_a^\circ = 718,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$, năng lượng phân ly các liên kết H-H trong H_2 và C-H trong CH_4 lần lượt là 436,0 và 410,0 kJ.mol^{-1} .

Giải:



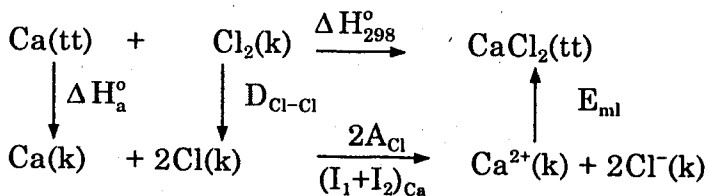
5.11. Tính năng lượng mạng lưới ion của CaCl_2 dựa vào các số liệu sau:

$$\Delta H_{298,\text{f}}^\circ(\text{CaCl}_2,\text{tt}) = -795,0 \text{ kJ.mol}^{-1}; \Delta H_a^\circ(\text{Ca},\text{tt}) = 192,0 \text{ kJ.mol}^{-1};$$

$$I_1 + I_2(\text{Ca},\text{k}) = 1745 \text{ kJ.mol}^{-1}; D_{\text{Cl-Cl}} = 243,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ và}$$

$$A_{\text{Cl}} = -364,0 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Giải:



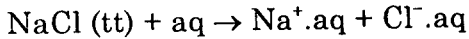
$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{298,\text{f}}^\circ(\text{CaCl}_2,\text{tt}) = -795,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$-795,0 = 192,0 + 243,0 - 364,0 \times 2 + 1745 + E_{ml}$$

$$\Rightarrow E_{ml}(\text{CaCl}_2, \text{tt}) = -2247 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

5.12. Tính ΔH_{298}° của phản ứng hoà tan $\text{NaCl}(\text{tt})$ trong $\text{H}_2\text{O}(\ell)$, biết rằng $\Delta H_{298,f}^\circ$ của $\text{NaCl}(\text{tt})$; $\text{Na}^+.\text{aq}$ và $\text{Cl}^-.\text{aq}$ lần lượt là $-411,2$; $-240,3$ và $-167,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Giải:



$$\Delta H_{298}^\circ = -240,3 - 167,1 + 411,2 = 3,8 \text{ kJ}$$

5.13. Tính nhiệt độ của ngọn lửa cacbon cháy ở áp suất 1,0atm trong hai trường hợp sau:

a) Trong oxi nguyên chất;

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

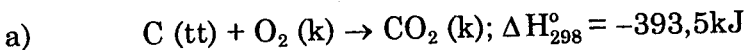
Nhiệt độ ban đầu là 25°C , oxi vừa đủ cho phản ứng.

$$\Delta H_{298,f}^\circ(\text{CO}_2, \text{k}) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$C_p^\circ(\text{CO}_2, \text{k}) = 26,80 + 42,30 \cdot 10^{-3}T \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$C_p^\circ(\text{N}_2, \text{k}) = 27,10 + 6,000 \cdot 10^{-3}T \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)}$$

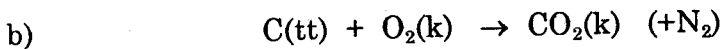
Giải:



Lượng nhiệt tỏa ra do phản ứng dùng để đốt nóng khí CO_2 sinh ra từ 25°C đến nhiệt độ T :

$$393,5 \cdot 10^3 + \int_{298}^T C_p^\circ(\text{CO}_2, \text{k}) dT = 0$$

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



Sau phản ứng: 0 0 1mol 4mol

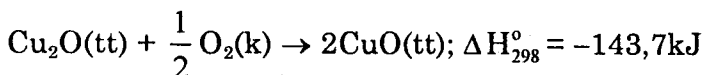
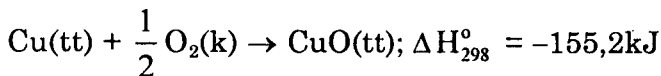
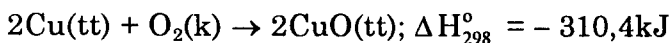
Lượng nhiệt tỏa ra bây giờ dùng để đốt nóng 1mol CO_2 và 4mol N_2 :

$$393,5 \cdot 10^3 + \int_{298}^T C_p^\circ(\text{CO}_2, \text{k}) + 4C_p^\circ(\text{N}_2, \text{k}) dT = 0$$

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

Bài tập tự giải

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



Đ.S. $-155,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

5.15. Tính công của sự biến đổi đẳng nhiệt thuận nghịch và bất thuận nghịch của 48,0 gam oxi (được coi là khí lý tưởng) ở nhiệt độ 25°C khi:

a) giãn nở từ 10,0atm xuống 1,0atm.

b) nén từ 1,0atm đến 10,0atm.

So sánh các kết quả thu được và rút ra kết luận.

Đ.S. a) $W_{\text{tn}} = -8,6 \cdot 10^3 \text{ J}$; $W_{\text{btm}} = -3,3 \cdot 10^3 \text{ J}$

b) $W'_{\text{tn}} = +8,6 \cdot 10^3 \text{ J}$; $W'_{\text{btm}} = 3,3 \cdot 10^4 \text{ J}$

Kết luận: Xem bài tập 5.1.

5.16. $4\text{HCl}(\text{k}) + \text{O}_2(\text{k}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\ell) + 2\text{Cl}_2(\text{k})$

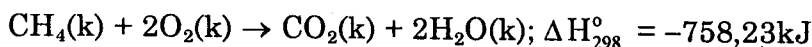
a) Tính entanpi chuẩn của phản ứng ở 25°C , biết rằng entanpi chuẩn tạo thành của $\text{HCl}(\text{k})$ và $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ ở 25°C lần lượt là $-92,30$ và $-285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

b) Nếu H_2O tạo thành ở thể khí thì ΔH_{298}° của phản ứng là bao nhiêu, biết rằng ΔH° bay hơi của $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ ở 25°C là $44,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$?

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

Đ.S. a) $-202,4 \text{ kJ}$; b) $-114,4 \text{ kJ}$; c) $-195,0 \text{ kJ}$

5.17. Phản ứng đốt cháy metan theo phương trình:



Tính entanpi chuẩn ở 1773K của phản ứng dựa vào các số liệu $C_p^{\circ} (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$ sau:

$$\text{CH}_4(\text{k}) : 23,64 + 47,86 \cdot 10^{-3}\text{T} - 1,920 \cdot 10^{-5}\text{T}^2$$

$$\text{H}_2\text{O}(k): 30,54 + 10,29 \cdot 10^{-3}T$$

$$\text{O}_2(k): 29,96 + 4,180 \cdot 10^{-3}T - 1,670 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\text{CO}_2(k): 44,22 + 8,790 \cdot 10^{-3}T - 8,620 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$D.S. -768,11 \text{ kJ}$$

5.18. Phản ứng tạo thành benzen từ các đơn chất không thể xảy ra ở 25°C. Để xác định entanpi chuẩn tạo thành của benzen ở 25°C, người ta phải xác định bằng phương pháp gián tiếp.

Đốt cháy hoàn toàn 0,6700 gam benzen lỏng bằng một lượng dư oxi ở 25°C trong bom nhiệt lượng kế dung tích không đổi, tạo thành $\text{CO}_2(k)$ và $\text{H}_2\text{O}(l)$, giải phóng ra 28,04 kJ:

a) Xác định nhiệt chuẩn cháy đẳng tích và đẳng áp của benzen lỏng ở 25°C.

b) Tính entanpi chuẩn tạo thành của benzen lỏng ở 25°C, biết rằng $\Delta H_{298,f}^\circ$ của $\text{H}_2\text{O}(l)$ và của $\text{CO}_2(k)$ lần lượt là -285,83 và -393,51 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$M(\text{C}_6\text{H}_6) = 78,11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

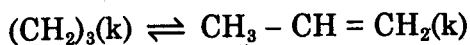
$$D.S. \text{ a) } \Delta U_{298,C}^\circ = -3269 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta H_{298,C}^\circ = -3273 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{b) } \Delta H_{298,f}^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, l) = 54,45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5.19. Ở 25°C và áp suất 1,0 atm, nhiệt cháy của xiclopropan (CH_2)₃ khí, của cacbon graphit và của hidro tạo thành $\text{H}_2\text{O}(l)$ lần lượt bằng -2091,372; -393,513 và -285,838 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cũng ở điều kiện đó, entanpi tạo thành propen ($\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$) khí bằng 20,414 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tính:

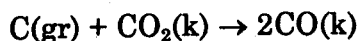
a) $\Delta H_{298,f}^\circ$ của xiclopropan khí.

b) ΔH_{298}° của phản ứng đồng phân hóa:



$$D.S. \text{ a) } 53,319 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \text{ b) } -32,905 \text{ kJ}$$

5.20. Phương trình phản ứng Boudouard có dạng:



Phản ứng chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao và không có mặt oxi. Phản ứng được sử dụng trong lò cao để khử quặng sắt thành sắt kim loại.

Thiết lập phương trình $\Delta H_T^\circ = f(T)$ của phản ứng đối với hai trường hợp dưới đây và tính ΔH° ở nhiệt độ 1027°C:

a) Coi C_p° ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) của các chất là hằng số đối với nhiệt độ:

$$C(\text{gr}): 8,530; CO_2(\text{k}): 37,13; CO(\text{k}): 29,15.$$

b) C_p° ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) là hàm của nhiệt độ:

$$C(\text{gr}): 16,86 + 4,770.10^{-3}T - 8,540.10^5T^{-2}$$

$$CO_2(\text{k}): 44,22 + 8,970.10^{-3}T - 8,620.10^5T^{-2}$$

$$CO(\text{k}): 28,41 + 4,100.10^{-3}T - 0,460.10^5T^{-2}$$

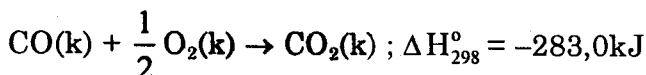
$\Delta H_{298,f}^\circ$ ($kJ.mol^{-1}$) của các chất như sau:

$$CO_2(\text{k}): -393,51; CO(\text{k}) = -110,52$$

Đ.S. a) $168,7.10^3 + 12,64 T$ (J); $\Delta H_{1300}^\circ = 185,1$ kJ.

b) $\Delta H_T^\circ = 179,43.10^3 - 4,260T - 2,770.10^{-3}T^2 - 16,24.10^5T^{-1}$ (J); $\Delta H_{1300}^\circ = 168,0$ kJ

5.21. Phản ứng đốt cháy CO theo phương trình:



Tính nhiệt độ của CO cháy trong hai trường hợp sau:

a) Cháy trong oxi nguyên chất;

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

Lượng oxi vừa đủ cho phản ứng. Nhiệt độ ban đầu là 25°C.

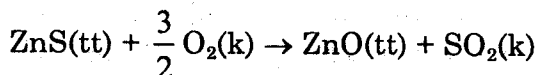
Nhiệt dung mol C_p° ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) của các chất như sau:

$$CO_2(\text{k}): 30,50 + 2,000.10^{-2}T$$

$$N_2(\text{k}): 27,20 + 4,200.10^{-3}T.$$

Đ.S. a) 4098K; b) 2555K

5.22. Luyện kim kẽm từ quặng sfalerit (chứa ZnS) bằng phương pháp khô theo hai giai đoạn: nung ZnS trong không khí thành ZnO, sau đó khử ZnO thành Zn. Xét sự nung ZnS trong không khí:



| | | | | | | |
|---|--------------------|---------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|
| $\Delta H_{298,f}^{\circ}$ (kJ.mol ⁻¹) | ZnO(tt) -347,98 | ZnS(tt) - 202,92 | SO ₂ (k) -296,0 | O ₂ (k) - | N ₂ (k) - | SiO ₂ (tt) - |
| C_p° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) | 51,640 | 58,050 | 51,100 | 34,240 | 30,650 | 72,650 |

Phản ứng được thực hiện ở 1350,0K. Hãy xét xem phản ứng có tự duy trì được không, nghĩa là lượng nhiệt do phản ứng tỏa ra có đủ để cung cấp cho phản ứng tăng từ nhiệt độ môi trường lên nhiệt độ phản ứng không?

a) Tính ΔH° của phản ứng ở nhiệt độ 1350,0K.

b) Giả thiết sfalerit chỉ chứa ZnS. Hỗn hợp ZnS và không khí (20% oxi và 80% nitơ theo thể tích) ban đầu theo đúng các hệ số tỷ lượng ở nhiệt độ 298,0K. Hỏi lượng nhiệt do phản ứng tỏa ra có đủ để duy trì phản ứng ở điều kiện chuẩn và nhiệt độ 1350,0K không?

c) Thực tế sfalerit không nguyên chất. Giả thiết quặng chỉ chứa SiO₂(tt). Tính hàm lượng ZnS tối thiểu trong quặng để phản ứng có thể duy trì được (tính số gam ZnS chứa trong 100,0 gam quặng).

$$M_{ZnS} = 97,424 \text{ g.mol}^{-1}; M_{SiO_2} = 60,0848 \text{ g.mol}^{-1}$$

(Đề thi Olympic Hoá học sinh viên toàn quốc Việt Nam lần thứ ba, năm 2005).

Đ.S. 46,8g ZnS trong 100,0 gam quặng

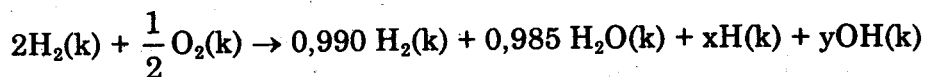
5.23. Phản ứng giữa hidro và oxi được dùng để đẩy con tàu vũ trụ:

a) Tính nhiệt độ cực đại của ngọn lửa H₂ cháy trong O₂ nguyên chất xuất phát từ hệ số tỷ lượng ở nhiệt độ 298K và tạo ra H₂O(k).

b) Thực tế người ta dùng tỷ lệ phản ứng $2H_2 + 1/2O_2$ (giàu hidro).

Trong trường hợp này thì nhiệt độ cực đại của ngọn lửa là bao nhiêu?

c) Ở nhiệt độ nào thì hỗn hợp cuối chứa những lượng đáng kể H và OH? Phương trình phản ứng đó là:



α) Xác định x và y;

β) Tính entanpi chuẩn của phản ứng ở 298K;

γ) Xác định nhiệt độ cuối.

Số liệu để tính: ΔH° tạo thành ở nhiệt độ 298K (kJ.mol⁻¹):

$H_2O(k): -241,83; H(k): 218,00; O(k): 249,17$

$OH(k) \rightarrow O(k) + H(k); \Delta H_{298}^\circ = 428,00 \text{ kJ}$

$C_p^\circ (J.K^{-1}.mol^{-1})$ của các chất:

$H_2(k): 27,28 + 3,260.10^{-3}T; O_2(k): 29,96 + 4,180.10^{-3}T$

$H_2O(k): 30,54 + 10,29.10^{-3}T; OH(k): 28,66 + 2,260.10^{-3}T; H(k): 20,785$

Đ.S. a) 4627K; b) 3252K

c) $x = 0,035; y = 0,015; \Delta H_{298}^\circ = -230,0 \text{ kJ}; T = 3130K$

5.24. Ở $25^\circ C$ và áp suất 1,0atm, entanpi tạo thành axetonitril (CH_3CN) khí là $88,0 \text{ kJ}.mol^{-1}$. Tính năng lượng tạo thành liên kết $C \equiv N$ trong phân tử CH_3CN dựa vào các số liệu sau đây:

Năng lượng tạo thành các liên kết ($\text{kJ}.mol^{-1}$):

$C - H: -413; C - C: -348$

Entanpi chuẩn nguyên tử hoá ở $25^\circ C$ của C (gr) là $718,4 \text{ kJ}.mol^{-1}$.

Entanpi chuẩn tạo thành ở $25^\circ C$ ($\text{kJ}.mol^{-1}$):

$H(k): 218,0; N(k): 473,0.$

Đ.S. $-889 \text{ kJ}.mol^{-1}$

5.25. Tính năng lượng mạng lưới E_{ml} của tinh thể KI, dựa vào các số liệu ($\text{kJ}.mol^{-1}$) ở cùng điều kiện dưới đây:

Entanpi tạo thành KI(tt): $-327,6$

Entanpi nguyên tử hoá K(tt): $90,0$

Entanpi thăng hoa $I_2(tt)$: $62,24$

Năng lượng phân ly liên kết I-I trong $I_2(k)$: 151

Năng lượng ion hoá K(k): $418,9$

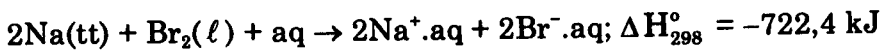
Năng lượng gắn kết electron của I(k): $-296.$

Đ.S. $E_{ml} = -647 \text{ kJ}.mol^{-1}$

5.26. Cho 10,08 gam nước đá ở $0^\circ C$ vào 50,4 gam nước lỏng ở $40,0^\circ C$. Tính nhiệt độ cuối của hỗn hợp. Entanpi chuẩn nóng chảy của nước đá là $6004 \text{ J}.mol^{-1}$, nhiệt dung mol chuẩn đẳng áp của nước lỏng là $75,3 \text{ J}.K^{-1}.mol^{-1}$. Hệ là cô lập.

Đ.S. $T = 293 \text{ K}$

5.27. $H_2(k) + Br_2(l) + aq \rightarrow 2H^+.aq + 2Br^-.aq; \Delta H_{298}^\circ = -241,8 \text{ kJ}$



Tính entanpi chuẩn tạo thành của $\text{Br}^+.\text{aq}$ và của $\text{Na}^+.\text{aq}$ ở 25°C .

$$\text{Đ.S. } \Delta H_{298,f}^{\circ} (\text{Br}^+.\text{aq}) = -120,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,f}^{\circ} (\text{Na}^+.\text{aq}) = -240,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

5.28. Tính $\Delta H_{298,f}^{\circ}$ của các anion halogen $\text{X}^-(k)$ dựa vào các số liệu:

$\Delta H_{298,f}^{\circ}$ của $\text{Br}_2(k)$ và $\text{I}_2(k)$ lần lượt là 31,0 và 62,0 kJ.mol^{-1} .

Năng lượng phân ly liên kết D (kJ.mol^{-1}) của các phân tử $\text{X}_2(k)$ và năng lượng gắn kết electron A_e (kJ.mol^{-1}) của các nguyên tử X ở 298K và 1,0atm như sau:

| | Flo | Clo | Brom | Iot |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|
| $D_{\text{X-X}}$: | 155,0 | 240,0 | 190,0 | 149,0 |
| A_e : | -328,0 | -349,0 | -325,0 | -295,0 |

$$\text{Đ.S. } \Delta H_{298,f}^{\circ} (\text{F}^-,k) = -250,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,f}^{\circ} (\text{Cl}^-,k) = -229,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,f}^{\circ} (\text{Br}^-,k) = -214,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298,f}^{\circ} (\text{I}^-,k) = -189,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Chương 6

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

TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Nguyên lý thứ hai

Một hệ đóng chịu một sự biến đổi ở nhiệt độ T , trong quá trình này hệ trao đổi với môi trường một lượng nhiệt δQ , thì sự biến đổi entropi đi kèm với quá trình này là:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (6.1)$$

Dấu = ứng với quá trình thuận nghịch (δQ_{tn}).

Dấu > ứng với quá trình bất thuận nghịch (δQ_{btn}).

Vì entropi là hàm trạng thái, nên dù là biến đổi thuận nghịch hay bất thuận nghịch, ta đều có:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{tn}}{T} \quad (6.2)$$

Dĩ nhiên
$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{btn}}{T} \quad (6.3)$$

Entropi S là đại lượng khuếch độ.

Sự biến thiên entropi trong hệ cô lập

Khi hệ là cô lập, thì $\delta Q = 0$, nên theo (6.1):

- Nếu sự biến đổi là thuận nghịch, thì $dS = 0$: entropi của hệ không đổi.

- Nếu sự biến đổi bất thuận nghịch (sự biến đổi xảy ra trong thực tế) thì $dS > 0$: entropi của hệ tăng và khi đạt giá trị cực đại, hệ ở trạng thái cân bằng. Vậy:

Sự biến thiên entropi là tiêu chuẩn định lượng xác định chiều và giới hạn của các quá trình trong hệ cô lập.

$$\left. \begin{array}{l} dS > 0 \quad (\text{entropi tăng}): \text{hệ tự diễn biến} \\ dS = 0 \\ d^2S < 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} (\text{entropi đạt giá trị cực đại}): \text{hệ ở trạng} \\ \text{thái cân bằng} \end{array} \quad (6.4)$$

Sự biến thiên entropi khi chuyển pha chất nguyên chất

Khi một chất nguyên chất chuyển pha (nóng chảy, sôi, thăng hoa, chuyển dạng tinh thể) ở áp suất không đổi, thì trong suốt quá trình đang chuyển pha, nhiệt độ không biến đổi, nên theo (6.2), ta có:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (6.5)$$

ΔS – sự biến thiên entropi trong quá trình chuyển pha, $J.K^{-1}.mol^{-1}$;

ΔH – entanpi của quá trình chuyển pha, $J.mol^{-1}$;

T – nhiệt độ chuyển pha, K .

Sự biến thiên entropi của quá trình giãn nở đẳng nhiệt khí lý tưởng

Vì nội năng của n mol khí lý tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nên:

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

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

Theo (6.2), ở nhiệt độ không đổi, ta có:

$$\Delta S = \frac{Q_{tn}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (6.6)$$

$V_2 > V_1$, nên $\Delta S > 0$: sự giãn nở đẳng nhiệt khí lý tưởng là quá trình tự xảy ra.

Sự biến thiên entropi của chất nguyên chất theo nhiệt độ

Khi đun nóng một chất nguyên chất từ T_1 đến T_2 ở áp suất không đổi và trong khoảng nhiệt độ này không có sự chuyển pha thì theo (6.2):

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{tn}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{T}$$

Thay (5.11) vào, ta có:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC_p \frac{dT}{T} \quad (6.7)$$

Trong khoảng hẹp của nhiệt độ, nếu coi C_p là hằng số, thì:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (6.8)$$

$T_2 > T_1$ thì $S_2 > S_1$, nghĩa là entropi của chất tăng theo nhiệt độ. Ta có công thức tương tự với quá trình đẳng tích (thay C_p bằng C_v).

Nguyên lý thứ ba của nhiệt động lực học

Entropi của mọi chất nguyên chất kết tinh hoàn thiện ở không độ tuyệt đối bằng không.

Nguyên lý này cho phép xác định entropi tuyệt đối của chất nguyên chất ở mọi nhiệt độ.

Ví dụ, xác định entropi S của một chất ở nhiệt độ T và áp suất không đổi:

$$\Delta S = S_T - S_0 = S_T = \int_0^T nC_p \frac{dT^{(1)}}{T} \quad (6.9)$$

Nếu trong quá trình này có sự chuyển pha, thì phải thêm số hạng entropi chuyển pha.

Entropi chuẩn của các chất

Entropi chuẩn ở nhiệt độ T (S_T°) của chất nguyên chất là entropi của nó ở áp suất 1,0atm và nhiệt độ T . Ví dụ:

$$S_{298}^\circ(I_2, tt) = 116,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Entropi của một chất tăng theo lượng chất, nhiệt độ và độ hỗn độn. Ví dụ:

$$S_{I_2(tt)} < S_{I_2(l)} \ll S_{I_2(k)}$$

Người ta quy ước entropi chuẩn của $H^+.aq$ bằng không ở mọi nhiệt độ:

$$S^\circ(H^+.aq) = 0$$

Sự biến thiên entropi của phản ứng hoá học

$$\Delta S (\text{phản ứng}) = \Sigma S (\text{các sản phẩm}) - \Sigma S (\text{các chất phản ứng}) \quad (6.10)$$

⁽¹⁾ $C_p(15K) = C_v(15K) = aT^3$. Từ đó:

$$S_{15} = \int_0^{15} aT^3 \frac{dT}{T} = a \int_0^{15} T^2 dT = \frac{a}{3} T_{15}^3 = \frac{1}{3} C_{15}$$

Ví dụ, với etilen, ta có: $S_{15}^0 = \frac{2,85}{3} = 0,950 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến ΔS của phản ứng ở áp suất không đổi

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad (6.11)$$

Entanpi tự do

Entanpi tự do (hay năng lượng Gibbs, thế đẳng nhiệt – đẳng áp, thế đẳng áp) G là hàm trạng thái và là đại lượng khuếch độ, được định nghĩa bởi:

$$G = H - TS \quad (6.12)$$

Biểu thức vi phân có dạng:

$$dG \leq VdP - SdT + \delta w' \quad (6.13)$$

Nếu hệ không thực hiện công hữu ích ($\delta w' = 0$), thì:

$$dG \leq VdP - SdT \quad (6.14)$$

Dấu = ứng với quá trình thuận nghịch.

Dấu < ứng với quá trình bất thuận nghịch.

Ở điều kiện đẳng nhiệt – đẳng áp:

$$dG \leq 0 \quad (6.15)$$

Như vậy, những hệ ở nhiệt độ và áp suất không đổi sẽ tự diễn biến khi $dG < 0$ và ở trạng thái cân bằng khi đạt giá trị cực tiểu ($dG = 0$ và $d^2G > 0$).

Thế đẳng tích

Thế đẳng tích (hay thế đẳng nhiệt – đẳng tích, năng lượng Helmholtz) A là hàm trạng thái và đại lượng khuếch độ, được định nghĩa bởi:

$$A = U - TS \quad (6.16)$$

Biểu thức vi phân:

$$dA \leq -PdV - SdT + \delta w' \quad (6.17)$$

Khi $\delta w' = 0$ thì:

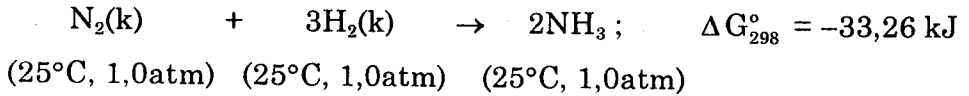
$$dA \leq -PdV - SdT \quad (6.18)$$

Vậy, ở nhiệt độ và thể tích không đổi, hệ tự diễn biến khi $dA < 0$ và ở trạng thái cân bằng khi đạt giá trị cực tiểu.

Thế đẳng tích ít dùng hơn thế đẳng áp, nên sau đây chỉ xét thế đẳng áp.

Thế đẳng áp chuẩn tạo thành của một chất

Thế đẳng áp chuẩn tạo thành của một chất ở nhiệt độ T ($\Delta G_{T,f}^\circ$) và ở trạng thái vật lý xác định là thế đẳng áp của phản ứng tạo thành 1,0mol chất đó ở nhiệt độ T và áp suất 1,0atm từ các đơn chất bền nhất cùng ở nhiệt độ T và áp suất 1,0atm. Ví dụ:



Từ đó:

$$\Delta G_{298,f}^\circ(\text{NH}_3, \text{k}) = -\frac{33,26}{2} = -16,63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Từ định nghĩa về $\Delta G_{T,f}^\circ$ ta suy ra rằng, $\Delta G_{T,f}^\circ$ của các đơn chất bền bằng không.

Người ta quy ước $\Delta G_{T,f}^\circ(\text{H}^+ \cdot \text{aq}) = 0$ ở mọi nhiệt độ.

Thế đẳng áp của phản ứng hoá học

$$\bullet \Delta G_T(\text{phản ứng thuận}) = -\Delta G_T(\text{phản ứng nghịch}) \quad (6.19)$$

$$\bullet \Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T \quad (6.20)$$

$$\bullet \Delta G_T = \Sigma \Delta G_{T,f}^\circ(\text{các sản phẩm}) - \Sigma \Delta G_{T,f}^\circ(\text{các chất phản ứng}) \quad (6.21)$$

$$\bullet \Delta G_T = \Sigma \Delta G_T(\text{các quá trình trung gian cùng trạng thái đầu và trạng thái cuối}) \quad (6.22)$$

Sự phụ thuộc của hàm G vào nhiệt độ

Từ biểu thức (6.14), khi $P = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \Rightarrow \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \quad (6.23)$$

Thay (6.23) vào (6.20):

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

Chia hai vế cho T^2 :

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

Vế trái của phương trình này bằng $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_p^{(1)}$. Vậy:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (6.24)$$

(6.24) là phương trình Gibbs – Helmholtz.

Thông thường ta biết ΔG_{298}° và $\Delta H_T^\circ = f(T)$. Khi đó (6.24) trở thành:

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

Ảnh hưởng của áp suất đến hàm G

Khi $T = \text{const}$, từ (6.14) ta có:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (6.25)$$

Đối với chất rắn và chất lỏng, có thể coi $V = \text{const}$ đối với áp suất (trừ khi áp suất biến đổi rất lớn), nên ta có:

$$G(T, P_2) = G(T, P_1) + V(P_2 - P_1) \quad (6.26)$$

Thường $V(P_2 - P_1) \ll G(T, P_1)$ nên:

$$G(T, P_2) \approx G(T, P_1)$$

Đối với chất khí, nếu được coi là khí lý tưởng, thì ứng với 1,0mol khí, ta có:

$$V = \frac{RT}{P}$$

Thay vào (6.25) rồi lấy tích phân, ta được:

$$G(T, P_2) = G(T, P_1) + RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (6.27)$$

Nếu $P_1 = P_0 = 1,0 \text{atm}$ (áp suất chuẩn) thì $G(T, P_1) = G^\circ(T)$:

$$G(T, P) = G^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (6.28)$$

(6.27) và (6.28) dùng cho 1,0mol khí.

⁽¹⁾ Nó có dạng $\left(\frac{u}{v} \right)' = \frac{vu' - uv'}{v^2}$, trong đó $u = \Delta G$ và $v = T$.

Hoá thế

Hoá thế μ_i của cấu tử i trong một hỗn hợp là đạo hàm riêng của hàm G theo lượng chất i , mọi thông số khác đều không đổi.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (6.29)$$

μ_i là đại lượng cường độ, thường được biểu thị bằng $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

So với biểu thức (6.13) thì:

$$dG \leq VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (6.30)$$

$\sum \mu_i dn_i$ thể hiện sự biến đổi thành phần của hệ do kết quả của sự chuyển chất hoặc tồn tại phản ứng hoá học trong lòng hệ.

Hoá thế của khí lý tưởng nguyên chất phụ thuộc vào áp suất

Nếu hệ chỉ có một chất thì hoá thế là thế đẳng áp của 1,0mol chất, nên giống (6.28), ta có:

$$\mu(T,P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (6.31)$$

$\mu^\circ(T)$ – hoá thế chuẩn ($P_0 = 1,0\text{atm}$) của khí lý tưởng nguyên chất ở nhiệt độ T .

Hoá thế của khí i trong hỗn hợp khí lý tưởng

$$\mu_i(T,P_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P_i}{P_0} \quad (6.32)$$

$\mu_i(T,P_i)$ – hoá thế của khí i trong hỗn hợp khí lý tưởng ở nhiệt độ T , dưới áp suất toàn phần P , trong đó P_i là áp suất riêng phần của khí i ;

$\mu_i^\circ(T)$ – hoá thế chuẩn của khí i ở nhiệt độ T .

Nếu đặt $P_i = \chi_i P$, trong đó χ_i là phần mol của khí i trong hỗn hợp khí, thì biểu thức (6.32) có thể viết:

$$\mu_i(T,P_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P_0} + RT \ln \chi_i \quad (6.33)$$

Đặt: $\mu_i^*(T,P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P_0}$, ta được:

$$\mu_i(T,P_i) = \mu_i^*(T,P) + RT \ln \chi_i \quad (6.34)$$

$\mu_i^*(T,P)$ – phân hoá thế của khí i nguyên chất dưới áp suất P ở nhiệt độ T .

Hoá thế của chất rắn và lỏng nguyên chất

Thể tích của chất rắn và lỏng biến đổi rất ít theo áp suất nên có thể coi:

$$\mu(T,P) = \mu^\circ(T) \quad (6.35)$$

Hoá thế của cấu tử i trong hỗn hợp rắn hoặc lỏng lý tưởng

Tương tự như khí i trong hỗn hợp khí lý tưởng (biểu thức 6.34), nhưng vì áp suất ảnh hưởng rất ít đến chất rắn và chất lỏng, nên có thể coi:

$$\mu_i^*(T,P) = \mu_i^\circ(T)$$

nghĩa là trong trường hợp này ta có:

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \chi_i \quad (6.36)$$

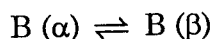
Hoá thế của cấu tử i trong dung dịch lý tưởng

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{C_i}{C_o} \quad (6.37)$$

C_o – nồng độ chuẩn, $C_o = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

Điều kiện cân bằng giữa hai pha của một chất nguyên chất

Một hệ đóng chứa n mol chất nguyên chất B nằm cân bằng giữa hai pha α và β :



Điều kiện của cân bằng này là:

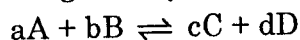
$$\mu(\alpha) = \mu(\beta) \quad (6.38)$$

Hoá thế và sự tự diễn biến của các quá trình

Theo biểu thức (6.30), ở nhiệt độ và áp suất không đổi, chiều tự diễn biến và giới hạn của các quá trình là:

$$\sum \mu_i dn_i \leq 0 \quad (6.39)$$

Áp dụng cho phản ứng hoá học:



$$\Delta G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) \quad (6.40)$$

Nếu ở điều kiện chuẩn:

$$\Delta G^\circ = (c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ) - (a\mu_A^\circ + b\mu_B^\circ) \quad (6.41)$$

Điều kiện tự diễn biến là: $\Delta G < 0$.

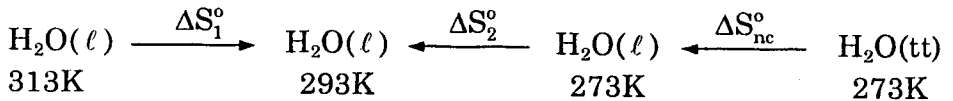
Phản ứng ở trạng thái cân bằng khi: $\Delta G = 0$.

BÀI TẬP

6.1. Trộn 10,08 gam nước đá ở 273K với 50,4 gam nước lỏng ở 313K. Tính ΔS° của hệ khi đạt tới trạng thái cân bằng, biết rằng ΔH_{nc}° của nước đá là $6004 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ và C_p° của nước lỏng là $75,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Hệ là cô lập.

Giải:

Theo số liệu của bài tập 5.26, nhiệt độ cân bằng của hệ là 293K.



$$\Delta S^\circ = \Delta S_1^\circ + \Delta S_{nc}^\circ + \Delta S_2^\circ$$

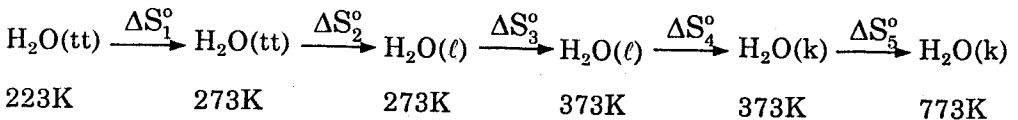
$$\Delta S^\circ = \int_{313}^{293} \frac{50,4}{18,0} \times 75,3 \frac{dT}{T} + \frac{10,08}{18,0} \times \frac{6004}{273} + \int_{273}^{293} \frac{10,08}{18,0} \times 75,3 \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S^\circ = 1,38 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} > 0$$

$\Delta S > 0$, nên quá trình san bằng nhiệt độ là tự diễn biến.

6.2. Tính ΔS° của quá trình đun 0,500mol H_2O từ 223K đến 773K, biết rằng ΔH_{nc}° của nước ở 273K là $6004 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, ΔH° bay hơi của nước ở 373K là $40,660 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, C_p° của nước đá, nước lỏng và hơi nước lần lượt là 35,56; 75,3 và $30,2 + 10^{-2}T$ ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Giải:



$$\Delta S_2^\circ = 0,500\Delta S_{nc}^\circ; \Delta S_4^\circ = 0,500\Delta S_g^\circ$$

$$\Delta S_1^\circ = 0,500 \times 35,56 \ln \frac{273}{223} = 3,60 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$0,500\Delta S_{nc}^\circ = 0,500 \times \frac{6004}{273} = 11,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3^\circ = 0,500 \times 75,3 \ln \frac{373}{273} = 11,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$0,500\Delta S_g^\circ = 0,500 \times \frac{40,660 \cdot 10^3}{373} = 54,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_5^\circ = 0,500 \left[30,2 \ln \frac{773}{373} + 10^{-2} (773 - 373) \right] = 13,0 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 3,60 + 11,0 + 11,8 + 54,5 + 13,0 = 93,9 \text{ J.K}^{-1}$$

6.3. Tính ΔS và ΔG của sự hình thành 1,0mol hỗn hợp khí lý tưởng gồm 0,20mol N_2 , 0,50mol H_2 và 0,30mol NH_3 . Hỗn hợp khí được hình thành do sự khuếch tán ba khí vào nhau trong hệ cô lập. Nhiệt độ và áp suất của ba khí lúc đầu đều là 273K và 1,0atm. Ở điều kiện này không xảy ra phản ứng.

Giải:

Các khí lý tưởng khuếch tán vào nhau là quá trình đẳng nhiệt ($\Delta H = 0$).

$$\Delta S_{N_2} = 0,20 \times 8,314 \ln \frac{V}{0,20V} = 2,7 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_{H_2} = 0,50 \times 8,314 \ln \frac{V}{0,50V} = 2,9 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_{NH_3} = 0,30 \times 8,314 \ln \frac{V}{0,30V} = 3,0 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S = 2,7 + 2,9 + 3,0 = 8,6 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

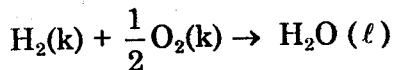
$$\Delta G_{N_2} = 0,20 \times 8,314 \times 273 \ln \frac{0,20V}{V} = -0,73 \text{ kJ}$$

Tương tự:

$$\Delta G_{H_2} = -0,79 \text{ kJ} \text{ và } \Delta G_{NH_3} = -0,82 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = -0,73 - 0,79 - 0,82 = -2,34 \text{ kJ}$$

6.4. Cho biết phản ứng và các số liệu dưới đây:



| | | | |
|---|------------------------------|------------------------------|--------------|
| | $O_2(k)$ | $H_2(k)$ | $H_2O(\ell)$ |
| $S_{298}^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$ | 205,0 | 130,6 | 69,90 |
| $C_p^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$ | $30,0 + 4,20 \cdot 10^{-3}T$ | $27,3 + 3,20 \cdot 10^{-3}T$ | 75,3 |

a) Tính ΔS° của phản ứng ở nhiệt độ 298K;

b) Thiết lập phương trình $\Delta S_T^\circ = f(T)$;

c) Tính ΔS° ở nhiệt độ 353K.

Giải:

$$a) \Delta S_{298}^\circ = 69,90 - \left(130,6 + \frac{205,0}{2} \right) = -163,2 \text{ J.K}^{-1}$$

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

$$\Delta C_p^\circ = 75,3 - [27,3 + 3,20 \cdot 10^{-3}T + \frac{1}{2}(30,0 + 4,20 \cdot 10^{-3}T)]$$

$$\Delta C_p^\circ = 33,0 - 5,30 \cdot 10^{-3}T \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S_T^\circ = -163,2 + \int_{298}^T \frac{33,0 - 5,30 \cdot 10^{-3}T}{T} dT$$

$$\Delta S_T^\circ = -349,62 + 33,0 \ln T - 5,30 \cdot 10^{-3}T \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$$

$$c) \Delta S_{353}^\circ = -158 \text{ J.K}^{-1}.$$

6.5. $\text{NH}_4\text{COONH}_2(\text{tt}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{k}) + 2\text{NH}_3(\text{k})$

| | $\text{NH}_4\text{COONH}_2(\text{tt})$ | $\text{CO}_2(\text{k})$ | $\text{NH}_3(\text{k})$ |
|--|--|-------------------------|-------------------------|
| $\Delta H_{300,\text{f}}^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$ | - 645,2 | - 393,5 | - 46,2 |
| $\Delta G_{300,\text{f}}^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$ | - 458,0 | - 394,4 | - 16,6 |

a) Hỏi ở điều kiện chuẩn và 27°C phản ứng đi theo chiều nào?

b) Tính ΔS_{300}° của phản ứng.

c) Nếu coi ΔH° và ΔS° của phản ứng không biến đổi theo nhiệt độ, thì ở nhiệt độ nào phản ứng ở điều kiện chuẩn đổi chiều?

Giải:

$$a) \Delta G_{300}^\circ = -394,4 - 16,6 \times 2 + 458,0 = 30,4 \text{ kJ} > 0: \text{ chiều nghịch.}$$

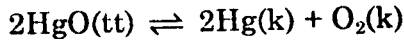
$$b) \Delta H_{300}^\circ = -393,5 - 46,2 \times 2 + 645,2 = 159,3 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \Rightarrow \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{159,3 - 30,4}{300} = 0,430 \text{ kJ.K}^{-1}.$$

c) Để phản ứng theo chiều thuận thì $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0$

$$\Rightarrow T\Delta S^\circ > \Delta H^\circ \Rightarrow T = \frac{159,3}{0,430} = 370 \text{ K.}$$

6.6.



Phản ứng có $\Delta G_T^\circ = 608,0 \cdot 10^3 - 3570,0T + 417,0 \ln T$ (J)

Tính ΔS° , ΔH° và ΔG° ở nhiệt độ 631K.

Giải:

$$\Delta S^\circ = -\left(\frac{\partial(\Delta G^\circ)}{\partial T}\right)_P = -(-3570,0 + 417,0 \ln T + 417,0)$$

$$\Delta S_{631}^\circ = 464,5 \text{ J}$$

$$\Delta G_{631}^\circ = 51,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{631}^\circ = \Delta G_{631}^\circ + 631\Delta S_{631}^\circ = 345 \text{ kJ.}$$

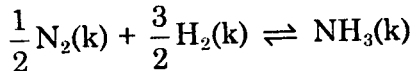
Có thể tính ΔH° trước:

$$\frac{\Delta H^\circ}{T^2} = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)_{P^\circ} \Rightarrow \frac{\Delta H^\circ}{T^2} = -\left(-\frac{608,0 \cdot 10^3}{T^2} + \frac{417,0}{T}\right)$$

$$\Delta H_T^\circ = 608,0 \cdot 10^3 - 417,0T \text{ (J)}$$

$$\Delta H_{631}^\circ = 345 \text{ kJ.}$$

6.7.



$$\Delta H_{298}^\circ = -46181,7 \text{ J; } \Delta S_{298}^\circ = -99,15 \text{ J.K}^{-1}$$

C_p° (J.K⁻¹.mol⁻¹) của các chất như sau:

$$\text{N}_2(\text{k}): 27,86 + 4,26 \cdot 10^{-3}T$$

$$\text{H}_2(\text{k}): 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,50 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\text{NH}_3(\text{k}): 29,80 + 25,48 \cdot 10^{-3}T - 1,67 \cdot 10^5 T^{-2}$$

- Tính ΔG_{298}° của phản ứng.
- Thiết lập các phương trình: $\Delta H_T^\circ = f(T)$ và $\Delta S_T^\circ = f(T)$.
- Thiết lập phương trình $\Delta G_T^\circ = f(T)$ bằng ba phương pháp.
- Tính ΔG° ở 127°C.

Giải:

$$\text{a) } \Delta G^\circ = -46181,7 + 298 \times 99,15 = -16635,0 \text{ J}$$

$$\text{b) } \Delta C_p^\circ = -25,05 + 18,46 \cdot 10^{-3}T - 2,42 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$$

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

$$\Delta H_T^\circ = -40348,5 - 25,05T + 9,23 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,42 \cdot 10^5 T^{-1} \text{ (J)}$$

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

$$\Delta S_T^\circ = 36,7 - 25,05 \ln T + 18,46 \cdot 10^{-3}T + 1,21 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$$

$$c) \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G_T^\circ = -40348,5 - 61,75T - 9,23 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,21 \cdot 10^5 T^{-1} + 25,05 T \ln T \text{ (J)}$$

hoặc:

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

Sử dụng $\Delta H_T^\circ = f(T)$ ở trên, kết quả:

$$\Delta G_T^\circ = -40348,5 - 61,74T - 9,23 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,21 \cdot 10^5 T^{-1} + 25,05 T \ln T \text{ (J)}$$

hoặc:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G^\circ)}{\partial T} \right)_{P^\circ} = -\Delta S^\circ$$

$$\Rightarrow \int_{298}^T d(\Delta G^\circ) = \int_{298}^T -\Delta S_T^\circ dT$$

Sử dụng $\Delta S_T^\circ = f(T)$ ở trên:

$$\Delta G_T^\circ = -40348,1 - 61,75T - 9,23 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,21 \cdot 10^5 T^{-1} + 25,05 T \ln T \text{ (J)}$$

$$d) \Delta G_{400}^\circ = -6187 \text{ J.}$$

6.8. Ở 298K hoá thế chuẩn của cacbon graphit và kim cương khác nhau là $\mu^\circ(\text{kc}) - \mu^\circ(\text{gr}) = 2,850 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$. Thể tích mol của cacbon graphit là $V(\text{gr}) = 5,21 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, của cacbon kim cương là $V(\text{kc}) = 3,38 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$:

a) Dạng thù hình nào của cacbon bền hơn ở 25°C?

b) Phải tác động một áp suất tối thiểu là bao nhiêu lên một mẫu ở cacbon dạng bền nhất để biến nó thành dạng kia ở 25°C? Giả thiết rằng thể tích mol của chúng không đổi với áp suất.

Giải:

a) Dạng bền hơn là dạng có hoá thế thấp hơn, đó là cacbon graphit.

b) Vì là chất nguyên chất nên ta có dụ tương tự dG:

$$d\mu(\text{gr}) = -S(\text{gr})dT + V(\text{gr})dP$$

$$d\mu(kc) = -S(kc)dT + V(kc)dP$$

Ở $T = \text{const}$: $d\mu(\text{gr}) = V(\text{gr})dP$ và $d\mu(kc) = V(kc)dP$

$$\int_{P_0}^P d[\mu(\text{gr}) - \mu(kc)] = \int_{P_0}^P [V(\text{gr}) - V(kc)]dP$$

$$\Rightarrow [\mu(\text{gr}) - \mu(kc)]_P - [\mu^\circ(\text{gr}) - \mu^\circ(kc)] = [V(\text{gr}) - V(kc)] \cdot (P - P_0)$$

Ở trạng thái cân bằng: $\mu(\text{gr}) - \mu(kc) = 0$, từ đó:

$$P = P_0 - \frac{\mu^\circ(\text{gr}) - \mu^\circ(kc)}{V(\text{gr}) - V(kc)} = 1,013 \cdot 10^5 + \frac{2,850 \cdot 10^3}{(5,21 - 3,38)10^{-6}}$$

$$P = 1,56 \cdot 10^9 \text{ Pa.}$$

6.9. Một bình kín dung tích 1,000 lít chứa $1,000 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO(k)}$ và $3,000 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2(\text{k})$ ở nhiệt độ 300,0K, biết rằng ở 300,0K và 1,0atm $\mu^\circ(\text{CO}, \text{k}) = -169,0$; $\mu^\circ(\text{CO}_2, \text{k}) = -458,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tính:

- Hoá thế của mỗi khí.
- Thế đẳng áp của hỗn hợp khí.

Giải:

$$\text{a) } \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P_0} \text{ với } P_0 = 1 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}} = n_{\text{CO}} \frac{RT}{V} = 1,000 \cdot 10^{-2} \times 0,08200 \times 300,0 = 0,2460 \text{ atm.}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 3P_{\text{CO}} = 0,7380 \text{ atm}$$

$$\mu_{\text{CO}} = -169,0 \cdot 10^3 + 8,314 \times 300,0 \ln 0,2460 = -172,5 \text{ kJ.}$$

$$\mu_{\text{CO}_2} = -458,0 \cdot 10^3 + 8,314 \times 300,0 \ln 0,7380 = -458,8 \text{ kJ.}$$

$$G = n_{\text{CO}} \times \mu_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} \times \mu_{\text{CO}_2} = -15,49 \text{ kJ.}$$

Bài tập tự giải

6.10. Tính ΔS° của quá trình trộn lẫn 200,0 gam nước ở 15,0°C với 400,0 gam nước ở 60,0°C. Hệ là cô lập. Nhiệt dung mol đẳng áp của H_2O lỏng là $C_p^\circ = 75,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\text{Đ.S. } 5,78 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

6.11. Tính ΔS° của quá trình đun nóng 1,0mol $\text{I}_2(\text{tt})$ từ 25,0°C đến nhiệt độ sôi (184,0°C), biết rằng nhiệt độ nóng chảy của I_2 là

113,6°C, $\Delta H_{nc}^{\circ}(\text{I}_2, \text{tt}) = 15633 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_s^{\circ}(\text{I}_2, \ell) = 25498 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$,
 $C_p^{\circ}(\text{I}_2, \text{tt}) = 54,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $C_p^{\circ}(\text{I}_2, \ell) = 81,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Đ.S. $\Delta S^{\circ} = 124 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

6.12. Tính sự biến thiên entropi của quá trình giãn nở 500,0 cm³ khí argon (Ar) ở 298K và 1,0atm đến thể tích 1000,0 cm³ và 373K, biết rằng C_v° của argon khí là 12,48 J.K⁻¹.mol⁻¹. Coi khí là lý tưởng.

Đ.S. 0,175 J.K⁻¹

6.13. Trộn lẫn n_1 mol khí A với n_2 mol khí B. Hai khí đều có cùng nhiệt độ và áp suất và được coi là khí lý tưởng:

a) Thiết lập các biểu thức $\Delta S = f(\chi_i)$ và $\Delta G = f(\chi_i)$ của quá trình trộn lẫn. χ_i là phần mol của A và B trong hỗn hợp.

b) Áp dụng cho khí A là H₂, khí B là N₂ với $n_1 = n_2 = 1,0 \text{ mol}$ ở 25,0°C.

c) Áp dụng cho trường hợp A và B là cùng một khí.

Đ.S. a) $\Delta S = -R(n_1 \ln \chi_A + n_2 \ln \chi_B)$

$\Delta G = RT(n_1 \ln \chi_A + n_2 \ln \chi_B)$

b) $\Delta S = 11,52 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; $\Delta G = -3,43 \text{ kJ}$

c) $\Delta S = 0$; $\Delta G = 0$.

6.14. Một bình đoạn nhiệt được tách thành hai ngăn dung tích bằng nhau: ngăn thứ nhất chứa 2,0mol hydro ở áp suất 3,0atm và 25,0°C, ngăn thứ hai chứa 3,0mol argon ở áp suất 4,5atm và 25,0°C. Hai khí được coi là lý tưởng. Người ta nhấc vách ngăn ra, hai khí trộn lẫn vào nhau không phản ứng:

a) Nhiệt độ cuối của hỗn hợp khí là bao nhiêu?

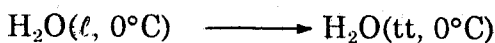
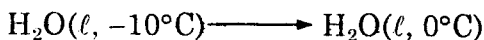
b) Xác định ΔH , ΔG và ΔS của hỗn hợp.

Đ.S. a) 25,0°C;

b) $\Delta H = 0$; $\Delta G = -8,59 \text{ kJ}$; $\Delta S = 28,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

6.15. Tính ΔG° của quá trình đông đặc 1,0mol H₂O(ℓ) ở -10,0°C thành H₂O(tt) ở -10,0°C theo hai phương pháp sau:

a) Tính từ ΔH° và ΔS° của các giai đoạn:



b) Thiết lập phương trình $\Delta H_T^\circ = f(T)$ dựa vào biểu thức:

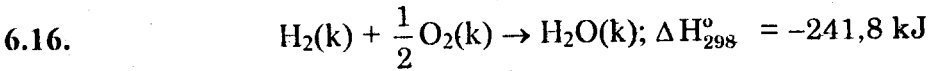
$$\frac{\partial}{\partial T}(\Delta H^\circ) = \Delta C_p^\circ$$

và tính ΔG° theo phương trình:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)_{p^\circ} = -\frac{\Delta H_T^\circ}{T^2}$$

ΔH° đồng đặc của nước 0°C là $-6000,0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. Nhiệt dung mol của nước lỏng là $C_p^\circ = 75,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, của nước đá là $C_p^\circ = 36,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Đ.S. a) $\Delta G_{263}^\circ = -212 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$; b) $\Delta G_{263}^\circ = -212 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$



Thiết lập phương trình $\Delta G_T^\circ = f(T)$ bằng ba phương pháp dựa vào các số liệu dưới đây và tính ΔG_{1000}° :

| | | | |
|--|------------------------|------------------------|--------------------------------|
| | $\text{O}_2(\text{k})$ | $\text{H}_2(\text{k})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{k})$ |
| $S_{298}^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$ | 205,0 | 130,6 | 188,7 |
| $C_p^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$ | 31,2 | 28,8 | 33,6 |

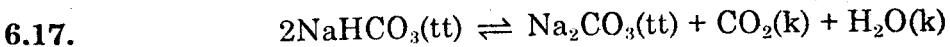
Đ.S. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)_{p^\circ} = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

$$\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} = -\Delta S^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta G_T^\circ = -238581,6 - 27,93 T + 10,8 T \ln T (\text{J})$$

$$\Delta G_{1000}^\circ = -192 \text{ kJ}$$



| | | | | |
|--|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| | $\text{NaHCO}_3(\text{tt})$ | $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{tt})$ | $\text{CO}_2(\text{k})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{k})$ |
| $\Delta H_{298,f}^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | -948,0 | -1131,0 | -393,5 | -241,8 |
| $S_{298}^\circ (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$ | 102,1 | 136,0 | 213,7 | 188,7 |

a) Tính ΔG_{298}° của phản ứng. Hỏi ở điều kiện chuẩn và 25°C phản ứng đi theo chiều nào?

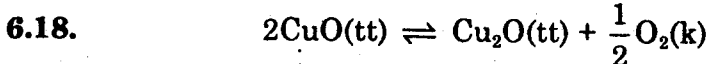
b) Ở nhiệt độ nào thì phản ứng ở điều chuẩn đi theo chiều ngược với chiều ở 25°C, coi ΔH° và ΔS° là hằng số đối với nhiệt độ?

c) Phản ứng là thu nhiệt hay tỏa nhiệt?

Đ.S. a) $\Delta G_{298}^\circ = 30 \text{ kJ} > 0$: chiều nghịch

b) $T > 388 \text{ K}$

c) $\Delta H^\circ > 0$: thu nhiệt



Phản ứng có: $\Delta G_T^\circ = 146,2 \cdot 10^3 + 25,5 T \lg T - 185,4 T \text{ (J)}$

a) Thiết lập các phương trình $\Delta H_T^\circ = f(T)$ và $\Delta S_T^\circ = f(T)$.

b) Tính ΔC_p° của phản ứng.

Đ.S. a) $\Delta H_T^\circ = 146,2 \cdot 10^3 - 11,07 T \text{ (J)}$

$\Delta S_T^\circ = 174,33 - 25,5 \lg T \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$

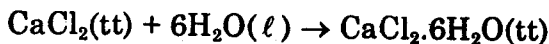
b) $\Delta C_p^\circ = -11,07 \text{ J.K}^{-1}$

6.19. Cho biết các số liệu $\Delta H_{298,f}^\circ$ (kJ.mol⁻¹) và S_{298}° (J.K⁻¹.mol⁻¹) của các chất và ion sau:

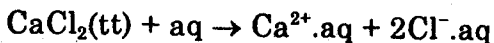
| | | | | | |
|------------------|----------------------------|----------------------------|--|----------------------------|-------------------------|
| | $\text{CaCl}_2(\text{tt})$ | $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ | $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{tt})$ | $\text{Ca}^{2+}.\text{aq}$ | $\text{Cl}^-\text{.aq}$ |
| ΔH° | -796,1 | -285,8 | -2608,9 | -543,0 | -167,1 |
| S° | 113,8 | 69,9 | 285,1 | -55,2 | 56,5 |

Tính ΔH° , ΔS° và ΔG° ở 25°C cho các quá trình sau:

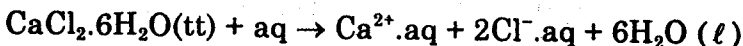
a) Hidrat hoá CaCl_2 theo phương trình:



b) Hoà tan $\text{CaCl}_2(\text{tt})$:



c) Hoà tan $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{tt})$:



Đ.S. a) $\Delta H_{298}^\circ = -98,0 \text{ kJ}$; $\Delta S_{298}^\circ = -248,1 \text{ J.K}^{-1}$; $\Delta G_{298}^\circ = -24,0 \text{ kJ}$

b) $\Delta H_{298}^\circ = -81,1 \text{ kJ}$; $\Delta S_{298}^\circ = -56,0 \text{ J.K}^{-1}$; $\Delta G_{298}^\circ = -64,4 \text{ kJ}$

c) $\Delta H_{298}^\circ = 16,9 \text{ kJ}$; $\Delta S_{298}^\circ = 192,1 \text{ J.K}^{-1}$; $\Delta G_{298}^\circ = -40,3 \text{ kJ}$.

6.20. $\text{CO(k)} + \text{H}_2\text{O(k)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(k)} + \text{H}_2\text{(k)}$

| | CO(k) | H ₂ O(k) | CO ₂ (k) | H ₂ (k) |
|---|---------|---------------------|---------------------|--------------------|
| $\Delta H_{298,f}^\circ$ (kJ.mol ⁻¹) | -110,52 | -241,83 | -393,51 | 0 |
| $\Delta G_{298,f}^\circ$ (kJ.mol ⁻¹) | -137,27 | -228,59 | -394,38 | 0 |
| C_p° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) | 29,14 | 33,58 | 37,13 | 28,84 |

a) Tính ΔH° và ΔG° của phản ứng ở 298K.

b) Thiết lập các phương trình $\Delta H_T^\circ = f(T)$; $\Delta S_T^\circ = f(T)$ và $\Delta G_T^\circ = f(T)$.

Đ.S. a) $\Delta H_{298}^\circ = -41,16$; $\Delta G_{298}^\circ = -28,52$ kJ

b) $\Delta H_T^\circ = -42,13 \cdot 10^3 + 3,25T$ (J)

$\Delta S_T^\circ = -60,93 + 3,25 \ln T$ (J.K⁻¹)

$\Delta G_T^\circ = -42,13 \cdot 10^3 + 64,18 T - 3,25 T \ln T$ (J).

6.21. Cho biết các số liệu ΔH_f° , ΔG_f° (kJ.mol⁻¹) và S° , C_p° (J.K⁻¹.mol⁻¹) ở nhiệt độ 25°C của các chất dưới đây:

| | ΔH_f° | ΔG_f° | S° | C_p° |
|--------------------|--------------------|--------------------|-----------|-------------|
| Metanol (l) | -238,34 | -166,07 | 126,6 | 81,5 |
| Metanol (k) | -200,97 | -161,72 | 237,4 | 43,9 |
| H ₂ (k) | 0 | 0 | 130,4 | 28,8 |
| C(gr) | 0 | 0 | 5,68 | 8,57 |
| O ₂ (k) | 0 | 0 | 204,8 | 29,3 |

a) Thiết lập các phương trình $\Delta H_T^\circ = f(T)$; $\Delta S_T^\circ = f(T)$ và $\Delta G_T^\circ = f(T)$ của metanol (CH₃OH) lỏng và khí.

b) Tính ΔH_f° , ΔS_f° và ΔG_f° ở 64,7°C của metanol lỏng và khí. Từ các số liệu thu được suy ra vai trò của nhiệt độ 64,7°C đối với metanol là gì?

c) Giả thiết coi metanol khí như khí lý tưởng và hoá thế của metanol lỏng không phụ thuộc vào áp suất. Hãy thiết lập biểu thức $\ln P = f(T)$, trong đó P là áp suất hơi bão hoà của metanol lỏng.

Đ.S. a) Metanol lỏng:

$\Delta H_f^\circ = -238,54 + 0,68 \cdot 10^{-3}T$ (kJ.mol⁻¹)

$$\Delta S_f^\circ = -246,15 + 0,68 \ln T \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta G_f^\circ = -238,54 + 246,83.10^{-3}T - 0,68.10^{-3} T \ln T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

Metanol khí:

$$\Delta H_f^\circ = -189,97 - 36,92.10^{-3}T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S_f^\circ = 78,86 - 36,92 \ln T \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta G_f^\circ = -189,97 - 115,78.10^{-3}T + 36,92.10^{-3} T \ln T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

b) Metanol lỏng ở nhiệt độ 337,7K:

$$\Delta H_f^\circ = -238,31 \text{ kJ.mol}^{-1};$$

$$\Delta S_f^\circ = -242,19 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1};$$

$$\Delta G_f^\circ = -156,52 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Metanol khí ở nhiệt độ 337,7K:

$$\Delta H_f^\circ = -202,44 \text{ kJ.mol}^{-1};$$

$$\Delta S_f^\circ = -136,094 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1};$$

$$\Delta G_f^\circ = -156,48 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Vậy $\Delta G_f^\circ(\text{metanol, } \ell) = \Delta G_f^\circ(\text{metanol, k})$, nên nhiệt độ 337,7K là nhiệt độ sôi của metanol lỏng.

c) $\text{CH}_3\text{OH}(\ell) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{k})$

Khi cân bằng: $\mu_\ell = \mu_h$. Đã biết $\mu_\ell = \mu_\ell^\circ$

$$\mu_h = \mu_h^\circ + RT \ln \frac{P}{P_0}. \text{ Từ đó:}$$

$$\mu_\ell^\circ = \mu_h^\circ + RT \ln \frac{P}{P_0} \Rightarrow \ln \frac{P}{P_0} = \frac{\mu_\ell^\circ - \mu_h^\circ}{RT} = \frac{\Delta G_\ell^\circ - \Delta G_h^\circ}{RT}$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{5842}{T} - 4,52 \ln T + 43,61.$$

Chương 7

CÂN BẰNG HOÁ HỌC

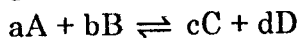
TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Cân bằng hoá học

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

Hằng số cân bằng K_p

Xét phản ứng thuận nghịch gồm các khí lý tưởng:



Ở nhiệt độ và áp suất không đổi theo (6.40):

$$\Delta G_T = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$$

Thay (6.32) cho từng số hạng $n\mu_i$ với $P_0 = 1,0 \text{ atm}$, ta được:

$$\Delta G_T = (c\mu_C^0 + d\mu_D^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0) + RT \ln \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b}$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} = \Delta G_T^0 + RT \ln Q_p \quad (7.1)$$

P_A, P_B, P_C và P_D – áp suất riêng phần (atm)⁽¹⁾ của các khí A, B, C và D lúc tính ΔG của phản ứng;

a, b, c và d – hệ số tỷ lượng của các chất A, B, C và D trong phương trình hoá học.

Khi phản ứng ở trạng thái cân bằng thì $\Delta G = 0$, nên (7.1) trở thành:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \left(\frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} \right)_{cb} \quad (7.2)$$

P_A, P_B, P_C và P_D – áp suất riêng phần (atm) của A, B, C và D trong phản ứng lúc cân bằng (cb).

⁽¹⁾ Để đơn giản, ta bỏ qua $P_0 = 1,0 \text{ atm}$ của tỉ số $\frac{P_i}{P_0}$ trong biểu thức (6.32)

Ở trạng thái cân bằng thành phần các chất trong phản ứng không biến đổi, nên tỷ số sau là hằng số:

$$\left(\frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b}\right)_{cb} = K_p \quad (7.3)$$

K_p – hằng số cân bằng áp suất. K_p chỉ phụ thuộc bản chất phản ứng và nhiệt độ.

Thay (7.3) vào (7.2):

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p \quad (7.4)$$

ΔG° – J.mol⁻¹; $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $T = (t^\circ\text{C} + 273)\text{K}$

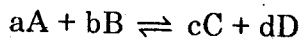
Thay (7.4) vào (7.1)

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{Q_p}{K_p} \quad (7.5)$$

(7.4) và (7.5) là các phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff.

Các hằng số cân bằng K_c , K_n và K_x

Xét cân bằng gồm các khí lý tưởng:



Ở trạng thái cân bằng ta có:

$$K_c = \left(\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}\right)_{cb} \quad (7.6)$$

[i] – nồng độ mol.L⁻¹ của cấu tử i ở trạng thái cân bằng;

K_c – hằng số cân bằng nồng độ; K_c chỉ phụ thuộc bản chất phản ứng và nhiệt độ

$$K_n = \left(\frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b}\right)_{cb} \quad (7.7)$$

n_i – số mol của khí i ở trạng thái cân bằng.

$$K_x = \left(\frac{\chi_C^c \cdot \chi_D^d}{\chi_A^a \cdot \chi_B^b}\right)_{cb} \quad (7.8)$$

χ_i – phần mol của cấu tử i ở trạng thái cân bằng.

Giữa các hằng số cân bằng của phản ứng xác định ở cùng nhiệt độ có mối liên hệ như sau:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_n \left(\frac{P}{\Sigma n}\right)^{\Delta n} = K_x(P)^{\Delta n} \quad (7.9)$$

R – hằng số khí lý tưởng, ở đây $R = 0,082 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;

Δn – hiệu số số mol khí ở vế sản phẩm và số mol khí ở vế các chất phản ứng trong phương trình hoá học;

P – áp suất của hệ lúc cân bằng, atm;

Σn – tổng số mol khí (kể cả các khí không phản ứng) của hệ lúc cân bằng.

Vậy các hằng số K_n và K_x không những phụ thuộc vào bản chất phản ứng và nhiệt độ như các hằng số K_p và K_c , mà còn phụ thuộc vào áp suất và tổng số mol khí trong hệ lúc cân bằng.

Khi số mol khí ở hai vế của phương trình hoá học bằng nhau hoặc phản ứng không có chất khí ($\Delta n = 0$), thì:

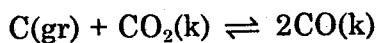
$$K_p = K_c = K_n = K_x$$

Riêng trường hợp khi áp suất của hệ lúc cân bằng $P_{cb} = 1,0 \text{ atm}$, thì:

$$K_p = K_x$$

Hằng số cân bằng trong hệ dị thể

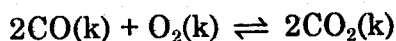
Vì áp suất ảnh hưởng rất ít đến chất ngưng tụ (chất rắn, chất lỏng), nên nếu chất ngưng tụ không hoà lẫn với các chất khác trong phản ứng (như tạo dung dịch rắn), thì hoá thế của nó chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nghĩa là hoá thế của chất ngưng tụ trùng với hoá thế chuẩn của nó ($\mu = \mu^\circ$). Vì vậy trong các biểu thức hằng số cân bằng K không có mặt thành phần của chất ngưng tụ. Ví dụ:



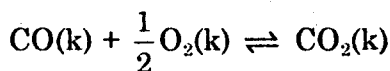
$$K_p = \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}\right)_{cb}; \quad K_c = \left(\frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}\right)_{cb}; \quad K_n = \left(\frac{n_{\text{CO}}^2}{n_{\text{CO}_2}}\right)_{cb};$$

$$K_x = \left(\frac{\chi_{\text{CO}}^2}{\chi_{\text{CO}_2}}\right)_{cb}$$

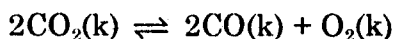
Lưu ý rằng, hằng số cân bằng đi liền với phương trình hoá học cụ thể. Ví dụ:



$$K_p = \left(\frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}\right)_{cb}$$



$$K'_p = \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \right)_{cb}$$



$$K''_p = \left(\frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}_2}^2} \right)_{cb}$$

Ở cùng nhiệt độ:

$$K_p = (K'_p)^2 = \frac{1}{K''_p}$$

Sự chuyển dịch cân bằng

Sự chuyển dịch cân bằng là sự di chuyển từ trạng thái cân bằng này sang trạng thái cân bằng khác do tác động của các yếu tố từ bên ngoài lên cân bằng.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến cân bằng

Xuất phát từ phương trình (6.24), nếu ở điều kiện chuẩn ta thay $\Delta G = \Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ (theo biểu thức 7.4), ta được phương trình đẳng áp Van't Hoff:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_{P_0} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} \quad (7.10)$$

Nếu phản ứng thu nhiệt ($\Delta H > 0$), khi tăng nhiệt độ, K_p tăng, nghĩa là cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận.

Nếu phản ứng tỏa nhiệt ($\Delta H < 0$), khi tăng nhiệt độ, K_p giảm, nghĩa là cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch.

Lý luận tương tự cho trường hợp giảm nhiệt độ, cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều ngược lại.

Trong khoảng hẹp của nhiệt độ, nếu coi ΔH° là hằng số đối với nhiệt độ, thì từ (7.10) ta được:

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (7.11)$$

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

Ảnh hưởng của áp suất đến cân bằng

Từ (7.9):

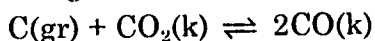
$$K_p = K_x(P)_{cb}^{\Delta n}$$

Vì K_p của phản ứng xác định chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nên ở nhiệt độ không đổi:

- Nếu $\Delta n > 0$, khi P_{cb} tăng thì K_x giảm, nghĩa là cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch.
- Nếu $\Delta n < 0$, khi P_{cb} tăng thì K_x tăng, nghĩa là cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận.
- Nếu $\Delta n = 0$, áp suất không làm chuyển dịch cân bằng.

Ảnh hưởng của nồng độ đến cân bằng

Xét cân bằng sau trong bình kín ở nhiệt độ không đổi:



$$K_c = \left(\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]} \right)_{cb}^2 = \text{const} \quad (7.12)$$

Vì K_c là hằng số ở nhiệt độ không đổi, nên việc thêm hoặc bớt một lượng CO_2 hoặc CO vào hệ cân bằng đều làm cho tỷ số (7.12) biến đổi, do đó cân bằng phải chuyển dịch cho tới khi tỷ số (7.12) trở lại giá trị ban đầu.

Từ đó, dễ dàng hiểu rằng, việc cho thêm CO_2 vào hệ cân bằng, thì CO_2 phải phản ứng thêm với C để giảm bớt lượng CO_2 và tăng thêm lượng CO . Lí luận tương tự cho trường hợp lấy bớt lượng CO_2 , cho thêm hoặc lấy bớt lượng CO .

Việc thêm hoặc bớt một lượng nhỏ chất rắn hoặc lỏng⁽¹⁾ (ở dạng nguyên chất) không ảnh hưởng đến cân bằng, vì thành phần chất ngưng tụ không có mặt trong biểu thức của hằng số cân bằng K .

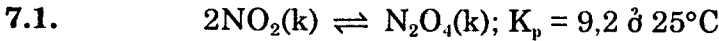
Nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier

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

Nguyên lý Le Chatelier áp dụng cho cả cân bằng vật lý.

⁽¹⁾ Trừ trường hợp việc thêm hoặc bớt một lượng lớn gây ra sự biến đổi áp suất hoặc thể tích của hệ cân bằng.

BÀI TẬP



Hỏi ở cùng nhiệt độ phản ứng trên đi theo chiều nào với điều kiện sau:

a) $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,90\text{atm}; P_{\text{NO}_2} = 0,10\text{atm}$

b) $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,72\text{atm}; P_{\text{NO}_2} = 0,28\text{atm}$

c) $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,10\text{atm}; P_{\text{NO}_2} = 0,90\text{atm}$

Giải:

Theo (7.5): $\Delta G = RT \ln \frac{Q_p}{K_p}$

Nếu $Q_p > K_p$ thì $\Delta G > 0$: phản ứng theo chiều nghịch

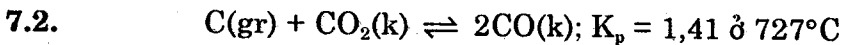
$Q_p < K_p$ thì $\Delta G < 0$: phản ứng theo chiều thuận

$Q_p = K_p$ thì $\Delta G = 0$: phản ứng ở trạng thái cân bằng

a) $Q_p = \frac{0,90}{(0,10)^2} = 90 > K_p$: phản ứng đi theo chiều nghịch

b) $Q_p = \frac{0,72}{(0,28)^2} = 9,2 = K_p$: phản ứng ở cân bằng

c) $Q_p = \frac{0,10}{(0,90)^2} = 0,12 < K_p$: phản ứng đi theo chiều thuận.

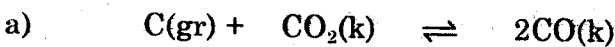


Cho 1,0mol CO_2 và một lượng dư C vào trong một bình chân không kín ở 727°C :

a) Tính phần trăm CO_2 đã phản ứng khi phản ứng ở trạng thái cân bằng, biết rằng áp suất lúc cân bằng là 1,0atm.

b) Tính các hằng số cân bằng K_c , K_n và K_x ở cùng nhiệt độ.

Giải:



Số mol lúc đầu: 1 0

Số mol ở cân bằng: $1 - \alpha$ 2α

Tổng số mol khí lúc cân bằng: $\Sigma n = 1 + \alpha$

$$K_p = \frac{(2\alpha)^2}{1 - \alpha} \left(\frac{1,0}{1 + \alpha} \right) = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \Rightarrow 1,41 = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

$$\Rightarrow \alpha = 0,51 \text{ hay } \alpha = 51\% \text{CO}_2 \text{ đã phản ứng.}$$

$$b) K_n = \frac{(2\alpha)^2}{1-\alpha} = \frac{(2 \times 0,51)^2}{1-0,51} = 2,1.$$

$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n} = 1,41 (0,082 \times 1,0 \cdot 10^3)^{-1} = 1,7 \cdot 10^{-2}.$$

$$K_x = K_p(P)^{-\Delta n} = 1,41 (1,0)^{-1} = 1,41.$$

7.3. $2\text{NaHCO}_3(\text{tt}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{tt}) + \text{CO}_2(\text{k}) + \text{H}_2\text{O}(\text{k}); \Delta H_{298}^\circ = 129,7 \text{ kJ}$

a) Thiết lập phương trình $K_p = f(P)$, P là áp suất của hệ lúc cân bằng, biết rằng lúc đầu chỉ có $\text{NaHCO}_3(\text{tt})$.

b) Cho a mol NaHCO_3 vào bình chân không dung tích 22,4L. Khi cân bằng ở 47°C đo được $P = 30,0 \text{ mmHg}$. Tính K_p , K_c của phản ứng và số mol tối thiểu NaHCO_3 cần có trong bình để đạt được áp suất 30,0 mmHg.

c) Tính ΔG° và ΔS° của phản ứng ở 47°C , coi ΔH° và ΔS° là hằng số đối với nhiệt độ.

Giải:

a) $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}}$ khi phản ứng ở trạng thái cân bằng:

$$K_p = \left(\frac{P}{2}\right)^2 = \frac{P^2}{4}$$

$$b) K_p = \left(\frac{30,0}{760,0}\right)^2 \times \frac{1}{4} = 3,90 \cdot 10^{-4}$$

$$K_c = \frac{3,90 \cdot 10^{-4}}{(0,082 \times 320)^2} = 5,7 \cdot 10^{-7}.$$

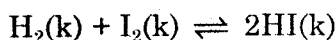
Để tạo ra 1,0mol CO_2 và 1,0mol H_2O cần 2,0mol NaHCO_3 . Vậy số mol NaHCO_3 cần có là:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{30,0 \times 22,4}{760,0 \times 0,082 \times 320} = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

c) $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -8,314 \times 320 \ln 3,90 \cdot 10^{-4} = 20,9 \text{ kJ}$

$$\Delta S^\circ = \frac{129,7 - 20,9}{320} = 0,34 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}.$$

7.4. Cho khí H_2 vào bình chân không dung tích 4,0L sao cho áp suất trong bình bằng 0,82atm ở 527°C . Sau đó cho thêm 0,20mol khí HI vào bình. Cân bằng sau được thiết lập:



Ở 527°C, hằng số cân bằng $K = 37,2$. Tính:

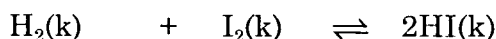
- Áp suất của hệ lúc cân bằng;
- Độ phân ly α của HI thành H_2 và I_2 ;
- Áp suất riêng phần của các khí lúc cân bằng.

Giải:

a) Vì $\Delta n = 0$, nên áp suất của hệ lúc cân bằng bằng áp suất ban đầu:

$$P = 0,82 + \frac{0,20 \times 0,082 \times 800}{4,0} = 4,1 \text{ atm}$$

$$b) n_{H_2} = \frac{0,82 \times 4,0}{0,082 \times 800} = 0,050 \text{ mol}$$



Số mol ban đầu: $0,050$ 0 $0,20$

Số mol lúc cân bằng: $0,050 + 0,10\alpha$ $0,10\alpha$ $0,20 - 0,20\alpha$

$$\Delta n = 0 \Rightarrow K_p = K_n = K$$

$$37,2 = \frac{(0,20 - 0,20\alpha)^2}{(0,050 + 0,10\alpha)0,10\alpha} \Rightarrow \alpha = 0,13.$$

$$c) P_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i} P \Rightarrow P_{H_2} = \frac{0,050 + 0,10\alpha}{0,25} \times 4,1 = 1,0 \text{ atm}$$

$$P_{I_2} = \frac{0,10\alpha}{0,25} \times 4,1 = 0,21 \text{ atm và } P_{HI} = 2,9 \text{ atm.}$$

7.5. CO_2 phân ly ở nhiệt độ cao theo phản ứng:

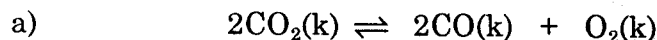


a) Tính độ phân ly α của CO_2 ở nhiệt độ 2227°C, biết rằng ở nhiệt độ này, khi phản ứng ở trạng thái cân bằng, 1,0 lít hỗn hợp khí nặng 0,20 gam.

b) Tính hằng số cân bằng K_p . Áp suất lúc cân bằng là 1,0 atm.

$$M_{CO_2} = 44,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Giải:



$$\text{Khi cân bằng: } 1 - \alpha \quad \alpha \quad \frac{\alpha}{2} \Rightarrow \Sigma n = 1 + \frac{\alpha}{2}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) \times 0,082 \times 2500}{1} = 205 + 102,5\alpha \text{ (L)}$$

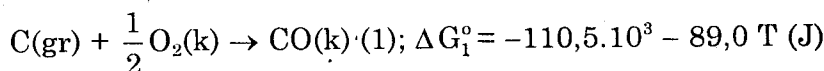
Khối lượng các chất trong phản ứng là hằng số, nên:

$$(205 + 102,5\alpha) \cdot 0,20 = M_{\text{CO}_2} = 44,0\text{g} \Rightarrow \alpha = 0,146.$$

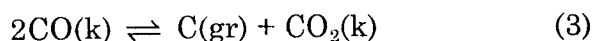
$$K_p = \frac{\alpha^2 \left(\frac{\alpha}{2}\right)}{(1-\alpha)^2} \left(\frac{P}{1 + \frac{\alpha}{2}}\right) \text{ với } P = 1,0 \text{ và } \alpha = 0,146$$

$$K_p = 2,0 \cdot 10^{-3}.$$

7.6.



a) Thiết lập phương trình $\Delta G_T^\circ = f(T)$ và tính ΔG° , K_p của phản ứng (3) ở 727°C :

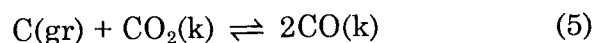
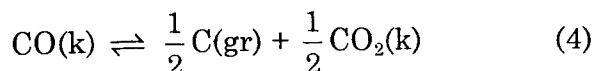


b) Tính áp suất riêng phần của CO và CO_2 ở cân bằng (3), nếu áp suất lúc cân bằng là 1,0atm và nhiệt độ là 727°C .

c) Phản ứng (3) là tỏa nhiệt hay thu nhiệt? Tính ΔS° của phản ứng (3). Giải thích dấu của ΔS° .

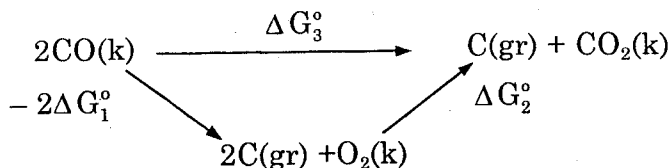
d) Tăng nhiệt độ, tăng áp suất của hệ cân bằng (3) có ảnh hưởng như thế nào đến cân bằng?

e) Tính K_p của các phản ứng sau:



Giải:

a)



$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_2^\circ - 2\Delta G_1^\circ$$

$$\Delta G_3^\circ = -393,5 \cdot 10^3 - 3,00T - 2(-110,5 \cdot 10^3 - 89,0T)$$

$$\Delta G_3^\circ = -172,5 \cdot 10^3 + 175,0 T \text{ (J)}$$

$$\Delta G_{1000}^\circ = 2,5 \text{ kJ.}$$

$$K_p = \exp \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \exp \frac{-2,5 \cdot 10^3}{8,314 \times 1000} = 0,74.$$

b) Đặt $P_{\text{CO}} = x \Rightarrow P_{\text{CO}_2} = (1 - x)\text{atm}$

$$0,74 = \frac{1-x}{x^2} \Rightarrow x = P_{\text{CO}} = 0,67\text{atm}$$

$$\text{và } 1 - x = P_{\text{CO}_2} = 0,33\text{atm.}$$

c) Phản ứng (3) có: $\Delta G_T^\circ = -172,5 \cdot 10^3 + 175,0 T \text{ (J)}$, nên:

$$\Delta H^\circ = -172,5 \cdot 10^3 \text{ J} < 0: \text{ phản ứng tỏa nhiệt;}$$

$$\Delta S^\circ = -175,0 \text{ J.K}^{-1} < 0 \text{ vì số mol khí ở vế sản phẩm ít hơn số mol khí ở vế các chất phản ứng } (\Delta n < 0).$$

d) Tăng nhiệt độ, cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch, vì phản ứng tỏa nhiệt ($\Delta H < 0$);

Tăng áp suất, cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận, vì $\Delta n < 0$.

e) K'_p (cân bằng 4) = $\sqrt{K_p} = \sqrt{0,74} = 0,86$.

$$K''_p \text{ (cân bằng 5)} = \frac{1}{K_p} = \frac{1}{0,74} = 1,4.$$

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

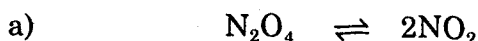
Cân bằng được thiết lập xuất phát từ a mol N_2O_4 :

a) Thiết lập biểu thức $K_p = f(P, \alpha)$, trong đó P là áp suất của hệ lúc cân bằng, α là độ phân ly của N_2O_4 khi cân bằng.

b) Nếu có 1,588 gam N_2O_4 trong bình dung tích 0,50 lít ở $25,0^\circ\text{C}$ và P lúc cân bằng là 1,0atm, thì α , K_p và áp suất riêng phần của NO_2 , N_2O_4 lúc cân bằng là bao nhiêu?

$$M_N = 14,0 \text{ g.mol}^{-1}; M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

Giải:



$$\text{Lúc cân bằng: } a(1-\alpha) \quad 2\alpha \quad \Rightarrow \quad \Sigma n = a(1+\alpha)$$

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

$$b) \quad n_{N_2O_4} = \frac{1,588}{92} = 1,726 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Số mol khí của hệ lúc cân bằng:

$$a(1 + \alpha) = \frac{PV}{RT} = \frac{1,0 \times 0,50}{0,082 \times 298} = 2,046 \cdot 10^{-2}$$

$$\Rightarrow \alpha = 0,1854.$$

$$K_p = \frac{4(0,1854)^2}{1 - (0,1854)^2} = 0,14.$$

$$P_{N_2O_4} = \frac{a(1 - \alpha)}{a(1 + \alpha)} P = \frac{1 - 0,1854}{1 + 0,1854} = 0,69 \text{ atm.}$$

$$P_{NO_2} = 0,31 \text{ atm.}$$

7.8. PCl_5 phân huỷ theo phương trình:



a) Tính hằng số cân bằng K_p của phản ứng ở 200°C , biết rằng độ phân ly α của PCl_5 ở nhiệt độ này là 0,485 và áp suất lúc cân bằng là 1,0 atm.

b) Tính áp suất của hệ lúc cân bằng, nếu cho 2,085 gam PCl_5 vào bình chân không dung tích 0,20 lít ở $200,0^\circ\text{C}$.

$$M_p = 31,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M_{Cl} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Giải:



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

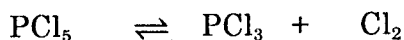
$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \left(\frac{P}{1 + \alpha} \right) = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

$$K_p = \frac{(0,485)^2}{1 - (0,485)^2} = 0,307.$$

$$b) \quad n_{PCl_5} = \frac{2,085}{208,5} = 1,000 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow [PCl_5]_0 = \frac{1,000 \cdot 10^{-2}}{0,20} = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 0,307 (0,082 \cdot 473)^{-1} = 7,9 \cdot 10^{-3}.$$



Lúc cân bằng: $0,050 - x$ x x

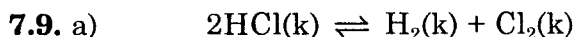
$$7,9 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{0,050 - x} \Rightarrow x = [\text{PCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

Tổng số mol.L⁻¹ các chất trong cân bằng:

$$0,050 - x - x + x = 0,050 + 0,016 = 0,066 \text{ M.}$$

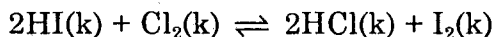
Áp suất của hệ lúc cân bằng:

$$P = \frac{0,066 \times 0,082 \times 473}{1} = 2,6 \text{ atm.}$$

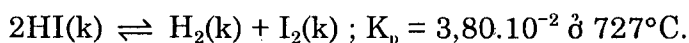


Hằng số cân bằng K_p của phản ứng ở nhiệt độ 1727°C và 727°C lần lượt là $4,237 \cdot 10^{-6}$ và $4,90 \cdot 10^{-11}$. Tính ΔH° của phản ứng, coi ΔH° là hằng số đối với nhiệt độ.

b) Tính K_p của phản ứng sau ở 727°C:



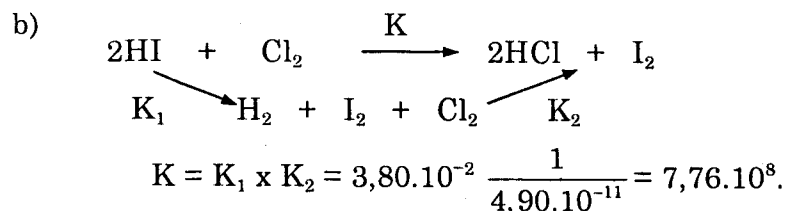
Cho biết:



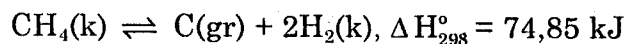
Giải:

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

$$\Rightarrow \Delta H^\circ = 189 \text{ kJ.}$$



7.10. Cho biết các số liệu sau:



| | | | |
|---|------------------|----------------|-----------------|
| | $\text{CH}_4(k)$ | $\text{C}(gr)$ | $\text{H}_2(k)$ |
| $S_{298}^\circ (\text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 186,19 | 5,69 | 130,59 |
| $C_p^\circ (\text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 35,71 | 8,64 | 28,84 |

a) Tính K_p của phản ứng ở 25°C .

b) Thiết lập phương trình $\Delta H_T^\circ = f(T)$, coi C_p° không phụ thuộc nhiệt độ.

c) Thiết lập phương trình $\ln K_p = f(T)$ và tính K_p ở 727°C .

So sánh các giá trị K_p ở 727°C và 25°C xem có phù hợp với nguyên lý Le Chatelier không. Giải thích.

Giải:

$$\text{a) } \Delta S_{298}^\circ = 5,69 + 130,59 \times 2 - 186,19 = 80,68 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = 74,85 \cdot 10^3 - 298 \times 80,68 = 50,81 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$K_p = \exp \frac{-50,81 \cdot 10^3}{8,314 \times 298} = 1,24 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{b) } \Delta C_p^\circ = 8,64 + 28,84 \times 2 - 35,71 = 30,61 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT = 74,85 \cdot 10^3 + 30,61(T - 298)$$

$$\Delta H_T^\circ = 65,73 \cdot 10^3 + 30,61 T \text{ (J)}$$

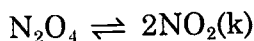
$$\text{c) } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_{p'} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} \Rightarrow \int_{298}^T d \ln K_p = \frac{1}{R} \int_{298}^T \frac{65,73 \cdot 10^3 + 30,61T}{T^2} dT$$

$$\ln K_p = -14,96 - 7905,94 T^{-1} + 3,68 \ln T$$

$$K_p = 12,9 \text{ ở nhiệt độ } 1000\text{K}$$

Khi tăng nhiệt độ K_p tăng là phù hợp với nguyên lý Le Chatelier vì phản ứng là thu nhiệt, cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận.

7.11.



a) Cho 18,4 gam N_2O_4 vào bình chân không dung tích 5,904 lít ở 27°C . Lúc cân bằng áp suất trong bình là 1,0atm. Tính áp suất riêng phần của mỗi khí lúc cân bằng.

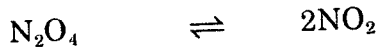
b) Nếu áp suất lúc cân bằng chỉ là 0,50atm, thì áp suất của NO_2 và N_2O_4 lúc này là bao nhiêu?

So sánh các kết quả với phần a) xem có phù hợp với nguyên lý Le Chatelier không. Giải thích.

$$M_N = 14,0 \text{ g.mol}^{-1}; M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

Giải:

$$\text{a) } n_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{18,4}{92} = 0,20\text{mol}$$



Lúc cân bằng: $0,20 - x$

$$2x \Rightarrow \Sigma n = 0,20 + x$$

Tổng số mol khí lúc cân bằng:

$$0,20 + x = \frac{1,0 \times 5,904}{0,082 \times 300} = 0,24 \text{ mol} \Rightarrow x = 0,04 \text{ mol}$$

Số mol NO_2 và N_2O_4 lúc cân bằng:

$$n_{\text{NO}_2} = 2x = 0,08 \text{ mol} \text{ và } n_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,20 - x = 0,16 \text{ mol}$$

Số mol N_2O_4 gấp đôi số mol NO_2 nên:

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{2}{3} \text{ atm} \text{ và } P_{\text{NO}_2} = \frac{1}{3} \text{ atm.}$$

$$\text{b) } K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \left(\frac{1}{3}\right)^2 \times \frac{3}{2} = \frac{1}{6}$$

Gọi P_{NO_2} lúc cân bằng là P , thì áp suất của N_2O_4 là $0,50 - P$:

$$\frac{1}{6} = \frac{P^2}{0,50 - P} \Rightarrow P_{\text{NO}_2} = 0,22 \text{ atm} \text{ và } P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,28 \text{ atm.}$$

Kết quả là:

$$\frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{0,22}{0,28} = 0,79.$$

So với phần a:

$$\frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{1}{3} \times \frac{3}{2} = 0,50.$$

Vậy việc giảm áp suất, cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận là phù hợp với nguyên lý Le Chatelier vì $\Delta n > 0$.

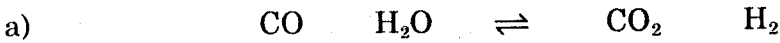
7.12. $\text{CO(k)} + \text{H}_2\text{O(k)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(k)} + \text{H}_2\text{(k)}$; $K = 1,0$ ở 850°C

a) Tính tỷ lệ chuyển hoá của CO lúc cân bằng, nếu xuất phát từ hỗn hợp cùng số mol CO và H_2O ở 850°C .

b) Nếu dùng số mol H_2O gấp 99 lần số mol CO , thì tỷ lệ chuyển hoá của CO lúc cân bằng sẽ là bao nhiêu?

So sánh kết quả với phần a) xem có phù hợp với nguyên lý Le Chatelier không.

Giải:

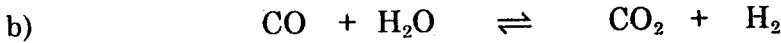


Lúc cân bằng: $1 - \alpha \quad 1 - \alpha \quad \alpha \quad \alpha$

Vì $\Delta n = 0 \Rightarrow K_p = K_n = K$

$$1,0 = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} \Rightarrow \alpha = 0,50.$$

Vậy tỷ lệ CO chuyển hoá là 50%.

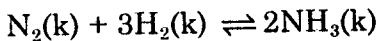


Lúc cân bằng: $1 - x \quad 99 - x \quad x \quad x$

$$1,0 = \frac{x^2}{(1 - x)(99 - x)} \Rightarrow x = 0,99.$$

Tỷ lệ CO chuyển hoá tăng là phù hợp với nguyên lý Le Chatelier.

7.13. Trong công nghiệp amoniac được tổng hợp theo phản ứng sau:



a) Chứng minh rằng ở nhiệt độ và áp suất nhất định, phần mol của NH_3 ở trạng thái cân bằng là lớn nhất, nếu xuất phát từ hỗn hợp có tỷ lệ $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$ theo số mol.

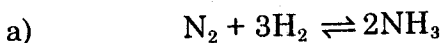
b) Tính ΔG_{298}° của phản ứng dựa vào các số liệu ở 25°C dưới đây:

| | $\text{N}_2(\text{k})$ | $\text{H}_2(\text{k})$ | $\text{NH}_3(\text{k})$ |
|--|------------------------|------------------------|-------------------------|
| $\Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 0 | 0 | -46,19 |
| $S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 191,49 | 130,59 | 192,51 |

Hỏi chiều của phản ứng ở điều kiện chuẩn và 25°C ? Nếu coi ΔH° và ΔS° là hằng số đối với nhiệt độ, thì ở nhiệt độ nào, phản ứng ở điều kiện chuẩn đổi chiều?

c) Để có hiệu suất NH_3 cao cần áp suất cao hay thấp? Ở áp suất nào và nhiệt độ 450°C , thì hiệu suất chuyển hoá là 90%, nếu xuất phát từ tỷ lệ số mol $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$.

Giải:



Gọi phần mol của N_2 là x, của H_2 là ax và của NH_3 là y, khi phản ứng ở trạng thái cân bằng. Từ đó:

$$x + ax + y = 1 \Rightarrow x = \frac{1-y}{1+a} \quad (1)$$

$$K_x = \frac{y^2}{x(ax)^3} = \frac{y^2}{a^3 x^4} \quad (2)$$

$$\text{Đặt (1) trong (2): } \frac{y^2}{a^3} \times \frac{(1+a)^4}{(1-y)^4} = K_x \quad (3)$$

Để y có giá trị lớn nhất thì $y'_a = 0$ và $y''_a < 0$.

Chuyển (3) dưới dạng logarit:

$$2\ln y - 4\ln(1-y) + 4\ln(1+a) - 3\ln a = \ln K_x$$

$$K_x = \text{const và } (\ln u)' = \frac{u'}{u}, \text{ nên } y'_a \text{ là:}$$

$$2\frac{y'}{y} + 4\frac{y'}{1-y} + 4\frac{1}{1+a} - \frac{3}{a} = 0 \quad (4)$$

$$\text{Vì: } \left(\frac{u}{v}\right)' = \frac{u'v - uv'}{v^2}, \text{ nên } y''_a \text{ là:}$$

$$2\frac{y''y - y'^2}{y^2} + 4\frac{y''(1-y) + y'^2}{(1-y)^2} - \frac{4}{(1+a)^2} + \frac{3}{a^2} = 0 \quad (5)$$

Khi $a = 3$, theo (4) ta có:

$$\frac{2y'}{y} + \frac{4y'}{1-y} = \frac{3}{3} - \frac{4}{4} = 0$$

Vì $0 < y < 1$, nên $y' = 0$

Thay $a = 3$ và $y' = 0$ vào (5):

$$y''\left(\frac{2}{y} + \frac{4}{1-y}\right) = \frac{1}{4} - \frac{1}{3} < 0$$

Vì $0 < y < 1$, nên $y'' < 0$.

$$\text{b) } \Delta H_{298}^\circ = -46,19 \times 2 = -92,38 \text{ kJ}$$

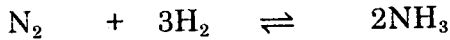
$$\Delta S_{298}^\circ = 192,51 \times 2 - (191,49 + 130,59 \times 3) = -198,24 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -92,38 \cdot 10^3 + 298 \times 198,24 = -33,30 \cdot 10^3 < 0: \text{Chiều thuận}$$

Để đổi chiều phản ứng $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ > 0$:

$$-92,38 \cdot 10^3 + 198,24T > 0 \Rightarrow T > 466\text{K.}$$

c) Để có hiệu suất NH_3 cao cần áp suất cao vì phản ứng có $\Delta n < 0$.



Lúc cân bằng: $1 - \alpha \quad 3 - 3\alpha \quad 2\alpha \Rightarrow \Sigma n = 4 - 2\alpha$

$$K_p = \frac{(2\alpha)^2}{(1-\alpha)(3-3\alpha)^3} \left(\frac{P}{4-2\alpha} \right)^{-2} = \frac{4\alpha^2(4-2\alpha)^2}{27(1-\alpha)^4 P^2}$$

Nếu $\alpha = 0,90$ thì:

$$K_p = 0,5808 \times \frac{10^4}{P^2}$$

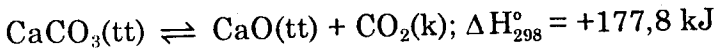
Từ $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$, ta có:

$$K_p = \exp \frac{92,38 \cdot 10^3 - 198,24 \times 723}{8,314 \times 723} = 2,08 \cdot 10^{-4}$$

Vậy:
$$P = \sqrt{\frac{0,5808 \cdot 10^4}{2,08 \cdot 10^{-4}}} = 5,28 \cdot 10^3 \text{ atm.}$$

Áp suất này rất khó thực hiện trong thực tế. Hiện nay người ta thường dùng áp suất khoảng 220atm.

7.14. Vôi sống được sản xuất từ đá vôi theo phản ứng sau:



a) Để thu được CaO với hiệu suất cao từ một lượng CaCO₃ xác định, cần đồng thời những biện pháp gì? Có thể chuyển 100% lượng CaCO₃ thành CaO được không, bằng cách nào?

b) Thiết lập phương trình $\Delta H_T^\circ = f(T)$, cho biết:

| | | | |
|--|------------------------|---------|---------------------|
| | CaCO ₃ (tt) | CaO(tt) | CO ₂ (k) |
| $C_p^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 81,85 | 42,80 | 37,13 |

c) Cho CaCO₃ vào bình chân không ở 987°C. Tính ΔS° của phản ứng ở nhiệt độ này, biết rằng áp suất của hệ lúc cân bằng là 1,0atm.

d) Khi phản ứng ở trạng thái cân bằng, nếu thêm hoặc bớt một ít CaCO₃ (tt) vào hệ, thì cân bằng có chuyển dịch không? Tại sao?

Giải:

a) Cần nhiệt độ cao, vì $\Delta H > 0$, đồng thời giảm áp suất khí CO₂ xuống. Có thể chuyển 100% lượng CaCO₃ thành CaO bằng cách tăng nhiệt độ phản ứng và cho khí CO₂ bay ra khỏi khu vực phản ứng, cân bằng sẽ chuyển dịch liên tục theo chiều thuận.

$$b) \Delta C_p^\circ = 42,80 + 37,13 - 81,85 = -1,92 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta H_T^\circ = 177,8 \cdot 10^3 - \int_{298}^T 1,92 dT = 178,4 \cdot 10^3 - 1,92T \text{ (J)}$$

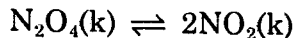
$$c) \Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln P_{\text{CO}_2} = 0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{T}$$

$$\Delta S^\circ = \frac{178,4 \cdot 10^3 - 1,92 \times 1170}{1170} = 151 \text{ J.K}^{-1}$$

d) Vì cân bằng này có chất khí, nên chỉ tồn tại trong bình kín. Khi đó $K_p = P_{\text{CO}_2} = \text{const}$, nghĩa là thành phần CaCO_3 không có trong biểu thức tính K_p . Do đó việc thêm hoặc bớt một ít CaCO_3 không làm biến đổi P_{CO_2} , nên cân bằng không chuyển dịch.

7.15.



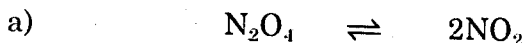
a) Phản ứng trên được thực hiện ở nhiệt độ không đổi và áp suất không đổi 1,0 atm. Thiết lập biểu thức liên hệ giữa độ phân ly α của N_2O_4 và tỷ khối d của hỗn hợp khí lúc cân bằng so với không khí ($M_{\text{kk}} = 29,0 \text{ g.mol}^{-1}$), xuất phát từ 1,0 mol N_2O_4 .

b) Thiết lập biểu thức $K_p = f(\alpha, P)$, trong đó P là áp suất của hệ lúc cân bằng.

c) Ở nhiệt độ 333K, $d = 2,08$. Tính α , K_p và ΔG° của phản ứng ở 333K.

$$M_{\text{N}} = 14,0 \text{ g.mol}^{-1}; M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

Giải:



Lúc cân bằng: $1 - \alpha \quad 2\alpha \Rightarrow \Sigma n = 1 + \alpha$

$$d = \frac{(1 - \alpha)M_{\text{N}_2\text{O}_4} + 2\alpha M_{\text{NO}_2}}{29(1 + \alpha)} = \frac{M_{\text{N}_2\text{O}_4}}{29(1 + \alpha)} = \frac{92}{29(1 + \alpha)}$$

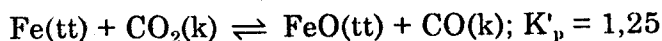
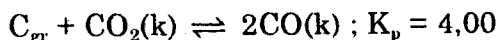
$$b) \quad K_p = \frac{4\alpha^2 \left(\frac{P}{1 + \alpha} \right)}{1 - \alpha} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} P$$

$$c) \quad 2,08 = \frac{92}{29(1 + \alpha)} \Rightarrow \alpha = 0,53$$

$$K_p = \frac{4(0,53)^2}{1 - (0,53)^2} \times 1,0 = 1,6$$

$$\Delta G^\circ = -8,314 \times 333 \ln 1,6 = -1,30 \cdot 10^3 \text{ J}$$

7.16. Ở 1020K, hai cân bằng sau cùng tồn tại trong một bình kín:



a) Tính áp suất riêng phần các khí lúc cân bằng;

b) Cho 1,00mol Fe; 1,00mol cacbon graphit; 1,20mol CO_2 vào bình chân không dung tích 20,0 lít ở 1020K. Tính số mol các chất lúc cân bằng.

Giải:

$$a) \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = 4,00; \quad \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = 1,25$$

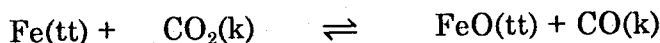
$$\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} : \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{K_p}{K'_p} = P_{CO}$$

$$P_{CO} = \frac{4,00}{1,25} = 3,20 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = \frac{3,20}{1,25} = 2,56 \text{ atm.}$$



$$\text{Lúc cân bằng: } 1 - x \quad 1,2 - x - y \quad 2x + y$$



$$\text{Lúc cân bằng: } 1 - y \quad 1,2 - x - y \quad y \quad 2x + y$$

$$\text{Tổng số mol khí lúc cân bằng: } 1,2 - x - y + 2x + y = 1,2 + x$$

$$1,20 + x = \frac{(3,20 + 2,56)20,0}{0,082 \times 1020} = 1,38 \Rightarrow x = 0,18 \text{ mol.}$$

$$n_{CO_2} = \frac{2,56 \times 20,0}{0,082 \times 1020} = 0,61 \text{ mol;}$$

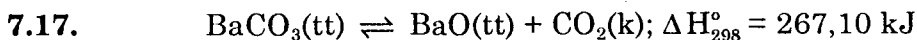
$$n_{CO} = \frac{3,20 \times 20,0}{0,082 \times 1020} = 0,77 \text{ mol.}$$

$$n_{CO} = 2x + y \Rightarrow y = 0,77 - 2 \times 0,18 = 0,41$$

$$n_C = 1,00 - 0,18 = 0,82 \text{ mol}$$

$$n_{Fe} = 1,00 - 0,41 = 0,59 \text{ mol.}$$

Bài tập tự giải



| | | | |
|---|----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | $\text{BaCO}_3(\text{tt})$ | $\text{BaO}(\text{tt})$ | $\text{CO}_2(\text{k})$ |
| $S_{298}^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$ | 112,10 | 70,30 | 213,60 |
| $C_p^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$ | 85,35 | 47,23 | 37,13 |

a) Tính áp suất và nồng độ của CO_2 lúc cân bằng ở 25°C .

b) Một hỗn hợp $\text{BaCO}_3(\text{tt})$ và $\text{BaO}(\text{tt})$ để trong không khí. Áp suất của CO_2 trong không khí là $3,33 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$. Tính ΔG của phản ứng ở 25°C và suy ra chiều của phản ứng trong điều kiện này.

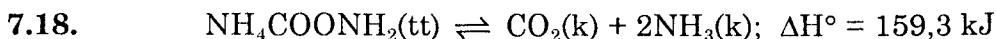
c) Thiết lập các phương trình $\Delta H_T^\circ = f(T)$ và $\ln K_p = f(T)$.

Đ.S. a) $P_{\text{CO}_2} = 1,43 \cdot 10^{-38} \text{ atm}; [\text{CO}_2] = 5,9 \cdot 10^{-40} \text{ mol.L}^{-1}$

b) $\Delta G = 196 \text{ kJ} > 0$: chiều nghịch

c) $\Delta H_T^\circ = 267,4 \cdot 10^3 - 0,99 T \text{ (J)}$

$\ln K_p = 21,47 - 32,16 \cdot 10^3 T^{-1} - 0,119 \ln T$



a) Cho a mol $\text{NH}_4\text{COONH}_2$ vào bình chân không ở nhiệt độ T . Khi phản ứng ở trạng thái cân bằng áp suất của hệ là P . Thiết lập biểu thức $K_p = f(P)$.

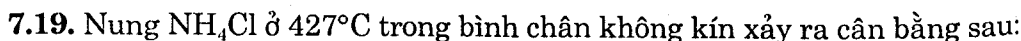
b) Nếu dung tích của bình là 5,46 lít, thì ở $20,0^\circ\text{C}$ áp suất cân bằng $P = 66,88 \text{ mmHg}$. Tính K_p , K_c , K_n và K_x của phản ứng.

c) Tính ΔG° và ΔS° của phản ứng ở $20,0^\circ\text{C}$, coi ΔH° và ΔS° là hằng số đối với nhiệt độ.

Đ.S. a) $K_p = \frac{4}{27} P^3$

b) $K_p = 1,0 \cdot 10^{-4}$; $K_c = 7,2 \cdot 10^{-9}$; $K_n = 1,2 \cdot 10^{-6}$; $K_x = 0,15$.

c) $\Delta G_{293}^\circ = 22,4 \text{ kJ}$; $\Delta S_{293}^\circ = 467 \text{ J.K}^{-1}$.



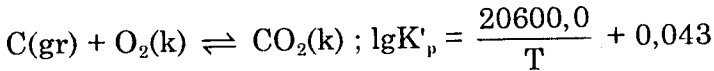
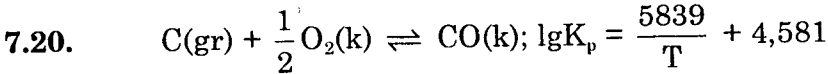
Lúc cân bằng áp suất của hệ là 4560,0 mmHg. Tính ở 427°C :

a) Hằng số cân bằng K_p và ΔG° của phản ứng.

b) ΔH° và ΔS° của phản ứng, biết rằng ở 459°C áp suất cân bằng của hệ là $8360,0 \text{ mmHg}$, coi ΔH° và ΔS° là hằng số đối với nhiệt độ.

D.S. a) $K_p = 9,0$; $\Delta G_{700}^\circ = -12,8 \text{ kJ}$

b) $\Delta H^\circ = 161 \text{ kJ}$; $\Delta S^\circ = 248 \text{ J.K}^{-1}$



a) Thiết lập phương trình $\lg K_p''$ cho cân bằng (a) sau:



b) Tính ΔH° và ΔS° của phản ứng (a), coi chúng là hằng số đối với nhiệt độ.

D.S. a) $\lg K_p'' = -8922T^{-1} + 9,119$

b) $\Delta H^\circ = 170,8 \text{ kJ}$; $\Delta S^\circ = 174,6 \text{ J.K}^{-1}$



$\Delta G^\circ = 27188,19 \text{ J}$ ở 727°C ; $K = 8,474 \cdot 10^{-2}$ ở 1727°C :

a) Tính hằng số cân bằng K ở 727°C

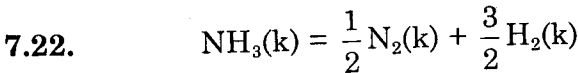
b) Tính ΔH° và ΔS° của phản ứng.

c) Tính độ phân ly α của HI ở 727°C và 1727°C . So sánh giá trị α ở hai nhiệt độ xem có phù hợp với nguyên lý Le Chatelier không?

D.S. a) $3,80 \cdot 10^{-2}$

b) $\Delta H^\circ = 13,34 \text{ kJ}$; $\Delta S^\circ = -13,85 \text{ J.K}^{-1}$

c) $\alpha(727^\circ\text{C}) = 0,28$; $\alpha(1727^\circ\text{C}) = 0,37$



$\Delta G_T^\circ = 43513,6 - 29,706 T \lg T - 15,86T \text{ (J)}$

a) Tính độ phân ly α của NH_3 thành N_2 và H_2 ở 473K và áp suất lúc cân bằng là $1,0\text{atm}$ và $0,80\text{atm}$, biết rằng ban đầu chỉ có NH_3 .

So sánh các kết quả thu được xem có phù hợp với nguyên lý Le Chatelier không.

b) Nếu áp suất ban đầu là $1,0\text{atm}$ và $0,80\text{atm}$, thì độ phân ly α của NH_3 là bao nhiêu?

D.S. a) 73% (ở $1,0\text{atm}$) và 77% (ở $0,80\text{atm}$)

b) 64% (ở $1,0\text{atm}$) và 68% (ở $0,80\text{atm}$)



Số liệu ΔH_f° , ΔG_f° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) và C_p° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) của các chất ở 25°C như sau:

| | CO(k) | H ₂ O(k) | CO ₂ (k) | H ₂ (k) |
|--------------------|---------|---------------------|---------------------|--------------------|
| ΔH_f° | -110,52 | -241,83 | -393,51 | 0 |
| ΔG_f° | -137,27 | -228,59 | -394,38 | 0 |
| C_p° | 29,14 | 33,58 | 37,13 | 28,84 |

- a) Tính hằng số cân bằng K của phản ứng ở 25°C .
 b) Thiết lập các phương trình $\Delta H_T^\circ = f(T)$; $\Delta G_T^\circ = f(T)$ và $\ln K_p = f(T)$.
 c) Tính nồng độ các chất lúc cân bằng ở 25°C và ở 727°C , nếu nồng độ ban đầu của CO là $1,0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ và của H₂O là $6,0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
 So sánh kết quả ở hai nhiệt độ xem có phù hợp với nguyên lý Le Chatelier không.

D.S. a) $K(298\text{K}) = 9,87 \cdot 10^4$

b) $\Delta H_T^\circ = -42,13 \cdot 10^3 + 3,25T$ (J)

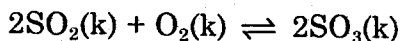
$\Delta G_T^\circ = -42,13 \cdot 10^3 + 64,19T - 3,25 T \ln T$ (J)

$\ln K_p = -7,72 + 5067 T^{-1} + 0,390 \ln T$.

c) Ở 298K : $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 1,0\text{M}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 5,0\text{M}$;
 $[\text{CO}] = 2,0 \cdot 10^{-6}\text{M}$.

Ở 1000K : $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0,86\text{M}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 5,14\text{M}$;
 $[\text{CO}] = 0,14\text{M}$.

7.24. Cho SO₂ phản ứng với O₂ không khí ở 700K có mặt chất xúc tác tạo thành SO₃ theo phương trình:



Khi cân bằng ở áp suất 1,0atm, thu được hỗn hợp khí chứa 0,21mol SO₂; 5,37mol O₂; 10,30mol SO₃ và 84,12mol N₂. Tính:

- a) Hằng số cân bằng K_p ở 700 K.
 b) Thành phần ban đầu của hỗn hợp khí.
 c) Tỷ lệ chuyển hoá SO₂ thành SO₃.

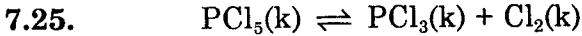
d) Nếu trong hỗn hợp ban đầu không có N_2 , còn số mol SO_2 và O_2 vẫn giữ như trên, thì tỷ lệ chuyển hoá của SO_2 sẽ là bao nhiêu? Áp suất cân bằng vẫn là 1,0atm.

Đ.S. a) $K_p = 4,48.10^4$

b) $n_{SO_2} = 10,51$; $n_{O_2} = 10,52$; $n_{N_2} = 84,12$ mol

c) 98%

d) 99%



a) Xuất phát từ 1,0mol PCl_5 ở $280^\circ C$, khi cân bằng thu được hỗn hợp khí có tỷ khối so với không khí ($M_{KK} = 29,0 \text{ g.mol}^{-1}$) bằng 3,83. Áp suất lúc cân bằng là 1,0atm. Tính độ phân ly α của PCl_5 và hằng số cân bằng K_p của phản ứng ở $280^\circ C$.

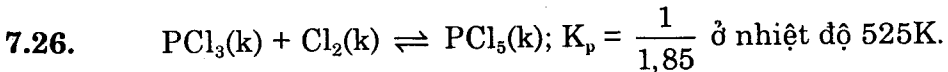
b) Tính độ phân ly α' của PCl_5 ở cùng nhiệt độ như trên, nhưng áp suất lúc cân bằng là 3,0atm.

So sánh α và α' xem có phù hợp với nguyên lý Le Chatelier không.

$M_p = 31,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{Cl} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Đ.S. a) $\alpha = 88\%$

b) $\alpha' = 73\%$



a) Cho a mol PCl_3 và b mol Cl_2 vào trong một bình kín ở nhiệt độ 525K. Tỷ lệ $a : b$ phải như thế nào để thu được phần mol của PCl_5 là lớn nhất?

b) Cho 1,0mol PCl_5 vào bình chân không ở nhiệt độ 525K. Áp suất lúc cân bằng là 2,0atm. Tính số mol các chất lúc cân bằng.

c) Khi cân bằng ở phần b) được thiết lập, thêm vào bình phản ứng 1,0mol khí hiếm argon (chất trơ), vẫn giữ nguyên dung tích của bình và nhiệt độ. Cân bằng có chuyển dịch không? Giải thích.

d) Làm tương tự như phần c), nhưng biến đổi dung tích của bình phản ứng để giữ áp suất của hệ lúc cân bằng vẫn là 2,0atm. Cân bằng có chuyển dịch không và chuyển dịch theo chiều nào? Chứng minh bằng tính số mol các chất lúc cân bằng.

Đ.S. a) $a = b$. Khi cân bằng đặt phần mol của PCl_3 là x , của Cl_2 là ax và của PCl_5 là y . Chứng minh $y'_a = 0$ và $y''_a < 0$ khi $a = 1$.

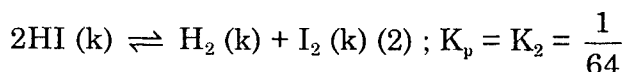
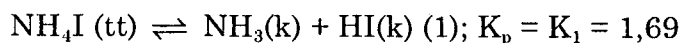
b) $n_{\text{PCl}_5} = 0,31 \text{ mol}$; $n_{\text{Cl}_2} = n_{\text{PCl}_3} = 0,70 \text{ mol}$.

c) Cân bằng không chuyển dịch, vì dung tích của bình và nhiệt độ không đổi, nên áp suất riêng phần các khí trong cân bằng không đổi.

d) Cân bằng chuyển dịch sang phía tạo ra PCl_3 và Cl_2 :

$$n_{\text{PCl}_5} = 0,23 \text{ mol}; n_{\text{Cl}_2} = n_{\text{PCl}_3} = 0,77 \text{ mol}$$

7.27. Cho $0,250 \text{ mol NH}_4\text{I}(\text{tt})$ vào bình chân không dung tích $3,00 \text{ lít}$ ở $600,0 \text{ K}$ xảy ra hai cân bằng sau:



a) Tính áp suất riêng phần của các khí và áp suất tổng cộng lúc cân bằng.

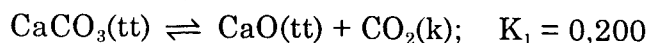
b) Tính khối lượng $\text{NH}_4\text{I}(\text{tt})$ còn lại khi cân bằng.

$$M_N = 14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M_H = 1,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; M_I = 127,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Đ.S. a) $P_{\text{NH}_3} = 1,45 \text{ atm}$; $P_{\text{HI}} = 1,16 \text{ atm}$; $P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = 0,140 \text{ atm}$.

b) $23,4 \text{ g}$.

7.28. Ở 820°C hằng số cân bằng K_p của các phản ứng như sau:



Cho $1,00 \text{ mol CaCO}_3$ và $1,00 \text{ mol C}(\text{gr})$ vào bình chân không dung tích $22,4 \text{ lít}$ ở 820°C :

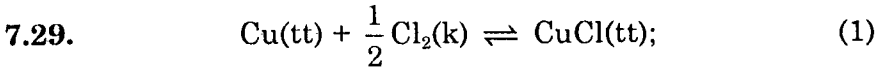
a) Tính số mol các chất lúc cân bằng.

b) Ở dung tích nào của bình phản ứng thì sự phân huỷ CaCO_3 bắt đầu xảy ra hoàn toàn?

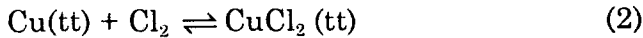
Đ.S. a) $n_{\text{CO}_2} = 5,00 \cdot 10^{-2}$; $n_{\text{CO}} = 0,158$; $n_{\text{CaO}} = 0,129$;

$$n_{\text{CaCO}_3} = 0,871; n_{\text{C}} = 0,921 \text{ mol}$$

b) $V = 174 \text{ lít}$.

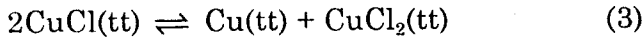


$$\Delta G_1^\circ = -137,00 \cdot 10^3 + 58,42T \text{ (J)}$$

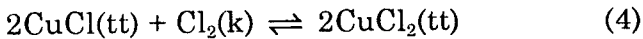


$$\Delta G_2^\circ = -175,70 \cdot 10^3 + 148,02T \text{ (J)}$$

a) Chứng minh rằng $\text{CuCl}(tt)$ không phân huỷ thành $\text{Cu}(tt)$ và $\text{CuCl}_2(tt)$ ở bất cứ nhiệt độ nào theo phản ứng (3) sau:



b) Tính áp suất của Cl_2 ở nhiệt độ 673K cho cân bằng (1) và cân bằng (4) sau:



c) $\text{CuCl}(tt)$ hay $\text{CuCl}_2(tt)$ được tạo thành khi cho khí Cl_2 ở áp suất $P_{\text{Cl}_2} = 1,0\text{atm}$ đi qua $\text{Cu}(tt)$ dư ở nhiệt độ 673K và ở 298K?

d) Cho một luồng khí Cl_2 với áp suất $P_{\text{Cl}_2} = \text{const}$ và ở nhiệt độ không đổi đi qua $\text{CuCl}(tt)$. Thiết lập phương trình $\Delta G_4 = f(P_{\text{Cl}_2}, T)$ cho phản ứng (4).

Nếu vẫn giữ $P_{\text{Cl}_2} = 1,0\text{atm} = \text{const}$ thì ở nhiệt độ nào giá trị ΔG_4 đổi dấu (nhiệt độ nghịch đảo T_i)?

e) Cho một luồng khí Cl_2 với $P_{\text{Cl}_2} = 1,0\text{atm}$ đi qua $\text{CuCl}(tt)$ ở nhiệt độ 298K xảy ra hiện tượng gì? Nếu tăng nhiệt độ cho phản ứng thì biến đổi gì xảy ra?

Đ.S. a) $\Delta G_3^\circ = 98,30 \cdot 10^3 + 31,18T \text{ (J)} > 0$, nên $\Delta G_3^\circ > 0$.

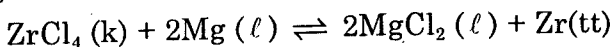
b) $P_{\text{Cl}_2}(1) = 6,86 \cdot 10^{-16} \text{atm}$; $P_{\text{Cl}_2}(4) = 2,26 \cdot 10^3 \text{atm}$.

c) Đều tạo ra CuCl .

d) $\Delta G_4 = -77,40 \cdot 10^3 + 179,20T - 8,314T \ln P_{\text{Cl}_2}$;

$T_i = 432\text{K}$.

7.30. Ziriconi (Zr) là nguyên liệu được dùng làm vỏ bọc nhiên liệu hạt nhân. Người ta thường điều chế Zr bằng phương pháp Kroll theo phản ứng sau:



Phản ứng được thực hiện ở 1073K trong môi trường khí argon (khí trơ) ở áp suất 1,0atm. Các pha trong phản ứng không hoà lẫn vào nhau.

a) Thiết lập phương trình $\Delta G_T^\circ = f(T)$ cho phản ứng.

b) Chứng minh rằng phản ứng là tự phát trong điều kiện công nghiệp ở nhiệt độ 1073K và áp suất của $ZrCl_4$ là 0,10atm.

Cho biết entanpi tạo thành ΔH_f° , entanpi thăng hoa ΔH_{th}° , entanpi nóng chảy ΔH_{nc}° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) và entropi S° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) của các chất như sau:

| Chất | ΔH_f° | ΔH_{th}° | $T_{nc}(\text{K})$ | $T_{th}(\text{K})$ | S° | ΔH_{nc}° |
|------------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|-----------|-----------------------|
| Zr(tt) | 0 | | 2133,0 | | 39,00 | |
| ZrCl ₄ (tt) | -980,0 | 106,0 | | 604,0 | 181,00 | |
| Mg(tt) | 0 | | 923,0 | | 32,68 | 9,0 |
| MgCl ₂ (tt) | -641,0 | | 981,0 | | 89,59 | 43,0 |

Đ.S. a) $\Delta G_T^\circ = -340,0 + 0,1355T$ (kJ)

b) $\Delta G_{1073} = -174,1 < 0$: Phản ứng tự phát.

Chương 8

QUY TẮC PHA GIBBS VÀ TRẠNG THÁI CÂN BẰNG

TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Cấu tử hoá lý

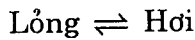
Cấu tử hoá lý là một thực thể được biểu thị bằng một công thức hoá học. Đó có thể là một nguyên tử, một ion, một phân tử, một cấu trúc tinh thể, như O, O₂, O₃, O²⁻, Hg, H₂O, Na, CaO.

Thông thường thuật ngữ cấu tử được dùng thay cho thuật ngữ cấu tử hóa lý khi không có nghi ngờ gì về trạng thái của đối tượng được xét.

Bậc tự do của hệ cân bằng

Bậc tự do của hệ cân bằng v là số nhỏ nhất các thông số trạng thái cường độ độc lập xác định trạng thái cân bằng của hệ.

Ví dụ, xét cân bằng của chất nguyên chất:



Hệ cân bằng này có $v = 1$, nghĩa là hệ cân bằng này chỉ được xác định bởi một thông số trạng thái cường độ, đó là nhiệt độ hoặc áp suất hơi bão hòa. Nói cách khác, ở nhiệt độ xác định thì áp suất hơi bão hòa của hệ là xác định hoặc nếu biết được áp suất hơi bão hòa thì biết được nhiệt độ của hệ ở trạng thái cân bằng.

Điều kiện cân bằng giữa các pha trong hệ

- Nhiệt độ ở mọi điểm trong các pha của hệ phải như nhau: cân bằng nhiệt.
- Áp suất giống nhau ở mọi điểm trong các pha: cân bằng cơ.
- Hoá thế của mỗi cấu tử ở mọi pha phải bằng nhau: cân bằng hóa.

Quy tắc pha Gibbs

Quy tắc pha Gibbs được thể hiện dưới dạng một công thức dùng để xác định bậc tự do của hệ cân bằng. Công thức đó được thiết lập

như sau: Tìm hiệu số giữa số thông số trạng thái cường độ xác định trạng thái cân bằng của hệ và số phương trình liên hệ nồng độ các cấu tử trong hệ.

Xét một hệ đóng gồm c cấu tử được phân bố trong f pha α, β, \dots, f . Trong trường hợp chung các thông số trạng thái cường độ xác định trạng thái cân bằng của hệ là nồng độ, nhiệt độ và áp suất.

• Gọi χ_i là phân mol của cấu tử i trong một pha. Từ đó tổng số $\chi_1 + \chi_2 + \dots + \chi_i = 1$. Vậy để xác định nồng độ của c cấu tử trong một pha cần phải biết nồng độ của $c - 1$ cấu tử. Vì có f pha, nên để xác định nồng độ của c cấu tử trong f pha, thì số nồng độ cần biết là $(c - 1)f$.

Tổng số thông số trạng thái cường độ xác định trạng thái cân bằng của hệ khảo sát là $(c - 1)f + 2$. Số hạng 2 biểu thị cho hai thông số cường độ là nhiệt độ và áp suất.

• Nồng độ của mỗi cấu tử liên hệ với hoá thế của nó. Khi cân bằng, hoá thế của mỗi cấu tử trong các pha phải bằng nhau. Từ đó ta có thể tìm được số phương trình liên hệ các nồng độ:

$$\begin{aligned} \mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^f \\ \mu_2^\alpha &= \mu_2^\beta = \dots = \mu_2^f \\ &\vdots \\ \mu_c^\alpha &= \mu_c^\beta = \dots = \mu_c^f \end{aligned}$$

Mỗi cấu tử có $f - 1$ phương trình liên hệ nồng độ thông qua hoá thế. Vậy có c cấu tử phải có $(f - 1)c$ phương trình liên hệ các nồng độ trong hệ.

Ngoài ra, nếu có bổ sung thêm q phương trình liên hệ nồng độ các cấu tử trong hệ nữa, ví dụ có phương trình hằng số cân bằng K liên hệ nồng độ các cấu tử, thì tổng số phương trình liên hệ các nồng độ trong hệ là $(f - 1)c + q$.

Bậc tự do của hệ cân bằng là:

$$\begin{aligned} v &= (c - 1)f + 2 - [(f - 1)c + q] \\ \rightarrow v &= c - q - f + 2 \end{aligned} \quad (8.1)$$

(8.1) là công thức của quy tắc pha Gibbs.

Nếu nhiệt độ hoặc áp suất của hệ cân bằng là cố định thì:

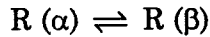
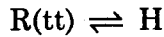
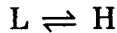
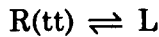
$$v = c - q - f + 1$$

Nếu cả nhiệt độ và áp suất của hệ cân bằng là cố định:

$$v = c - q - f$$

Áp dụng quy tắc pha cho quá trình chuyển pha chất nguyên chất

Hai pha chất nguyên chất nằm cân bằng với nhau có thể là:



R: rắn; L: lỏng; H: hơi; R(α): tinh thể α ; R(β): tinh thể β

Công thức (8.1) áp dụng cho cân bằng chất nguyên chất với $c = 1$, $q = 0$. Từ đó:

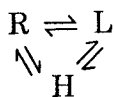
$$v = 1 - 0 - 2 + 2 = 1$$

Trạng thái cân bằng của hệ được xác định bởi nhiệt độ hoặc áp suất. Cụ thể là:

- Ở áp suất nhất định, chất nguyên chất nóng chảy, sôi, thăng hoa, chuyển dạng tinh thể ở nhiệt độ xác định, được gọi là *nhiệt độ chuyển pha* T_c . Nhiệt độ này không biến đổi trong quá trình đang chuyển pha. Khi áp suất biến đổi thì T_c biến đổi theo. Ví dụ, ở $P = 1,0\text{atm}$, nước nguyên chất đông đặc ở 0°C và sôi ở $100,0^\circ\text{C}$, nhưng ở $P = 2,0\text{atm}$, nước đông đặc ở $0,0076^\circ\text{C}$ và sôi ở $120,0^\circ\text{C}$.

- Ở nhiệt độ xác định hơi nằm cân bằng với lỏng hoặc rắn có áp suất hơi nhất định gọi là *áp suất hơi bão hòa*.

Các đường cong biểu thị sự phụ thuộc áp suất hơi bão hoà của pha rắn vào nhiệt độ, của pha lỏng vào nhiệt độ và của nhiệt độ nóng chảy vào áp suất cắt nhau tại một điểm gọi là *điểm ba*. Ở điểm ba này ba pha R, L và H nằm cân bằng với nhau:



Khi đó $v = 1 - 0 - 3 + 2 = 0$, nghĩa là vị trí điểm ba chỉ phụ thuộc vào bản chất chất nghiên cứu.

Ảnh hưởng của áp suất đến nhiệt độ chuyển pha chất nguyên chất

Nếu hệ chỉ có một chất thì hoá thế đồng nhất với thế đẳng áp mol, vì vậy khi T và P không đổi, điều kiện cân bằng giữa hai pha α và β là:

$$G_\alpha = G_\beta$$

Khi một thông số biến đổi, ví dụ $P \Rightarrow P + dP$, thì muốn hai pha tồn tại cân bằng, thông số kia phải biến đổi theo $T \Rightarrow T + dT$. Khi đó:

$$\begin{aligned} & G_\alpha \Rightarrow G_\alpha + dG_\alpha \\ \text{và} & G_\beta \Rightarrow G_\beta + dG_\beta \\ \text{sao cho:} & G_\alpha + dG_\alpha = G_\beta + dG_\beta \\ & \Rightarrow dG_\alpha = dG_\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Áp dụng (6.14):} & V_\alpha dP - S_\alpha dT = V_\beta dP - S_\beta dT \\ & \Rightarrow \frac{dT}{dP} = \frac{V_\beta - V_\alpha}{S_\beta - S_\alpha} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \end{aligned}$$

$$\text{Theo (6.5):} \quad \Delta S_{cf} = \frac{\Delta H_{cf}}{T_{cf}}$$

$$\text{Từ đó:} \quad \frac{dT}{dP} = \frac{T_{cf} \Delta V}{\Delta H_{cf}} \quad \text{hoặc} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{cf}}{T_{cf} \Delta V} \quad (8.2)$$

(8.2) là phương trình Clapeyron. Theo (8.2):

- Khi một chất sôi $\Delta V = V_H - V_L > 0$ và $\Delta H_{cf} > 0$, nên khi áp suất bên ngoài tăng, thì nhiệt độ sôi tăng theo.

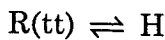
- Khi một chất nóng chảy $\Delta H_{cf} > 0$ và đa số trường hợp $\Delta V = V_L - V_R > 0$, do đó, nhiệt độ nóng chảy sẽ tăng theo áp suất bên ngoài.

Đối với nước $\Delta V < 0$ vì $V_R > V_L$, nên khi áp suất tăng, nhiệt độ nóng chảy của nước giảm.

Lý luận tương tự cho trường hợp thăng hoa và chuyển dạng tinh thể.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến áp suất hơi bão hoà chất nguyên chất

Xét trường hợp:



Vì $V_L \ll V_H$ và $V_R \ll V_H$, nên coi $\Delta V = V_H - V_L \approx V_H$ và $\Delta V = V_H - V_R \approx V_H$. Nếu hơi được coi là lý tưởng, thì đối với 1,0mol ta có:

$$V_H = \frac{RT}{P}$$

Thay vào (8.2):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{cf}}{RT^2} P$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (8.3)$$

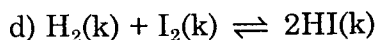
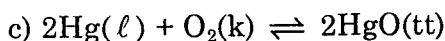
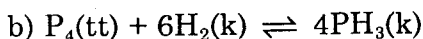
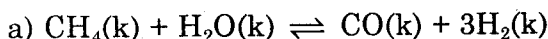
(8.3) là phương trình Clapeyron – Clausius.

Trong khoảng hẹp của nhiệt độ, nếu coi $\Delta H = \text{const}$ thì (8.3) trở thành:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8.4)$$

BÀI TẬP

8.1. Có các cân bằng sau:



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

- Tất cả các cấu tử theo các tỷ lệ bất kỳ.
- Chỉ các chất phản ứng theo các tỷ lệ bất kỳ.
- Chỉ các chất phản ứng theo đúng hệ số tỷ lượng.

Giải:

a) • $v = 4 - 1 - 1 + 2 = 4$

Nhiệt độ, áp suất, các tỷ lệ số mol CH_4 ; H_2O ; CO ; H_2 xác định trạng thái cân bằng của hệ.

• $v = 4 - 2 - 1 + 2 = 3$; $q = 2$ vì có thêm phương trình $[\text{H}_2] = 3[\text{CO}]$. Nhiệt độ, áp suất và tỷ lệ số mol CH_4 ; H_2O xác định trạng thái cân bằng.

• $v = 4 - 3 - 1 + 2 = 2$; $q = 3$ do thêm phương trình $[\text{CH}_4] = [\text{H}_2\text{O}]$.

Vậy bớt được hai thông số, chỉ còn nhiệt độ và áp suất xác định trạng thái cân bằng.

b) • $v = 3 - 1 - 2 + 2 = 2$

Nhiệt độ và áp suất xác định trạng thái cân bằng.

Hai trường hợp sau đều có $v = 2$, vì không có thêm phương trình nào liên hệ các nồng độ.

c) $v = 3 - 1 - 3 + 2 = 1$: đúng cho cả ba trường hợp.

Nhiệt độ hoặc áp suất của O_2 xác định trạng thái cân bằng.

d) • $v = 3 - 1 - 1 + 1 = 2$. Số hạng cuối cùng là 1 vì phản ứng có $\Delta n = 0$, nên áp suất không phải là yếu tố cân bằng. $v = 2$ đúng cho cả trường hợp thứ hai.

Nhiệt độ và tỷ lệ số mol $H_2 : I_2$ xác định trạng thái cân bằng.

$$\bullet v = 3 - 2 - 1 + 1 = 1$$

Nhiệt độ xác định trạng thái cân bằng.

8.2. Ở áp suất 1,0atm, nước đá nóng chảy ở $0^\circ C$. Hỏi ở 3,0atm nước đá nóng chảy ở nhiệt độ nào? Cho biết $V_R = 1,098 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, $V_L = 1,001 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ và entanpi nóng chảy của nước đá là $6,004 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Giải:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta H} = \frac{273,15(1,001 - 1,098)18,0 \cdot 10^{-6}}{6,004 \cdot 10^3}$$

$$= -7,94 \cdot 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

$$\Rightarrow dT = -7,94 \cdot 10^{-8} dP$$

$$\Rightarrow T_2 - T_1 = -7,94 \cdot 10^{-8} (P_2 - P_1)$$

$$T_2 = 273,15 - 7,94 \cdot 10^{-8} (1,013 \times 3 - 1,013) 10^5 = 273,13 \text{ K}$$

Vậy ở 3,0atm, nước đá nóng chảy ở $-0,02^\circ C$.

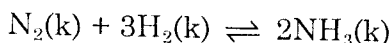
8.3. Tính entanpi hoá hơi trung bình của CH_4 trong khoảng nhiệt độ từ 88,2K đến 112,2K, biết rằng áp suất hơi của CH_4 ở hai nhiệt độ này lần lượt là $8,0 \cdot 10^3$ và $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Giải:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta H = \frac{8,314 \times 112,2 \times 88,2}{112,2 - 88,2} \ln \frac{1,013 \cdot 10^5}{8,0 \cdot 10^3} = 8,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8.4. Trong công nghiệp NH_3 được tổng hợp theo phản ứng sau:



$$\Delta H^\circ = -92,42 \text{ kJ} \text{ và } K_p(227^\circ C) = 0,205$$

a) Tính bậc tự do của hệ cân bằng trong trường hợp nhiệt độ của phản ứng là hằng số. Rút ra các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng.

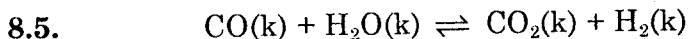
b) Tính hằng số cân bằng K_p ở 277°C , coi ΔH° là hằng số trong khoảng nhiệt độ khảo sát. Kết quả thu được có phù hợp với nguyên lý Le Chatelier không.

Giải:

a) $\nu = 3 - 1 - 1 + 1 = 2$. Áp suất và tỷ lệ số mol $\text{N}_2 : \text{H}_2$ ảnh hưởng đến cân bằng.

$$b) \ln \frac{K_p(550\text{K})}{0,205} = \frac{-92,42 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{550} \right)$$

$\Rightarrow K_p(550\text{K}) = 2,72 \cdot 10^{-2} < K_p(500\text{K})$ là phù hợp với nguyên lý Le Chatelier.



a) Tính bậc tự do của hệ cân bằng. Số liệu thu được cho ta biết gì?

b) Thiết lập các phương trình $\Delta G_T^\circ = f(T)$ và $\ln K_p = f(T)$, biết rằng ΔH_f° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) và S° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) của các chất như sau:

| | | | | |
|--------------------|-----------------------|--------------------------------|-------------------------|------------------------|
| | $\text{CO}(\text{k})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{k})$ | $\text{CO}_2(\text{k})$ | $\text{H}_2(\text{k})$ |
| ΔH_f° | - 110,5 | - 241,8 | - 393,5 | 0 |
| S° | 197,6 | 188,7 | 213,7 | 130,6 |

Coi ΔH° và ΔS° của phản ứng là hằng số đối với nhiệt độ.

c) Tính phần trăm CO đã phản ứng khi phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng ở $1,00 \cdot 10^3 \text{K}$, biết rằng lúc đầu có n mol CO và n mol H_2O .

Giải:

a) $\nu = 4 - 1 - 1 + 1 = 3$. Ba yếu tố là nhiệt độ và các tỷ lệ số mol $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}$; $\text{CO}_2:\text{H}_2$ xác định trạng thái cân bằng.

$$b) \Delta H^\circ = -393,5 - (-110,5 - 241,8) = -41,2 \text{ kJ}$$

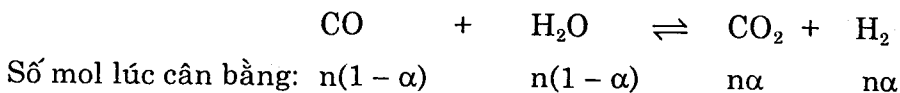
$$\Delta S^\circ = 213,7 + 130,6 - (197,6 + 188,7) = -42,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_T^\circ = -41,2 \cdot 10^3 + 42,0T \text{ (J)}$$

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{41,2 \cdot 10^3 - 42,0T}{8,314T} = \frac{4,96 \cdot 10^3}{T} - 5,05.$$

$$c) \ln K_p = \frac{4,96 \cdot 10^3}{1,00 \cdot 10^3} - 5,05 = -0,09 \Rightarrow K_p = 0,91.$$

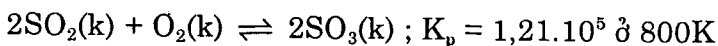
Vì $\Delta n = 0$, nên $K_p = K_n = K$.



$$K = \frac{n^2 \alpha^2}{n^2 (1 - \alpha)^2} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} = 0,91$$

$$\Rightarrow \alpha = 0,49.$$

8.6. SO_3 là sản phẩm trung gian trong sản xuất H_2SO_4 . Nó được tạo thành bằng phản ứng:



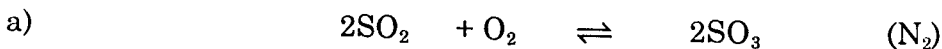
a) Đốt pirit (FeS_2) trong không khí thu được hỗn hợp khí chứa 7,0% SO_2 , 10,0% O_2 và 83,0% N_2 theo thể tích. Sau đó oxi hoá SO_2 thành SO_3 ở 800K (có mặt chất xúc tác).

Thiết lập phương trình $K_p = f(P, x)$, trong đó P là áp suất tổng cộng của hệ lúc cân bằng, x là số mol SO_3 tạo thành khi xuất phát từ $1,00 \cdot 10^2$ mol hỗn hợp khí trên.

b) Tính x ở 800K, nếu $P = 1,0\text{atm}$. Tỷ lệ chuyển hoá của SO_2 là bao nhiêu?

c) Tính bậc tự do của hệ cân bằng khi nhiệt độ và áp suất của hệ không đổi. Rút ra kết luận về số liệu thu được.

Giải:



$$\text{Số mol lúc cân bằng:} \quad 7,0 - x \quad 10,0 - \frac{x}{2} \quad x \quad 83,0$$

Áp suất riêng phần lúc cân bằng:

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{7-x}{\Sigma n} P; \quad P_{\text{O}_2} = \frac{10-\frac{x}{2}}{\Sigma n} P; \quad P_{\text{SO}_3} = \frac{x}{\Sigma n} P$$

$$\Sigma n = 7 - x + 10 - \frac{x}{2} + x + 83 = 100 - \frac{x}{2}$$

$$K_p = \frac{x^2(100 - \frac{x}{2})}{(7-x)^2(10 - \frac{x}{2})} \times \frac{1}{P}$$

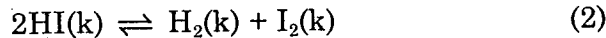
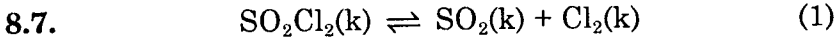
b) Vì $K_p = 1,21 \cdot 10^5$ rất lớn, lượng O_2 dư, nên phản ứng gần như hoàn toàn, nghĩa là $x \approx 7$. Từ đó:

$$1,21 \cdot 10^5 = \frac{7^2(100 - 3,5)}{(7 - x)^2(10 - 3,5)}$$

$$\Rightarrow 7 - x = 0,078 \Rightarrow x = 6,922$$

Tỷ lệ chuyển hoá của SO_2 : $\frac{6,922}{7} = 0,99$.

c) $v = 3 - 1 - 1 = 1$. Tỷ lệ số mol $\text{SO}_2:\text{O}_2$ ảnh hưởng đến cân bằng.



a) Thêm khí trơ vào mỗi cân bằng ở nhiệt độ không đổi, nếu:

- Giữ dung tích của bình phản ứng không đổi.
- Giữ áp suất cân bằng của phản ứng không đổi.

Hỏi cân bằng có chuyển dịch không? Giải thích.

b) Cho SO_2Cl_2 vào trong bình chân không ở 102°C xảy ra cân bằng (1).

- Tính độ phân ly α của SO_2Cl_2 , biết rằng ở nhiệt độ này hằng số cân bằng $K_p = 2,39$ và áp suất lúc cân bằng là $1,0\text{atm}$.
- Thêm $1,0\text{mol}$ khí heli (heli không tham gia phản ứng) vào hệ cân bằng, nhưng vẫn giữ áp suất cân bằng là $1,0\text{atm}$. Tính độ phân ly α' của SO_2Cl_2 trong điều kiện này.

Giải:

a) • Ở thể tích không đổi và nhiệt độ không đổi, áp suất riêng phần của các khí không đổi, nên cân bằng không chuyển dịch.

- Ở áp suất không đổi, cân bằng (2) không chuyển dịch vì $\Delta n = 0$.

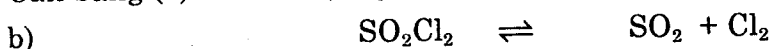
Cân bằng (1) chuyển dịch sang phải, cân bằng (3) chuyển dịch sang trái, vì:

$$K_p = K_n \left(\frac{P}{\Sigma n} \right)^{\Delta n} = \text{const}$$

Cân bằng (1) có $\Delta n > 0$, khi Σn tăng, P không đổi, thì $\left(\frac{P}{\Sigma n} \right)^{\Delta n}$ giảm,

do đó K_n phải tăng.

Cân bằng (3) có $\Delta n < 0$, xảy ra hiện tượng ngược với cân bằng (1).



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

$$2,39 = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \left(\frac{P}{1+\alpha} \right) = \frac{\alpha^2 P}{1-\alpha^2}$$

- Khi $P_{cb} = 1,0 \text{ atm}$, thì $\alpha = 0,84$.
- Khi thêm $1,0 \text{ mol}$ khí He thì $\Sigma n = 2 + \alpha'$, nên:

$$2,39 = \frac{\alpha'^2}{1-\alpha'} \left(\frac{1}{2+\alpha'} \right)$$

$$\Rightarrow \alpha' = 0,89.$$

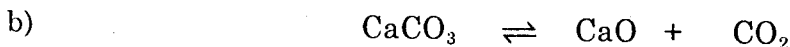
8.8. $\text{CaCO}_3(\text{tt}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{tt}) + \text{CO}_2(\text{k})$

- Tính bậc tự do của hệ cân bằng. Rút ra yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng. Nếu ban đầu chỉ có CaCO_3 thì bậc tự do của cân bằng có biến đổi không?
- Ở 820°C , hằng số cân bằng $K_p = 0,20$. Cho $0,10 \text{ mol}$ CaCO_3 vào bình chân không dung tích $22,4$ lít ở 820°C . Tính số mol các chất lúc cân bằng.
- Nếu tăng dung tích của bình phản ứng lên đến V lít, thì V có giá trị tối thiểu là bao nhiêu để $0,10 \text{ mol}$ CaCO_3 phân huỷ hoàn toàn ở 820°C . Thiết lập phương trình $P = f(V')$ khi $V' > V$, P là áp suất của hệ.
- Nếu thêm vào hệ một lượng nhỏ $\text{CaO}(\text{tt})$ thì cân bằng có chuyển dịch không? Tại sao?

Giải:

- $\nu = 3 - 1 - 3 + 2 = 1$. Nhiệt độ hoặc áp suất CO_2 ảnh hưởng đến cân bằng.

Nếu ban đầu chỉ có CaCO_3 , thì ν vẫn không đổi vì không thêm phương trình liên hệ các nồng độ.



$$\text{Số mol lúc cân bằng: } \begin{array}{ccc} 0,10 - x & x & x \end{array}$$

$$K_p = P_{\text{CO}_2} = 0,20 \text{ atm}$$

$$x = n_{\text{CO}_2} = \frac{0,20 \times 22,4}{0,082 \times 1093} = 0,05 \text{ mol.}$$

$$n_{\text{CaO}} = 0,05 \text{ mol; } n_{\text{CaCO}_3} = 0,10 - 0,05 = 0,05 \text{ mol.}$$

- Khi $0,10 \text{ mol}$ CaCO_3 phân huỷ hoàn toàn thì $n_{\text{CO}_2} = 0,10 \text{ mol}$, khi đó:

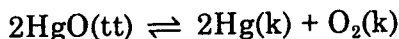
$$V = \frac{0,10 \times 0,082 \times 1093}{0,20} = 44,8L$$

Nếu $V' > V$ thì:

$$P = \frac{0,10 \times 0,082 \times 1093}{V'} = \frac{9,0}{V'} \text{ atm.}$$

d) Thêm một lượng nhỏ CaO(tt) cân bằng không chuyển dịch, vì không làm biến đổi P_{CO_2} cân bằng.

8.9. Cho m gam HgO(tt) vào bình chân không dung tích 0,50 lít ở nhiệt độ 773K xảy ra cân bằng sau:



Lúc cân bằng áp suất trong bình là 4,0atm:

a) Tính bậc tự do của hệ cân bằng ở nhiệt độ không đổi và bình phản ứng lúc đầu chứa tất cả các cấu tử theo tỷ lệ bất kỳ. Rút ra yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng.

b) Tính K_p và ΔG° của phản ứng ở 773K.

c) Tính entanpi tự do chuẩn tạo thành của HgO(tt) ở 773K.

d) Tính lượng nhỏ nhất m_0 của HgO cần cho thí nghiệm này.

e) Lập lại thí nghiệm bằng cách cho m gam HgO và O_2 vào bình với $P_{\text{O}_2} = 0,40\text{atm}$ ở 773K. Thiết lập phương trình $K_p = f(P_T)$ với P_T là áp suất tổng cộng của hệ lúc cân bằng.

Giải:

a) $\nu = 3 - 1 - 2 + 1 = 1$. Áp suất ảnh hưởng đến cân bằng (vì $T = \text{const}$ nên $K_p = \text{const}$).

b) $P_{\text{Hg}} = 2P_{\text{O}_2} \Rightarrow P_{\text{O}_2} = \frac{4}{3} \text{ atm}$ và $P_{\text{Hg}} = \frac{8}{3} \text{ atm}$

$$K_p = \left(\frac{8}{3}\right)^2 \times \frac{4}{3} = 9,48$$

$$\Delta G_{773}^\circ = -8,134 \times 773 \ln 9,48 = -14,5 \cdot 10^3 \text{ J.}$$

c) $\Delta G_{773,\text{f}}^\circ(\text{HgO}, \text{tt}) = \frac{14,5 \cdot 10^3}{2} = 7,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

d) $n_{\text{Hg}} = n_{\text{HgO}}$ bị phân huỷ

$$n = \frac{8}{3} \times \frac{0,50}{0,082 \times 773} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

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

e) Khi cân bằng:

$$P_{H_2} = (P_T - 0,40) \frac{2}{3} \text{ (atm)}; P_{O_2} = (P_T - 0,40) \frac{1}{3} + 0,40 \text{ (atm)}$$

$$P_{O_2} = \frac{1}{3} (P_T + 0,80) \text{ (atm)}$$

$$K_p = \frac{4}{27} (P_T - 0,40)^2 (P_T + 0,80).$$

8.10. $CH_3CHOHCH_3(k) \rightleftharpoons CH_3COCH_3(k) + H_2(k)$

a) Tính bậc tự do của hệ cân bằng. Rút ra các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng.

b) Cho $CH_3CHOHCH_3$ vào bình chân không ở 450K. Tính độ phân ly α của $CH_3CHOHCH_3$, biết rằng $K_p = 0,44$ và áp suất lúc cân bằng là 1,0atm.

c) Tính độ phân ly α' của $CH_3CHOHCH_3$ nếu lúc đầu chỉ có $CH_3CHOHCH_3$ với $P = 1,0\text{atm}$, nhiệt độ vẫn là 450K.

d) Nếu trộn ba khí với nhau ở 450K như sau:

$$P(CH_3CHOHCH_3) = 0,10\text{atm}; P(CH_3COCH_3) = 0,60\text{atm}; P(H_2) = 0,40\text{atm}.$$

Tính ΔG của phản ứng. Suy ra chiều phản ứng ở điều kiện này.

Giải:

a) $v = 3 - 1 - 1 + 2 = 3$. Nhiệt độ, áp suất và tỷ lệ số mol giữa CH_3COCH_3 và H_2 ảnh hưởng đến cân bằng.

b) $CH_3CHOHCH_3 \rightleftharpoons CH_3COCH_3 + H_2$
Số mol lúc cân bằng: $1 - \alpha$ α $\alpha \Rightarrow \Sigma n = 1 + \alpha$

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \left(\frac{P}{1 + \alpha} \right) = \frac{\alpha^2 P}{1 - \alpha^2}$$

$$0,44 = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \Rightarrow \alpha = 0,55.$$

c) Lúc đầu chỉ có 1,0mol $CH_3CHOHCH_3$ với $P = 1,0\text{atm}$. Khi cân bằng có $(1,0 + \alpha')$ mol, nên áp suất cân bằng là $(1,0 + \alpha')$ atm. Từ đó:

$$0,44 = \frac{\alpha'^2}{1 - \alpha'} \left(\frac{1 + \alpha'}{1 + \alpha'} \right) = \frac{\alpha'^2}{1 - \alpha'} \Rightarrow \alpha' = 0,48.$$

$$d) Q_p = \frac{0,60 \times 0,40}{0,10} = 2,4.$$

$$\Delta G = 8,314 \times 450 \ln \frac{2,4}{0,44} = 6347J > 0: \text{Chiều nghịch.}$$

Bài tập tự giải

8.11. Có bao nhiêu bậc tự do đối với mỗi hệ sau và cho biết những thông số trạng thái nào đặc trưng cho mỗi hệ đó:

- Nước lỏng và hơi nước nằm cân bằng với nhau ở áp suất 1,0atm.
- Nước lỏng và hơi nước nằm cân bằng với nhau.
- Nước lỏng và một số mẫu nước đá nằm cân bằng với nhau.
- I_2 nằm cân bằng giữa nước lỏng và benzen ở áp suất 1,0atm và không có mặt $I_2(tt)$.

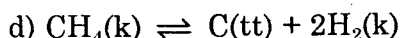
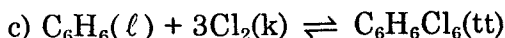
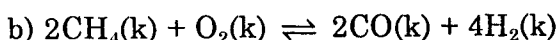
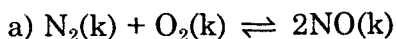
Đ.S. a) $v = 0$

b) $v = 1$

c) $v = 1$

d) $v = 1$

8.12. Xét các cân bằng sau:



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

- Tất cả các cấu tử theo các tỷ lệ bất kỳ.
- Chỉ các chất phản ứng theo các tỷ lệ bất kỳ.
- Chỉ các chất phản ứng theo hệ số tỷ lượng.

Đ.S. a) $v = 2$ (T, tỷ lệ số mol $N_2:O_2$) đúng cho cả trường hợp thứ hai.

$v = 1$ (T).

b) $v = 4$ (T, P, các tỷ lệ số mol $CH_4:O_2$ và $CO:H_2$)

$v = 3$ (T, P và tỷ lệ $CH_4:O_2$)

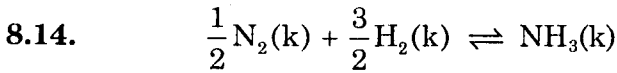
$v = 2$ (T và P).

c) $v = 1$ (T hoặc P_{Cl_2}) đúng cho cả ba trường hợp.

d) $v = 2$ (T và P) đúng cho cả ba trường hợp.

8.13. Ở áp suất 1,00atm, nước sôi ở $100,0^\circ C$. Tính nhiệt độ sôi của nước ở 1,95atm, biết rằng entanpi hoá hơi của nước ở nhiệt độ sôi là $40,66 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Đ.S. $120^\circ C$



Các số liệu ΔG_f° , ΔH_f° (kJ.mol⁻¹) và C_p° (J.K⁻¹.mol⁻¹) của các chất sau ở 298K:

| | N ₂ (k) | H ₂ (k) | NH ₃ (k) |
|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| ΔG_f° | 0 | 0 | -16,63 |
| ΔH_f° | 0 | 0 | -46,19 |
| C_p° | 29,12 | 28,84 | 35,66 |

- Tính bậc tự do của hệ cân bằng. Rút ra kết luận cần thiết.
- Tính ΔG° và K_p của phản ứng ở nhiệt độ 298K.
- Thiết lập phương trình $\ln K_p = f(T)$. Tính K_p ở 773K.
- Muốn có hiệu suất tổng hợp NH₃ lớn ở 773K có thể áp dụng những biện pháp gì?
- Tính áp suất riêng phần của NH₃ nếu duy trì áp suất cân bằng ở 50,0atm và ở 100,0atm. Các chất lấy theo tỷ lệ số mol N₂ : H₂ = 1 : 3.

Đ.S. a) $v = 3 - 1 - 1 + 2$ (T, P và tỷ lệ số mol N₂ : H₂)

b) $\Delta G_{298}^\circ = -16,63$ kJ; $K_p(298K) = 822,4$

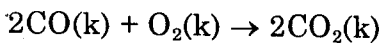
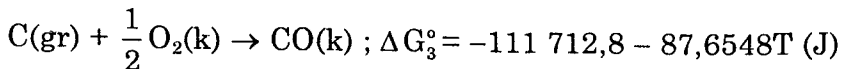
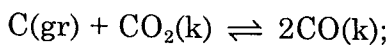
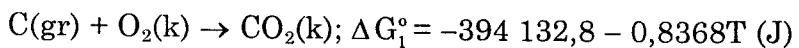
c) $\ln K_p = 5,92 + 4761,4T^{-1} - 2,66 \ln T$
 $K_p(773K) = 3,65 \cdot 10^{-3}$

d) Áp suất cao, tỷ lệ số mol N₂ : H₂ = 1 : 3, cần nhiệt độ thích hợp, dùng chất xúc tác vì tốc độ chậm.

e) $P = 50,0$ atm; $P_{NH_3} = 2,66$ atm

$P = 100,0$ atm; $P_{NH_3} = 9,67$ atm.

8.15. Khi đốt cháy C có thể xảy ra đồng thời bốn phản ứng sau:



- Tìm điều kiện để CO tạo thành có hiệu suất cao.
- Tính thành phần CO và CO₂ trong hỗn hợp cân bằng ở áp suất 1,0atm và các nhiệt độ 1073K và 1273K.

c) Nếu áp suất cân bằng chỉ là 0,50atm, nhưng vẫn giữ các nhiệt độ như phần b, thì thành phần CO và CO₂ sẽ là bao nhiêu?

So sánh các kết quả với phần b xem có phù hợp với nguyên lý Le Chatelier không.

Đ.S. a) Thiếu oxi (hay không khí); $T > 978K$ và áp suất thấp.

b) 1073K : 88% CO và 12% CO₂ theo thể tích

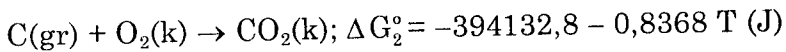
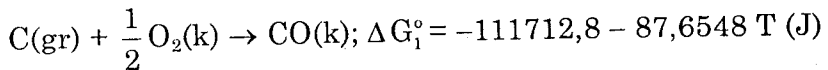
1273K: 99%CO và 1% CO₂ theo thể tích

c) 1073K : 93% CO và 7% CO₂ theo thể tích

1273K: 99,6%CO và 0,4% CO₂ theo thể tích.

8.16. Bằng thực nghiệm người ta đã xác định được một hỗn hợp khí gồm 1,95% CO và 98,05% CO₂ theo thể tích nằm cân bằng với Ni(tt) và NiO(tt) ở áp suất 1,0atm và nhiệt độ 1773K.

Tính áp suất riêng phần của oxi nằm cân bằng với Ni và NiO, đồng thời tính ΔG_f° của NiO(tt) ở nhiệt độ 1773K dựa vào các số liệu sau:



$$\text{Đ.S. } P_{O_2} = 6,78 \cdot 10^{-5} \text{ atm}; \Delta G_{1773, f}^\circ = -70,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

8.17. $2Ag_2O(\text{tt}) \rightleftharpoons 4Ag(\text{tt}) + O_2(\text{k})$

a) Tính bậc tự do của hệ cân bằng. Rút ra kết luận cần thiết.

b) Thiết lập phương trình $\Delta G_T^\circ = f(T)$ cho phản ứng, thừa nhận ΔH° và ΔS° là hằng số đối với nhiệt độ. Ở 25°C hằng số cân bằng $K_p = 1,90 \cdot 10^{-4}$ và ở 98°C hằng số $K_p = 2,35 \cdot 10^{-2}$.

c) Cho $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol } Ag_2O$ vào bình chân không dung tích 2,0 lít ở 98°C. Tính số mol O₂ ở trạng thái cân bằng.

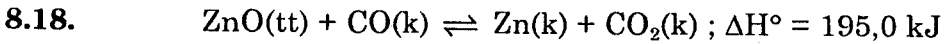
d) Khi cân bằng, nếu tăng dung tích của bình phản ứng lên ở nhiệt độ không đổi thì xảy ra hiện tượng gì?

Đ.S. a) $\nu = 1$. Nhiệt độ hoặc P_{O_2} ảnh hưởng đến cân bằng.

b) $\Delta G_T^\circ = 60662 - 132T \text{ (J)}$

c) $n_{O_2} = 1,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

d) Cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận.



- a) Tính bậc tự do của hệ cân bằng, nếu lúc đầu chỉ có $\text{ZnO}(\text{tt})$ và $\text{CO}(\text{k})$. Rút ra kết luận về số liệu thu được. -
 b) Cho ZnO và CO vào bình chân không kín ở 1273K. Tính áp suất riêng phần của các khí lúc cân bằng, biết rằng $K_p = 3,0 \cdot 10^{-2}$ và P lúc cân bằng là 1,0atm.
 c) Làm nguội từ từ hệ cân bằng xuống 1073K. Tính K_p ở 1073K, coi ΔH° là hằng số với nhiệt độ.
 d) Cần duy trì tỷ lệ $P_{\text{CO}} : P_{\text{CO}_2}$ là bao nhiêu để khi cân bằng P_{zn} là 0,15atm ở 1073 K?
 e) Khi cân bằng nếu thêm một lượng nhỏ $\text{ZnO}(\text{tt})$ vào thì cân bằng có chuyển dịch không?

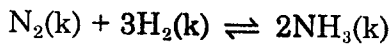
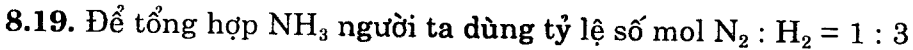
Đ.S. a) $v = 2$ (T và P)

b) $P_{\text{CO}_2} = 0,15\text{atm}$; $P_{\text{CO}} = 0,71\text{atm}$; $P_{\text{zn}} = 0,15\text{atm}$

c) $K_p(1073\text{K}) = 9,7 \cdot 10^{-4}$

d) $P_{\text{CO}} : P_{\text{CO}_2} = 155$

e) Không chuyển dịch

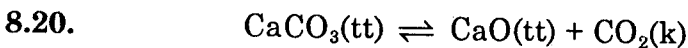


- a) Tính bậc tự do của hệ cân bằng. Rút ra kết luận cần thiết.
 b) Khi cân bằng áp suất riêng phần của NH_3 là P_{NH_3} và áp suất tổng cộng là P . Đặt $a = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P}$

Tìm biểu thức liên hệ giữa hằng số cân bằng K_p và a , P và tính a ở 773K, biết rằng $P = 6,0 \cdot 10^2 \text{ atm}$ và $K_p = 1,5 \cdot 10^{-5}$.

Đ.S. a) $v = 2$ (T và P)

b) $\frac{a}{P(1-a)^2} = 0,325\sqrt{K_p}$ và $a = 0,335$



- a) Tính bậc tự do của cân bằng ở nhiệt độ xác định.
 b) Cho 0,10mol CaCO_3 vào bình chân không kín dung tích 22,4 lít ở 1093K. Tính số mol các chất lúc cân bằng, biết rằng $K_p = 0,20$.

c) Cho 0,10mol CaO vào bình chân không kín dung tích 22,4 lít ở 1093K. Sau đó cho thêm n mol CO₂ vào bình. Hỏi:

- n bằng bao nhiêu thì CO₂ bắt đầu phản ứng với CaO?
 - n bằng bao nhiêu thì CO₂ phản ứng vừa hết CaO?
 - n bắt đầu bằng bao nhiêu thì áp suất P trong bình lớn hơn K_p?
- Thiết lập phương trình $P = f(n)$.

Đ.S. a) $v = 0$

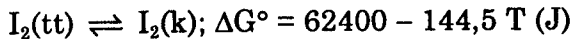
b) 0,050mol CO₂; 0,05mol CaCO₃ và 0,050mol CaO.

c) • $n > 0,050$

• $n = 0,15$

• $n > 0,15; P = 4(n - 0,10)$.

8.21.



a) Tính bậc tự do của hệ cân bằng. Rút ra kết luận.

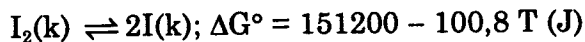
b) Tính K_p ở 373K.

c) Cho 0,020mol I₂(tt) vào bình chân không dung tích 5,0 lít ở 373K. Tính số mol I₂(tt) và I₂(k) lúc cân bằng.

d) Nếu tăng dung tích của bình phản ứng lên ở nhiệt độ không đổi, thì ở dung tích V' nào của bình, ở đó I₂(tt) bắt đầu biến mất?

Tính bậc tự do của hệ khi $V > V'$.

e) Chứng minh rằng ở 373K phản ứng sau xảy ra không đáng kể bằng cách tính áp suất của I(k):



Đ.S. a) $v = 1$ (T hoặc P_{I₂(k)})

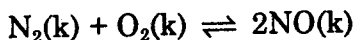
b) $K_p = 6,45 \cdot 10^{-2}$

c) $n_{I_2(k)} = 1,1 \cdot 10^{-2}; n_{I_2(tt)} = 0,9 \cdot 10^{-2}$

d) $V' = 9,5L; v = 1$

e) $P_{I(k)} = 2,8 \cdot 10^{-9} \text{ atm}$.

8.22.



a) Tính bậc tự do của cân bằng, nếu lúc đầu chỉ có N₂ và O₂ theo tỷ lệ số mol N₂ : O₂ = 1 : 1. Yếu tố nào ảnh hưởng đến cân bằng?

b) Dùng N₂ và O₂ với số mol bằng nhau cho phản ứng. Khi cân bằng có 10,0% O₂ đã phản ứng. Tính hằng số cân bằng.

c) Nếu dùng không khí (0,80 mol N₂ và 0,20 mol O₂) cho phản ứng ở cùng nhiệt độ như trên, thì tỷ lệ O₂ sẽ phản ứng là bao nhiêu?

d) Tìm biểu thức liên hệ giữa áp suất riêng phần của từng khí và áp suất chung P_T khi hệ ở trạng thái cân bằng trong trường hợp dùng không khí để thực hiện phản ứng.

Đ.S. a) $v = 1$ (T)

b) $K = \frac{4}{81}$

c) 20%

d) $P_{NO} = 0,080 P_T$; $P_{N_2} = 0,76 P_T$; $P_{O_2} = 0,16 P_T$.

8.23. $SO_2(k) + \frac{1}{2} O_2(k) \rightleftharpoons SO_3(k)$; $\ln K_p = \frac{11500}{T} - 10,9$

a) Xác định ΔH° và ΔS° của phản ứng.

b) Phần mol ban đầu của các chất như sau:

$\chi_{SO_2} = 0,10$; $\chi_{O_2} = 0,10$; $\chi_{N_2} = 0,80$

Ở nhiệt độ xác định T, khi cân bằng có 80,0% SO₂ đã chuyển thành SO₃. Gọi n là tổng số mol khí trong hỗn hợp ban đầu. Tính số mol từng chất theo n trong hỗn hợp lúc ban đầu.

c) Tính K_p và nhiệt độ T của phản ứng, biết rằng lúc cân bằng áp suất là 1,0 atm.

Đ.S. a) $\Delta H^\circ = -95611 J$; $\Delta S^\circ = -90,62 J.K^{-1}$

b) $n_{SO_2} = 0,10n$; $n_{O_2} = 0,10n$; $n_{N_2} = 0,80n$

c) $K_p = 16$; $T = 841 K$

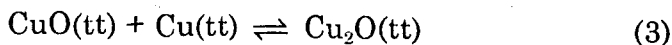
8.24. $4Cu(tt) + O_2(k) \rightleftharpoons 2Cu_2O(tt)$ (1); ΔG_1°

$2Cu(tt) + O_2(k) \rightleftharpoons 2CuO(tt)$ (2); ΔG_2°

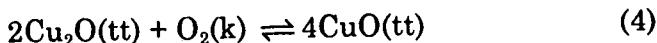
| | | |
|--|---------|---------|
| T(K) | 300,0 | 800,0 |
| ΔG_1° (kJ.mol ⁻¹) | - 300,0 | - 230,0 |
| ΔG_2° (kJ.mol ⁻¹) | - 260,0 | - 170,0 |

a) Xác định ΔH° và ΔS° của hai phản ứng (1) và (2). Coi ΔH° và ΔS° là hằng số đối với nhiệt độ.

b) Tính ΔG_3° của phản ứng (3) ở nhiệt độ 800,0 K:



c) Xác định ΔG_4° của phản ứng (4) ở 800,0K:



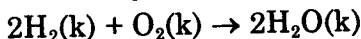
Đ.S. a) $\Delta H_1^\circ = -342,0 \text{ kJ}$; $\Delta S_1^\circ = -0,140 \text{ kJ}$

$\Delta H_2^\circ = -314,0 \text{ kJ}$; $\Delta S_2^\circ = -0,180 \text{ kJ}$.

b) $\Delta G_3^\circ = -30,0 \text{ kJ}$.

c) $\Delta G_4^\circ = -110,0 \text{ kJ}$.

8.25.



$$\Delta G_T^\circ = -495,0 \cdot 10^3 + 7,80T \ln T + 33,00T + 0,010T^2 \text{ (J)}$$

a) Thiết lập các phương trình $\Delta H_T^\circ = f(T)$; $\Delta S_T^\circ = f(T)$ và $\Delta C_p^\circ = f(T)$.

b) Tính ΔH° , ΔS° , ΔC_p° và ΔG° ở 1227°C.

Đ.S. a) $\Delta H_T^\circ = -495,0 \cdot 10^3 - 7,80T - 0,010T^2 \text{ (J)}$

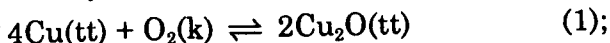
$\Delta S_T^\circ = -40,80 - 7,80 \ln T - 0,020T \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$

$\Delta C_p^\circ = -7,80 - 0,020T \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$.

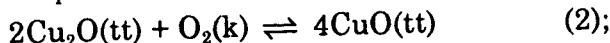
b) $\Delta H_{1500}^\circ = -529,2 \text{ kJ}$; $\Delta S_{1500}^\circ = -127,8 \text{ J.K}^{-1}$

$\Delta C_p^\circ = -37,8 \text{ J.K}^{-1}$; $\Delta G_{1500}^\circ = -337,5 \text{ kJ}$.

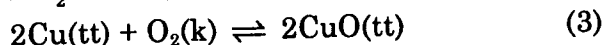
8.26.



$$\Delta G_1^\circ = -333,4 \cdot 10^3 + 136,6T \text{ (J)}$$



$$\Delta G_2^\circ = -287,4 \cdot 10^3 + 232,6T \text{ (J)}$$



a) Tính ΔH° , ΔS° và thiết lập phương trình $\ln P_{\text{O}_2} = f(T)$ đối với ba phản ứng trên. Từ đó tính P_{O_2} ở 298K của chúng.

b) Cho 5 gam $\text{CuO}(\text{tt})$ vào trong bình chân không dung tích 2,0 lít ở nhiệt độ 947°C. Tính số mol các chất lúc cân bằng (2) được thiết lập.

Đ.S. a) $\Delta H_1^\circ = -333,4 \text{ kJ}$; $\Delta S_1^\circ = -136,6 \text{ J.K}^{-1}$

$\Delta H_2^\circ = -287,4 \text{ kJ}$; $\Delta S_2^\circ = -232,6 \text{ J.K}^{-1}$

$\Delta H_3^\circ = -310,4 \text{ kJ}$; $\Delta S_3^\circ = -184,6 \text{ J.K}^{-1}$

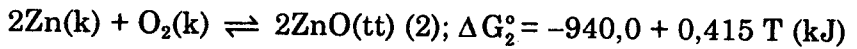
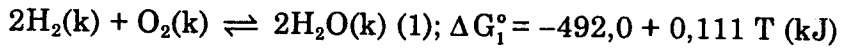
$\ln P_{\text{O}_2}^{(1)} = 16,43 - 40,1 \cdot 10^3 T^{-1}$;

$\ln P_{\text{O}_2}^{(2)} = 27,98 - 34,57 \cdot 10^3 T^{-1}$;

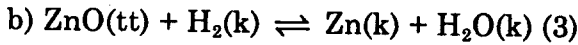
$\ln P_{\text{O}_2}^{(3)} = 22,2 - 37,33 \cdot 10^3 T^{-1}$;

b) $n_{\text{O}_2} = 0,014$; $n_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,028$; $n_{\text{CuO}} = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

8.27. Cao hơn nhiệt độ nóng chảy của Zn (1180 K ở áp suất 1,0atm), các phản ứng (1) và (2) được mô tả bằng các phương trình sau:



a) Tính áp suất của Zn khi nung ZnO(tt) dư ở 927°C.



- Tính nhiệt độ ở đó phản ứng (3) ở điều kiện chuẩn đi theo chiều ngược lại (nhiệt độ nghịch đảo T_1) và phạm vi nhiệt độ mà ZnO có thể bị khử.

- Xác định nhiệt độ T_1 ở đó $K_3 = K_p = 15,0$.

c) Một luồng khí H_2 được thổi qua ZnO trong lò ở nhiệt độ T_1 . Khi cân bằng áp suất của hệ là 1,00atm. Tính áp suất riêng phần của các cấu tử khi cân bằng (3) được thiết lập.

d) Một buồng chân không kín dung tích 10,0 lít được duy trì ở nhiệt độ T_1 chứa 2,00mol H_2 và ZnO dư:

- Tính áp suất trong buồng lúc cân bằng.

- Xác định số mol ZnO tối thiểu được đưa vào buồng để thỏa mãn cân bằng.

Đ.S. a) $P_{\text{Zn}} = 4,86 \cdot 10^{-7} \text{atm}$

b) • $T_1 = 1474\text{K}; T > 1474$

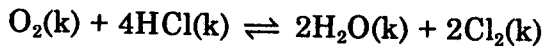
• $T_1 = 1730 \text{K}$

c) $P_{\text{Zn}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,492\text{atm}; P_{\text{H}_2} = 0,016\text{atm}$

d) • $P = 43\text{atm}$

• $n_{\text{ZnO}} = 1,02\text{mol}$.

8.28. Cân bằng Deacon ngày nay được dùng để sản xuất clo:



$$\Delta H_{298}^\circ = -114,0 \text{kJ} \text{ và } \Delta S_{298}^\circ = -120,8 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Giá trị $\Delta H_{298,f}^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) và C_p° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) của các chất như sau:

| | | | | |
|--------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------------|
| | $\text{O}_2(\text{k})$ | $\text{Cl}_2(\text{k})$ | $\text{HCl}(\text{k})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{k})$ |
| C_p° | 29,0 | 34,0 | 29,0 | 34,0 |
| ΔH_f° | 0 | 0 | ? | -242,0 |

a) Tính $\Delta H_{298,f}^\circ$ của $\text{HCl}(k)$.

b) Tính ΔH° của phản ứng ở 427°C .

c) Nếu coi ΔH° và ΔS° là hằng số đối với nhiệt độ, hãy tính a và b trong biểu thức $\ln K_p = \frac{a}{T} + b$ cho phản ứng.

d) Cho 2,2mol O_2 và 2,5mol HCl vào bình chân không ở nhiệt độ xác định. Khi cân bằng số mol O_2 gấp đôi số mol HCl . Áp suất lúc cân bằng là 1,0atm. Tính số mol Cl_2 thu được và giá trị K_p ở nhiệt độ phản ứng. Từ đó suy ra nhiệt độ phản ứng.

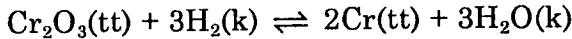
Đ.S. a) $-92,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

b) $-117,6 \text{ kJ}$

c) $\ln K_p = \frac{1,37 \cdot 10^4}{T} - 14,5$

d) 0,80mol Cl_2 ; $K_p = 1,49$; $T = 919\text{K}$.

8.29. Trong công nghiệp crom có thể được điều chế bằng phản ứng sau:



Lúc cân bằng, dưới áp suất của hidro không đổi và bằng 1,0atm, người ta đo được áp suất của hơi nước theo nhiệt độ như sau:

| | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|
| $t^\circ\text{C}$ | 932 | 966 | 1002 | 1138 | 1427 |
| $10^4 \cdot p(\text{H}_2\text{O}), \text{atm}$ | 3,66 | 6,20 | 8,80 | 29,5 | 256 |

Giả thiết rằng, các entanpi chuẩn của phản ứng và tạo thành là không đổi trong khoảng $900 - 1500^\circ\text{C}$.

a) Xác định entanpi chuẩn của phản ứng bằng đồ thị. Từ đó suy ra entanpi chuẩn tạo thành của $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{tt})$, biết rằng entanpi chuẩn tạo thành của $\text{H}_2\text{O}(\text{k})$ là $-241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

b) Cho 0,10mol hidro và $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol Cr}_2\text{O}_3$ vào bình chân không dung tích 10,0 lít ở nhiệt độ 932°C :

- Tính áp suất riêng phần của hidro và của hơi nước ở cân bằng.
- Xác định lượng crom tạo thành.
- Nhiệt độ tối thiểu là bao nhiêu để khử hoàn toàn Cr_2O_3 ?

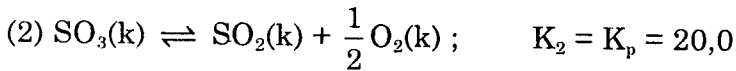
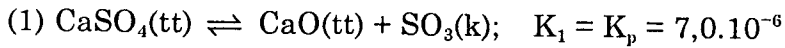
Đ.S. a) $\Delta H^\circ = 430 \text{ kJ}$; $\Delta H_f^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{tt}) = -1155 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

b) • $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$; $P_{\text{H}_2} = 1,0 \text{ atm}$

• $n_{\text{cr}} = 2,44 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

• $T = 1620 \text{ K}$.

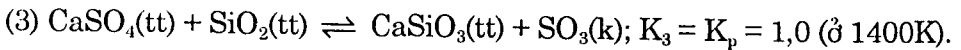
8.30. Để nhiệt phân thạch cao, người ta sử dụng hai cân bằng sau ở 1400K:



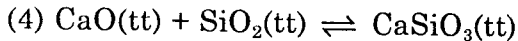
a) Xác định bậc tự do của hệ cân bằng thu được chỉ từ CaSO_4 . Giải thích kết quả thu được.

b) Tính áp suất riêng phần của các khí, nếu lúc đầu chỉ có CaSO_4 ở trong bình chân không.

c) Trong thực tế, người ta thêm SiO_2 vào CaSO_4 . Khi đó cân bằng (1) được thay thế bằng cân bằng (3):



• Xác định hằng số cân bằng của phản ứng (4):



• Tính P_{SO_2} ở điều kiện này. Kết luận về việc thêm SiO_2 .

D.S. a) $\nu = 1$

$$\text{b) } P(\text{SO}_3) = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ atm}; \quad P(\text{SO}_2) = 2P(\text{O}_2) = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

$$\text{c) } K_4 = 1,43 \cdot 10^5; \quad P(\text{SO}_2) = 9,28 \text{ atm. Thêm } \text{SiO}_2 \text{ tăng sự phân huỷ } \text{CaSO}_4.$$

Chương 9

DUNG DỊCH

TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Hệ phân tán

Một chất hay một số chất phân bố thành những hạt nhỏ trong một chất khác tạo thành một hệ, gọi là *hệ phân tán*. Chất phân bố gọi là *chất phân tán*, chất chứa chất phân tán gọi là *môi trường phân tán*.

Huyền phù và nhũ tương

Huyền phù và nhũ tương là các hệ phân tán, trong đó kích thước của các hạt phân tán cỡ từ 10^{-7} đến 10^{-4} m, còn môi trường phân tán là lỏng.

Nếu hạt phân tán là rắn, hệ phân tán là huyền phù, ví dụ, nước phù sa. Nếu hạt phân tán là lỏng hệ phân tán là nhũ tương, như các hạt mỡ trong sữa.

Các hệ này không bền.

Dung dịch keo

Dung dịch keo là hệ phân tán, trong đó các hạt phân tán có kích thước cỡ 10^{-9} đến 10^{-7} m. Dung dịch keo tương đối bền.

Dung dịch

Dung dịch thật, thường gọi là dung dịch, là hệ phân tán, trong đó các hạt phân tán cỡ kích thước phân tử hay ion. Hệ này rất bền.

Trong dung dịch, chất phân tán gọi là *chất tan*, còn môi trường phân tán là *dung môi*.

Entanpi hoà tan một chất

Entanpi hoà tan là lượng nhiệt tỏa ra hay thu vào khi hoà tan hoàn toàn 1,0mol chất trong một lượng dung môi xác định ở nhiệt độ và áp suất xác định.

Ví dụ, entanpi hoà tan của NH_4NO_3 và của KOH trong một lượng lớn nước lần lượt là +24,6 và -55,6 kJ.mol⁻¹.

Dung dịch bão hoà và quá bão hoà

Dung dịch bão hoà là dung dịch chứa lượng tối đa chất hoà tan ở điều kiện nhất định, khi đó giữa phần đã hoà tan và phần không hoà tan của chất đó nằm cân bằng với nhau.

Trong một số trường hợp ta có thể tạo được dung dịch chứa lượng chất tan lớn hơn so với dung dịch bão hoà, gọi là dung dịch quá bão hoà. Dung dịch quá bão hoà không bền, lượng dư chất tan dễ tách ra khỏi dung dịch.

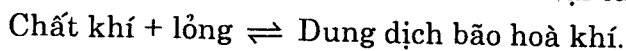
Độ hoà tan

Độ hoà tan của một chất trong một dung môi nào đó, được tính bằng nồng độ của dung dịch bão hoà chất đó.

Độ hoà tan của đa số chất rắn và chất lỏng trong nước tăng theo nhiệt độ.

Độ hoà tan của chất khí trong nước giảm theo nhiệt độ, nhưng tăng theo áp suất.

Trong dung dịch bão hoà chất khí tồn tại cân bằng sau:



Khi áp suất chất khí tăng, cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận. Theo định luật Henry, nếu tăng áp suất lên n lần, thì độ hoà tan cũng tăng lên n lần ở nhiệt độ không đổi:

$$m = kP \quad (9.1)$$

m – khối lượng khí hoà tan

P – áp suất của khí

k – hệ số tỷ lệ, k phụ thuộc bản chất chất khí, dung môi và nhiệt độ.

Nếu trên mặt dung môi có một số chất khí, thì độ hoà tan của mỗi khí phụ thuộc vào áp suất riêng phần của từng khí.

Định luật Henry chỉ đúng cho chất khí có độ hoà tan nhỏ, ở áp suất không lớn và chất khí không tác dụng hoá học với dung môi.

Dung dịch lý tưởng

Dung dịch lý tưởng là dung dịch mà hoá thế của nó tuân theo định luật tương tự khí lý tưởng.

Hoá thế của cấu tử i trong dung dịch lý tưởng được tính theo công thức (6.36).

Áp suất hơi bão hoà của dung dịch lý tưởng. Định luật Raoult

Điều kiện cân bằng giữa lỏng và hơi của dung dịch lý tưởng ở nhiệt độ và áp suất nhất định là hoá thế của mỗi cấu tử i trong pha lỏng và pha hơi phải bằng nhau:

$$\mu_i^l = \mu_i^h$$

Theo (6.36): $\mu_i^l = \mu_i^{o,l} + RT \ln \chi_i$

Theo (6.32): $\mu_i^h = \mu_i^{o,h} + RT \ln P_i$ (với $P_o = 1 \text{ atm}$)

Khi cân bằng: $\ln \frac{P_i}{\chi_i} = \frac{\mu_i^{o,l} - \mu_i^{o,h}}{RT} = \text{const}$

Đặt $\frac{P_i}{\chi_i} = k_i \Rightarrow P_i = k_i \chi_i$

Khi $\chi_i = 1$ thì $k_i = P_i^o$ là áp suất hơi của cấu tử i nguyên chất:

$$P_i = P_i^o \chi_i \quad (9.2)$$

(9.2) là biểu thức của định luật Raoult.

Nếu dung dịch chứa chất hoà tan không bay hơi, thì $\chi_i < 1$, từ đó $P_i < P_i^o$, nghĩa là áp suất hơi của dung dịch (P_i) chứa chất hoà tan không bay hơi luôn luôn nhỏ hơn áp suất hơi của dung môi nguyên chất (P_i^o) ở cùng nhiệt độ.

Giả sử dung dịch chứa chất hoà tan không bay hơi với phần mol là χ_2 thì phần mol của dung môi là $1 - \chi_2$. Theo (9.2):

$$\begin{aligned} P &= P_o (1 - \chi_2) \\ \Rightarrow \frac{P_o - P}{P_o} &= \chi_2 \end{aligned}$$

Đặt $P_o - P = \Delta P$ là độ giảm áp suất hơi của dung dịch so với dung môi nguyên chất, ta có:

$$\frac{\Delta P}{P_o} = \frac{n_2}{n_2 + n_1} \quad (9.3)$$

n_2 – số mol chất hoà tan không bay hơi;

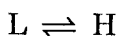
n_1 – số mol của dung môi.

Nhiệt độ sôi của chất lỏng

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

Nhiệt độ sôi của chất lỏng nguyên chất

Ở nhiệt độ sôi tồn tại cân bằng sau:



Bậc tự do:

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

Nhiệt độ sôi của chất lỏng nguyên chất chỉ phụ thuộc vào áp suất bên ngoài. Vậy trong quá trình sôi, nhiệt độ sôi của chất lỏng nguyên chất không biến đổi, nếu áp suất trên mặt chất lỏng không biến đổi.

Nhiệt độ sôi của dung dịch chất tan không bay hơi. Định luật Raoult

Nhiệt độ sôi của dung dịch loại này cao hơn so với dung môi nguyên chất, vì ở cùng nhiệt độ áp suất hơi của dung dịch nhỏ hơn. Bậc tự do:

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

Nhiệt độ sôi của dung dịch chất hoà tan không bay hơi phụ thuộc vào áp suất bên ngoài và nồng độ dung dịch.

Nếu gọi t_s (dd) là nhiệt độ sôi của dung dịch, t_s (dm) là nhiệt độ sôi của dung môi thì:

$$\Delta t_s = t_s(\text{dd}) - t_s(\text{dm})$$

Δt_s - độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch so với dung môi nguyên chất. Theo định luật Raoult:

$$\Delta t_s = k_s \mathcal{C} = k_s \frac{m}{M} \quad (9.4)$$

\mathcal{C} - nồng độ molan (số mol chất hoà tan trong 1,0kg dung môi);

m - số gam chất tan trong 1,0kg dung môi;

M - khối lượng mol chất tan, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

k_s - hằng số nghiệm sôi, k_s chỉ phụ thuộc bản chất dung môi, ví dụ, $k_s(\text{H}_2\text{O}) = 0,52$, $k_s(\text{C}_6\text{H}_6) = 2,53$.

Khi dung dịch loãng bay hơi, thì hơi dung môi bay ra làm cho nồng độ dung dịch tăng dần, nên nhiệt độ sôi tăng dần cho đến khi đạt đến dung dịch bão hòa, thì nhiệt độ sôi không biến đổi nữa. Lúc này hơi dung môi bay ra, chất hoà tan sẽ kết tinh lại, nên nồng độ không đổi. Sự xuất hiện thêm pha rắn, nên:

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

Lúc này chỉ áp suất bên ngoài ảnh hưởng đến nhiệt độ sôi.

Nhiệt độ đông đặc của chất lỏng

Nhiệt độ đông đặc của chất lỏng là nhiệt độ ở đó tồn tại cân bằng sau:

$$L \rightleftharpoons R(tt)$$

Nhiệt độ đông đặc của chất lỏng nguyên chất

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

Nhiệt độ đông đặc của chất lỏng nguyên chất chỉ phụ thuộc vào áp suất bên ngoài.

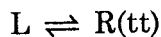
Trong quá trình đông đặc, nhiệt độ không biến đổi, nếu áp suất không biến đổi.

Nhiệt độ đông đặc của dung dịch không tạo dung dịch rắn với dung môi

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

Nhiệt độ đông đặc của dung dịch (không hạn chế chỉ với chất hoà tan không bay hơi) phụ thuộc vào áp suất bên ngoài và nồng độ dung dịch.

Nhiệt độ đông đặc của dung dịch luôn thấp hơn nhiệt độ đông đặc của dung môi nguyên chất, vì khi hoà tan một chất vào dung môi, thì nồng độ dung môi giảm xuống và cân bằng:



chuyển dịch sang trái, tuân theo nguyên lý Le Chatelier, nên cần phải hạ nhiệt độ cho quá trình đông đặc.

Gọi $t_d(dm)$ là nhiệt độ đông đặc của dung môi nguyên chất và $t_d(dd)$ là nhiệt độ đông đặc của dung dịch, thì

$$\Delta t_d = t_d(dm) - t_d(dd)$$

là độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch so với dung môi, tuân theo định luật Raoult:

$$\Delta t_d = k_d \cdot \varphi = k_d \frac{m}{M} \quad (9.5)$$

k_d – hằng số nghiệm đông, k_d chỉ phụ thuộc bản chất dung môi, ví dụ, $k_d(H_2O) = 1,86$; $k_d(C_6H_6) = 5,12$.

Khi dung dịch loãng đông đặc thì hầu hết các trường hợp tinh thể tách ra đầu tiên là dung môi, làm cho nồng độ φ tăng dần, nên nhiệt độ đông đặc của dung dịch giảm dần trong quá trình đông đặc. Khi

đạt đến dung dịch bão hoà thì tinh thể chất tan và dung môi cùng kết tinh. Lúc này nhiệt độ đông đặc được giữ nguyên cho tới khi toàn khối hoá rắn.

1 - Hỗn hợp tinh thể gồm chất tan và dung môi là *hỗn hợp otecti*. Nhiệt độ lúc tạo hỗn hợp otecti là *nhiệt độ otecti*. Nồng độ ứng với lúc tạo hỗn hợp otecti là *nồng độ otecti*.

Ở nhiệt độ otecti các tinh thể dung môi và chất tan mới cùng tồn tại, cao hơn nhiệt độ này, một trong hai loại tinh thể sẽ tan ra. Trong trường hợp này, tinh thể nào có áp suất hơi lớn hơn sẽ tan. Ví dụ, nhiệt độ otecti của dung dịch NaCl trong nước là $-21,2^{\circ}\text{C}$, ứng với nồng độ otecti là 24,4% NaCl. Nếu trộn các tinh thể NaCl với nước đá ở 0°C thì nước đá sẽ tan. Quá trình này hấp thụ nhiệt làm nhiệt độ của hỗn hợp giảm xuống thấp hơn 0°C . Hiện tượng này được ứng dụng để tạo hỗn hợp làm lạnh.

Dung dịch của mỗi chất có nhiệt độ otecti xác định. Ví dụ, nhiệt độ otecti của dung dịch KNO_3 trong nước là $-2,9^{\circ}\text{C}$ và của CaCl_2 là -55°C .

Ở thời điểm tạo hỗn hợp otecti bậc tự do là:

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

Lúc này nhiệt độ đông đặc của dung dịch chỉ phụ thuộc áp suất bên ngoài.

Sự thẩm thấu

Sự thẩm thấu là hiện tượng khuếch tán một chiều các phân tử dung môi qua màng bán thấm.

Màng bán thấm là màng chỉ cho các phân tử dung môi đi qua mà không cho các phân tử chất hoà tan lọt qua.

Hiện tượng thẩm thấu xảy ra khi hai bên của màng bán thấm chứa các dung dịch có nồng độ khác nhau, hoặc một bên là dung dịch, còn bên kia là dung môi nguyên chất. Khi đó các phân tử dung môi sẽ khuếch tán từ dung dịch có nồng độ thấp hơn hoặc từ dung môi nguyên chất sang phía bên kia nhiều hơn so với sự khuếch tán các phân tử dung môi theo chiều ngược lại, do đó làm tăng thể tích của phía bên kia.

Áp suất thẩm thấu

Áp suất thẩm thấu P của một dung dịch là áp suất cần thiết tác dụng lên dung dịch để làm ngừng sự thẩm thấu. Nó bằng áp suất thủy tĩnh gây ra bởi cột chất lỏng làm ngừng sự thẩm thấu.

Áp suất thẩm thấu P được tính bằng công thức giống như đối với khí lý tưởng, được Van't Hoff tìm ra bằng thực nghiệm:

$$P = \frac{nRT}{V} = CRT \quad (9.6)$$

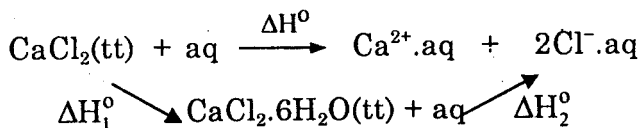
C – nồng độ mol. L^{-1} .

Công thức của Van't Hoff và các công thức của Raoult trong chương này chỉ áp dụng được cho dung dịch loãng của các chất không điện ly.

BÀI TẬP

9.1. Tính entanpi hoà tan của $CaCl_2(tt)$ trong nước, biết rằng entanpi hoà tan của $CaCl_2.6H_2O(tt)$ là $16,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ và entanpi hidrat hoá của $CaCl_2(tt)$ thành $CaCl_2.6H_2O(tt)$ bằng $-98,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Giải:



$$\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = -98,0 + 16,9 = -81,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

9.2. Ở $20^\circ C$ và $1,0 \text{ atm}$, độ hoà tan trong $100,0 \text{ mL}$ nước của oxi là $4,13.10^{-3} \text{ g}$, của nitơ là $1,75.10^{-3} \text{ g}$. Tính độ hoà tan ở $20^\circ C$ trong $100,0 \text{ mL}$ nước của oxi và nitơ không khí với giả thiết rằng, trong không khí chỉ có oxi và nitơ với tỷ lệ thể tích là $O_2 : N_2 = 1 : 4$ và áp suất không khí là $1,0 \text{ atm}$. So sánh tỷ lệ $O_2 : N_2$ có mặt trong nước và trong không khí.

Giải:

$$P_{O_2} = \frac{1}{5} \text{ atm} \text{ và } P_{N_2} = \frac{4}{5} \text{ atm}$$

$$m(\text{oxi}) = 4,13.10^{-3} \times \frac{1}{5} = 8,26.10^{-4} \text{ g}$$

$$m(\text{nitơ}) = 1,75.10^{-3} \times \frac{4}{5} = 1,40.10^{-3} \text{ g}$$

$$\text{Tỷ lệ } \frac{O_2}{N_2} = \frac{8,26 \cdot 10^{-4}}{32} : \frac{1,40 \cdot 10^{-3}}{28} = 0,52 > \text{tỷ lệ } \frac{O_2}{N_2} \text{ trong không khí.}$$

9.3. Ở 25°C áp suất hơi bão hoà của nước là 3159,68 Pa. Tính áp suất hơi bão hoà của dung dịch chứa 1,80g glucozơ (C₆H₁₂O₆) trong 504,0g nước ở cùng nhiệt độ.

Giải:

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

$$n_2 = \frac{1,80}{180} = 0,0100 \text{ mol}; \quad n_1 = \frac{504,0}{18,0} = 28,0 \text{ mol}$$

$$\frac{3159,68 - P}{3159,68} = \frac{0,0100}{0,0100 + 28,0} \Rightarrow P = 3158,55 \text{ Pa.}$$

9.4. Một dung dịch chứa 17,1g chất tan không bay hơi, không điện ly trong 0,500kg nước bắt đầu đông đặc ở -0,186°C. Tính khối lượng mol của chất tan và nhiệt độ bắt đầu sôi của dung dịch.

$$k_d(\text{H}_2\text{O}) = 1,86; \quad k_s(\text{H}_2\text{O}) = 0,52$$

Giải:

$$\Delta t_d = k_d \frac{m}{M} \Rightarrow M = \frac{k_d \times m}{\Delta t_d} = \frac{1,86 \times 34,2}{0,186} = 342 \text{ g}$$

$$\Delta t_s = 0,52 \frac{34,2}{342} = 0,052 \Rightarrow t_s = 100,000 + 0,052 = 100,052^\circ\text{C.}$$

9.5. Nhiệt độ sôi của CS₂ là 319,200K. Dung dịch chứa 0,2170g lưu huỳnh hoà tan trong 19,31g CS₂ bắt đầu sôi ở 319,304K. Hằng số nghiệm sôi của CS₂ là 2,370. Xác định số nguyên tử lưu huỳnh trong một phân tử khi tan trong CS₂.

Giải:

$$M = \frac{k_s \times m}{\Delta t_s} = \frac{2,370 \times 11,24}{0,104} = 256 \text{ g}$$

Số nguyên tử lưu huỳnh trong một phân tử:

$$\frac{256}{32} = 8.$$

9.6. Ở 293K áp suất hơi của nước là 2338,5 Pa, áp suất hơi của dung dịch chất tan không bay hơi, không điện ly là 2295,8 Pa. Xác định áp suất thẩm thấu của dung dịch ở 313K, biết rằng ở nhiệt độ này khối lượng thể tích của dung dịch là $1,01 \text{ g.cm}^{-3}$, khối lượng mol của chất hoà tan là 60,0g.

Giải:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{n_2}{n_2 + n_1} \Rightarrow \frac{42,7}{2338,5} = 1,83 \cdot 10^{-2}$$

Giả thiết số mol nước trong dung dịch là 10,0 thì n_2 là:

$$n_2 = 1,83 \cdot 10^{-2} (n_2 + 10,0) \Rightarrow n_2 = 0,1864 \text{ mol}$$

Khối lượng chất hoà tan: $0,1864 \times 60,0 = 11,184 \text{ g}$

Khối lượng dung dịch:

$$(10,0 \times 18,0) + 11,184 = 191,184 \text{ g}$$

Nồng độ dung dịch:

$$\frac{0,1864 \times 1,01 \times 1,00 \cdot 10^3}{191,184} = 0,985 \text{ M}$$

Áp suất thẩm thấu của dung dịch:

$$P = CRT = 0,985 \times 0,082 \times 313 = 25 \text{ atm.}$$

Bài tập tự giải

9.7. Entanpi tạo thành của KCl(tt) là $-435,87 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Entanpi tạo thành các ion $\text{K}^+.\text{aq}$ và $\text{Cl}^+.\text{aq}$ lần lượt là $-251,2$ và $-167,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Tính entanpi của sự hoà tan KCl(tt) trong nước.

$$\text{Đ.S. } 17,6 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

9.8. Nito không khí với áp suất riêng phần là 0,80atm, hoà tan trong máu ở 37°C là $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Một người thợ lặn thở không khí nén với áp suất riêng phần của nito là 4,0atm. Giả thiết tổng thể tích máu trong cơ thể là 5,0L. Tính số mol khí N_2 thoát ra khi người thợ lặn trở lên mặt nước.

$$\text{Đ.S. } 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

9.9. Ở 25°C , áp suất hơi bão hoà của nước là 23,76 mmHg, của urê trong nước là 22,98 mmHg. Tính số mol urê hoà tan trong 1,0kg nước.

$$\text{Đ.S. } 1,8 \text{ mol}$$

9.10. Xác định khối lượng mol của dinitrobenzen, biết rằng nếu hoà tan 1,00g chất này trong 50,0g benzen, thì điểm sôi tăng lên $0,300^{\circ}\text{C}$.

$$k_s(\text{C}_6\text{H}_6) = 2,53$$

Đ.S. 168g

9.11. Etilen glicol ($\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$) là một chất chống đóng băng dùng cho ô tô. Đó là chất tan trong nước và không bay hơi (nhiệt độ sôi 197°C). Tính nhiệt độ bắt đầu đóng băng và nhiệt độ bắt đầu sôi của dung dịch chứa 651,0g hợp chất này trong 2505g nước.

$$k_d(\text{H}_2\text{O}) = 1,860; k_s(\text{H}_2\text{O}) = 0,520$$

Đ.S. $t_d^{\circ} = -7,90^{\circ}\text{C}$; $t_s^{\circ} = 102^{\circ}\text{C}$

9.12. Tính khối lượng mol của hemoglobin, biết rằng áp suất thẩm thấu của dung dịch chứa 35,0g hemoglobin trong 1,0L (dung môi là nước) là 10,0 mmHg ở 25°C .

Đ.S. $6,5 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Chương 10

DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY

TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Chất điện ly

Chất điện ly là chất khi tan trong nước phân ly ra ion.

Axit, bazơ và muối là các chất điện ly.

Chất điện ly mạnh và yếu

• Chất điện ly mạnh là chất khi tan trong nước các phân tử hoà tan đều phân ly ra ion. Đó là:

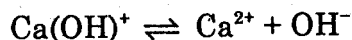
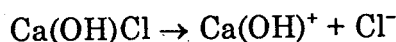
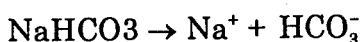
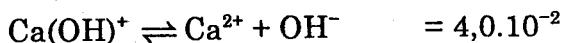
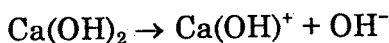
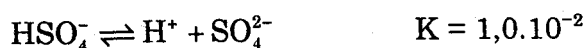
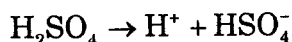
Các axit mạnh (HCl, HBr, HI và các axit chứa oxi có công thức chung là $O_mX(OH)_n$, trong đó m là số nguyên tử oxi liên kết trực tiếp với nguyên tố X mà không liên kết với hidro). Nếu $m \geq 2$ là axit mạnh.

Các bazơ mạnh (MOH, $M(OH)_2$ với M là kim loại kiềm và Ca, Sr, Ba)

Hầu hết các muối.

Phương trình điện ly chất điện ly mạnh là một chiều, còn đối với chất điện ly yếu là thuận nghịch.

Những axit mạnh nhiều nấc, bazơ mạnh nhiều nấc, muối axit, muối bazơ chỉ điện ly mạnh ở nấc thứ nhất. Ví dụ:



• Chất điện ly yếu là chất khi tan trong nước chỉ một phần số phân tử hoà tan phân ly ra ion.

Trừ các chất điện ly mạnh đã kể ở trên, còn lại các axit, bazơ và muối khác là các chất điện ly yếu.

Phương trình điện ly chất điện ly yếu là thuận nghịch. Ví dụ:



Công thức Raoult và Van't Hoff dùng cho dung dịch chất điện ly

$$\frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta t'_s}{\Delta t_s} = \frac{\Delta t'_d}{\Delta t_d} = \frac{P'}{P} = i > 1 \quad (10.1)$$

$\Delta P', \Delta t', P'$: dung dịch chất điện ly
 $\Delta P, \Delta t, P$: dung dịch chất không điện ly
 i : hệ số Van't Hoff

} cùng điều kiện

Nguyên nhân: Các phân tử chất điện ly phân ly ra ion làm số cấu tử trong dung dịch tăng. Chính $\Delta P', \Delta t'$ và P' phụ thuộc vào nồng độ các cấu tử này. Vậy:

$$i = \frac{\text{Số cấu tử (số ion + số phân tử không phân ly) trong dung dịch}}{\text{Số phân tử hoà tan}}$$

Độ điện ly α

$$\alpha = \frac{\text{Số phân tử phân ly ra ion}}{\text{Số phân tử hoà tan}}$$

Chất điện ly mạnh: $\alpha = 1$; chất điện ly yếu: $0 < \alpha < 1$.

Độ điện ly biểu kiến

Bằng thực nghiệm, giá trị α của chất điện ly mạnh đo được thường nhỏ hơn 1, chỉ khi dung dịch rất loãng α đo được mới bằng 1.

Giải thích: Trong dung dịch rất loãng, các ion ở rất xa nhau, có thể bỏ qua sự tương tác tĩnh điện giữa các ion. Nhưng nếu dung dịch không đủ loãng, lực tĩnh điện này ảnh hưởng đến tính chất của dung dịch, nên giá trị α đo được nhỏ hơn 1. Giá trị α này không phải là độ điện ly thực của chất điện ly mạnh, nên được gọi là *độ điện ly biểu kiến*.

Công thức liên hệ giữa độ điện ly α và hệ số Van't Hoff i

Gọi N là số phân tử hoà tan, α là độ điện ly của chất điện ly, q là số ion mà một phân tử phân ly ra, thì:

$N\alpha$ là số phân tử phân ly ra ion.

$N\alpha q$ là số ion được tạo thành.

$N - N\alpha$ là số phân tử không phân ly ra ion.

$$i = \frac{N\alpha q + N - N\alpha}{N} = \alpha(q - 1) + 1$$
$$\Rightarrow \alpha = \frac{i - 1}{q - 1} \quad (10.2)$$

Thuyết axit-bazơ của Arrhenius

Axit là những hợp chất chứa hiđro, khi tan trong nước phân ly ra cation H^+ .

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

Thuyết axit-bazơ của Brønsted - Lowry

Axit là cấu tử có khả năng nhường proton (H^+).

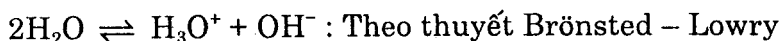
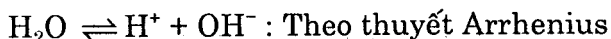
Bazơ là cấu tử có khả năng nhận proton.



A - axit; B - bazơ; A/B là một cặp axit-bazơ liên hợp.

Tích số ion của nước

Nước điện ly rất yếu:



Ở 25°C:

$$[H^+][OH^-] = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} = K_w \quad (10.3)$$

K_w được gọi là tích số ion của nước. Giá trị K_w chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

pH và pOH

$$pH = -\lg[H^+]$$

$$pOH = -\lg[OH^-]$$

Trong một dung dịch (dung môi là nước):

$$pH + pOH = 14,0$$

Môi trường trung tính, axit, kiềm

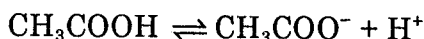
Môi trường trung tính: $[H^+] = [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} M$ hoặc $pH = 7,00$ ở $25^\circ C$.

Môi trường axit: $[H^+] > [OH^-]$ hay $[H^+] > 1,0 \cdot 10^{-7} M$ hoặc $pH < 7,00$ ở $25^\circ C$.

Môi trường kiềm: $[H^+] < [OH^-]$ hay $[H^+] < 1,0 \cdot 10^{-7} M$ hoặc $pH > 7,00$ ở $25^\circ C$.

Hằng số phân ly axit K_a

Sự điện ly của axit yếu là quá trình thuận nghịch, nên nó tuân theo mọi định luật của cân bằng hoá học. Ví dụ:



$$K_a = \left(\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \right)_{cb}$$

Ở $25^\circ C$, K_a của CH_3COOH là $1,75 \cdot 10^{-5}$ hay $pK_a = -\lg K_a = 4,757$

Hằng số phân ly bazơ K_b

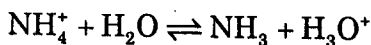


$$K_b = \left(\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \right)_{cb}$$

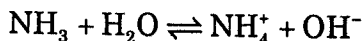
Ở $25^\circ C$, K_b của NH_3 là $1,80 \cdot 10^{-5}$ hay $pK_b = -\lg K_b = 4,745$.

Tích số $K_a \cdot K_b$ của một cặp axit–bazơ liên hợp

Xét cặp axit–bazơ liên hợp NH_4^+/NH_3 :



$$K_a = \left(\frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \right)_{cb}$$



$$K_b = \left(\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \right)_{cb}$$

$$\Rightarrow K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (ở } 25^\circ C) \quad (10.4)$$

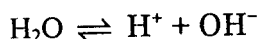
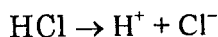
Khi K_a càng nhỏ thì K_b càng lớn.

Nếu một axit là mạnh, ví dụ HCl, HNO₃ thì bazơ liên hợp với nó Cl⁻, NO₃⁻ là bazơ cực kì yếu. Thực tế Cl⁻, NO₃⁻ là trung tính trong nước.

Các axit như Na⁺, K⁺ liên hợp với các bazơ mạnh NaOH, KOH cũng trung tính trong nước.

pH của dung dịch axit mạnh một nấc

Xét dung dịch HCl nồng độ C_a mol.L⁻¹:



Gọi x là nồng độ H⁺ do nước điện ly ra trong dung dịch này. Vậy [OH⁻] = x.

Nồng độ [H⁺] = C_a + x. Từ đó:

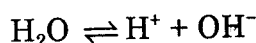
$$(C_a + x)x = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (10.5)$$

Cần giải phương trình bậc hai.

Khi C_a > 3,0.10⁻⁷M, có thể coi [H⁺] = C_a và pH = -lgC_a.

pH của dung dịch bazơ mạnh một nấc

Xét dung dịch NaOH nồng độ C_b mol.L⁻¹:



Điều kiện trung hoà điện:

$$[\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = C_b + [\text{H}^+]$$

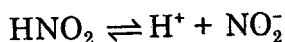
$$\Rightarrow \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = C_b + [\text{H}^+] \Rightarrow [\text{H}^+]^2 + C_b[\text{H}^+] - K_w = 0 \quad (10.6)$$

Nếu C_b > 3,0.10⁻⁷M thì có thể coi [OH⁻] = C_b. Vậy:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

pH của dung dịch axit yếu một nấc

Xét dung dịch HNO₂ nồng độ C_a mol.L⁻¹:



$$K_a = \left(\frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} \right)_{cb} \quad (1)$$



Điều kiện trung hoà điện:

$$[\text{NO}_2^-] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2 - K_w}{[\text{H}^+]} \quad (2)$$

Điều kiện bảo toàn nồng độ:

$$[\text{HNO}_2] = C_a - [\text{NO}_2^-] \quad (3)$$

Thay (2) vào (3):

$$[\text{HNO}_2] = C_a - \frac{[\text{H}^+]^2 - K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{C_a [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2 + K_w}{[\text{H}^+]} \quad (4)$$

Thay (2) và (4) vào (1):

$$K_a = \frac{\frac{[\text{H}^+]^2 - K_w}{[\text{H}^+]} \cdot [\text{H}^+]}{\frac{C_a [\text{H}^+] - [\text{H}^+]^2 + K_w}{[\text{H}^+]}} = \frac{([\text{H}^+]^2 - K_w)[\text{H}^+]}{C_a [\text{H}^+] - [\text{H}^+]^2 + K_w}$$

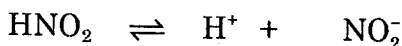
$$\Rightarrow [\text{H}^+]^3 - K_w[\text{H}^+] - K_a C_a [\text{H}^+] + K_a [\text{H}^+]^2 - K_a K_w = 0$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+]^3 + K_a [\text{H}^+]^2 - (K_w + K_a C_a) [\text{H}^+] - K_a K_w = 0 \quad (10.7)$$

Phương pháp gần đúng:

- Khi $K_a C_a > 10^{-13}$ và $0,10 < \frac{C_a}{K_a} < 100$, có thể bỏ qua H^+ do H_2O

điện ly ra, chỉ cần xét cân bằng axit yếu:



Nồng độ ban đầu: C_a 0 0

Nồng độ cân bằng: $C_a - x$ x x

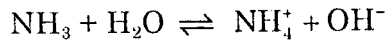
$$K_a = \frac{x^2}{C_a - x} \text{ với điều kiện } 0 < x < C_a. \text{ Vậy } x = [\text{H}^+]$$

- Nếu $K_a \cdot C_a > 10^{-13}$ và $\frac{C_a}{K_a} > 100$, thì coi $C_a - x = C_a$ và:

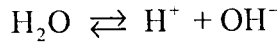
$$x = [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$

pH của dung dịch bazơ yếu một nấc

Xét dung dịch NH_3 nồng độ C_b mol.L⁻¹:



$$K_b = \left(\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \right)_{\text{cb}}$$



Cách làm tương tự như trường hợp axit yếu, ta có:

$$K_b [\text{H}^+]^3 + (K_b \cdot C_b + K_w) [\text{H}^+]^2 - K_b K_w [\text{H}^+] - K_w^2 = 0 \quad (10.8)$$

Các phương pháp gần đúng:

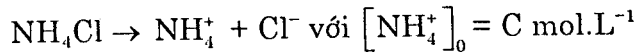
• Khi $K_b \cdot C_b > 10^{-13}$ và $0,10 < \frac{C_b}{K_b} < 100$, có thể bỏ qua $[\text{OH}^-]$ do H_2O điện ly ra, chỉ xét cân bằng bazơ yếu.

• Nếu $K_b \cdot C_b > 10^{-13}$ và $\frac{C_b}{K_b} > 100$ thì:

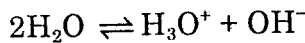
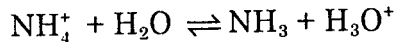
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

pH của dung dịch muối chứa cation axit yếu

Xét dung dịch NH_4Cl nồng độ $C \text{ mol.L}^{-1}$:



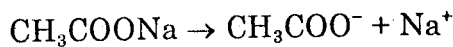
Chỉ NH_4^+ thể hiện tính axit, còn Cl^- trung tính trong nước:



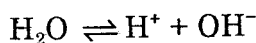
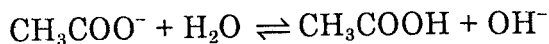
Cách tính nồng độ H_3O^+ giống như axit yếu một nấc.

pH của dung dịch muối chứa anion bazơ yếu

Ví dụ, dung dịch CH_3COONa nồng độ $C \text{ mol.L}^{-1}$



Với nồng độ ban đầu của $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_0 = C \text{ mol.L}^{-1}$

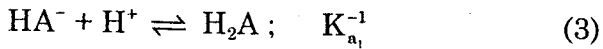
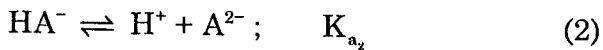
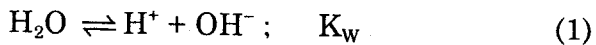
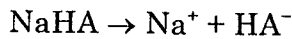


Ion Na^+ trung tính trong nước.

Cách xác định $[\text{OH}^-]$ tương tự bazơ yếu một nấc.

pH của dung dịch muối lưỡng tính

Xét dung dịch chứa muối lưỡng tính NaHA (ví dụ NaHCO₃):



Điều kiện bảo toàn proton:

$$[\text{H}^+] = \Sigma[\text{H}^+]_{\text{cho}} - \Sigma[\text{H}^+]_{\text{nhận}}$$

Từ (1), (2) và (3):

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}] \quad (4)$$

Áp dụng K_W , K_{a_1} và K_{a_2} cho (4):

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{K_W}{[\text{OH}^-]} + \frac{K_{a_2} [\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{K_{a_1}} \\ \Rightarrow [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{K_W + K_{a_2} [\text{HA}^-]}{1 + K_{a_1}^{-1} [\text{HA}^-]}} \quad (10.9) \end{aligned}$$

Trong đa số trường hợp HA⁻ phân ly rất yếu, nên có thể coi nồng độ [HA⁻] = C mol.L⁻¹ của muối ban đầu và (10.9) trở thành:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_W + K_{a_2} C}{1 + K_{a_1}^{-1} C}} \quad (10.10)$$

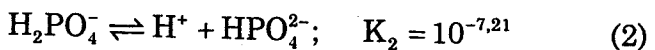
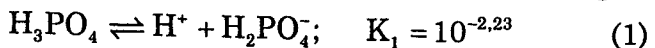
Nếu $K_{a_2} C \gg K_W$ và $K_{a_1}^{-1} C \gg 1$ hoặc $K_{a_1} \ll C$, thì (10.10) trở thành:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}} \quad (10.11)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}).$$

pH của dung dịch axit nhiều nấc

Xét dung dịch H₃PO₄ 0,100M. Trong dung dịch có các cân bằng sau:



Vì $K_1 \gg K_2 \gg K_3 \gg K_w$, nên (1) là cân bằng chủ yếu:



Nồng độ lúc cân bằng: $0,100 - x$ x x

$$10^{-2,23} = \frac{x^2}{0,100 - x} \Rightarrow x = [\text{H}^+] = 2,15 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Tính các nồng độ H_2PO_4^- và HPO_4^{2-} như sau:



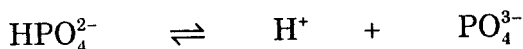
Nồng độ cân bằng: $2,15 \cdot 10^{-2} - y$ $2,15 \cdot 10^{-2} + y$ y

$$10^{-7,21} = \frac{(2,15 \cdot 10^{-2} + y)y}{2,15 \cdot 10^{-2} - y}$$

Giá trị K_2 rất nhỏ nên $y \ll 2,15 \cdot 10^{-2}$. Từ đó:

$$y = 10^{-7,21} = [\text{HPO}_4^{2-}]$$

Tính nồng độ PO_4^{3-} dựa vào cân bằng (3):



Nồng độ cân bằng: $10^{-7,21} - z$ $2,15 \cdot 10^{-2} + z$ z

$$10^{-12,32} = \frac{(2,15 \cdot 10^{-2} + z)z}{10^{-7,21} - z}$$

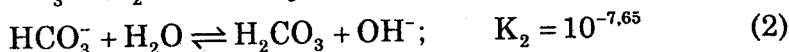
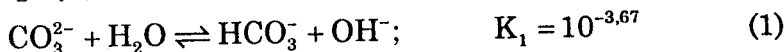
Vì $z \ll 10^{-7,21}$, nên:

$$z = 10^{-12,32} \frac{10^{-7,21}}{2,15 \cdot 10^{-2}}$$

$$\Rightarrow z = [\text{PO}_4^{3-}] = 1,37 \cdot 10^{-18} \text{ M}$$

pH của dung dịch bazơ nhiều nấc

Xét dung dịch Na_2CO_3 0,100M. Trong dung dịch có các cân bằng sau:

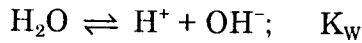
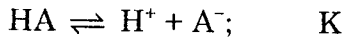


So sánh các giá trị K , ta thấy $K_1 \gg K_2 \gg K_3$, nên cân bằng chủ yếu trong dung dịch là cân bằng (1). Cách tính các nồng độ cân bằng tương tự như axit nhiều nấc. Kết quả:

$$[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] = 4,52 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \quad [\text{CO}_3^{2-}] = 2,24 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Mối liên hệ giữa hằng số phân ly và độ điện ly

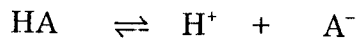
Xét dung dịch HA nồng độ $C \text{ mol.L}^{-1}$:



Trong điều kiện có thể bỏ qua nồng độ H^+ do nước phân ly ra, ta có:

$$\alpha = \frac{\text{nồng độ HA phân li ra ion}}{\text{nồng độ HA hòa tan (C)}}$$

Suy ra: αC là nồng độ phân ly ra ion. Từ đó:



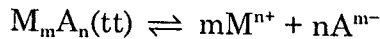
Nồng độ cân bằng: $C - C\alpha$ $C\alpha$ $C\alpha$

$$K = \frac{C^2\alpha^2}{C - C\alpha} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (10.12)$$

(10.12) là công thức của định luật pha loãng của Ostwald. Vì ở nhiệt độ xác định K là hằng số, nên khi pha loãng dung dịch (C giảm), thì α sẽ tăng.

Tích số tan của chất điện ly ít tan

Trong dung dịch bão hoà của chất điện ly ít tan, ví dụ $M_m A_n$, tồn tại cân bằng sau:



Cân bằng này ứng với hằng số cân bằng K_C :

$$K_C = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

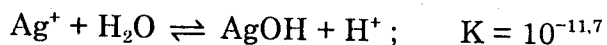
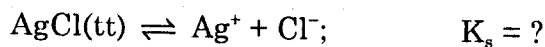
Trong trường hợp này K_C đặc trưng cho độ hoà tan của $M_m A_n$, nên người ta gọi K_C là *tích số tan* của $M_m A_n$ và thường ký hiệu là K_s .

Người ta cũng thường dùng đại lượng $pK_s = -\lg K_s$.

Quan hệ giữa tích số tan và độ hoà tan

• Tính tích số tan trong dung dịch bão hoà AgCl , biết rằng độ tan của AgCl ở 20°C là $1,001 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Các phản ứng trong dung dịch:



Độ tan của AgCl :

$$s = [\text{Ag}^+] + [\text{AgOH}] = [\text{Cl}^-] = 1,001 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Vì K rất bé nên có thể coi sự thủy phân của Ag^+ tạo ra AgOH không đáng kể nên:

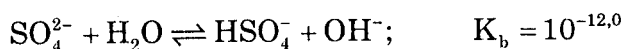
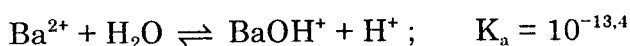
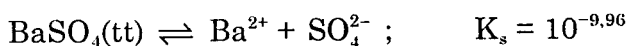
$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s$$

Vậy, tích số tan của AgCl là:

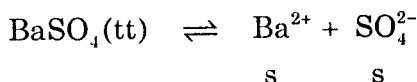
$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1,001 \cdot 10^{-5})^2 = 1,002 \cdot 10^{-10}$$

• Tính độ tan $s \text{ mol.L}^{-1}$ từ tích số tan. Ví dụ, tính độ tan của BaSO_4 trong dung dịch bão hoà BaSO_4 , biết rằng $K_s(\text{BaSO}_4) = 10^{-9,96}$.

Các phản ứng trong dung dịch:



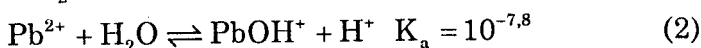
Vì K_a và K_b quá bé, nên có thể bỏ qua hai quá trình này. Từ đó:



$$K_s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{10^{-9,96}} = 10^{-4,98}$$

$$s = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

• Tính độ tan $s \text{ mol.L}^{-1}$ của PbI_2 ở $\text{pH} = 6,00$:



Từ (2): $[\text{PbOH}^+] = K_a [\text{Pb}^{2+}] [\text{H}^+]^{-1}$

$$[\text{PbOH}^+] = 10^{-7,8} \cdot 10^6 [\text{Pb}^{2+}] = 10^{-1,8} [\text{Pb}^{2+}]$$

$$s = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbOH}^+] = [\text{Pb}^{2+}] (1 + 10^{-1,8}) \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = \frac{s}{1 + 10^{-1,8}}$$

$$2s = [\text{I}^-]$$

$$K_s = \frac{s}{1 + 10^{-1,8}} (2s)^2 = 10^{-7,86}$$

$$\Rightarrow s = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

Điều kiện kết tủa chất điện ly ít tan

Điều kiện để kết tủa chất điện ly ít tan $M_m A_n$ là:

$$[M^{n+}]_o^m \cdot [A^{m-}]_o^n > K_s(M_m A_n)$$

$[M^{n+}]_o$ và $[A^{m-}]_o$ – nồng độ trước khi xảy ra kết tủa.

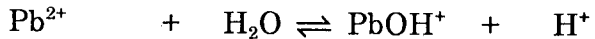
Ví dụ, trộn 1,0 mL dung dịch HI 0,30M với 1,0 mL dung dịch $Pb(NO_3)_2$ 0,010M. Hỏi có kết tủa PbI_2 không? Tích số tan của PbI_2 là $1,38 \cdot 10^{-8}$ và K_a của Pb^{2+} là $10^{-7,8}$.

Nồng độ ban đầu sau khi trộn: HI 0,15M và $Pb(NO_3)_2$ 0,0050M

$$[Pb^{2+}]_o [I^-]_o^2 = (5,0 \cdot 10^{-3})(1,5 \cdot 10^{-1})^2 = 1,1 \cdot 10^{-4} > K_s(PbI_2).$$

Vậy có tạo thành kết tủa PbI_2 .

Trong tính toán, ta đã bỏ qua sự thủy phân của Pb^{2+} vì K_a của nó rất bé, đặc biệt trong môi trường có mặt axit HI. Thật vậy:



Nồng độ cân bằng: $5 \cdot 10^{-3} - x$ x $1,5 \cdot 10^{-1} + x$

$$10^{-7,8} = \frac{x(1,5 \cdot 10^{-1} + x)}{(5 \cdot 10^{-3} - x)} \text{ với } x \ll 5 \cdot 10^{-3}:$$

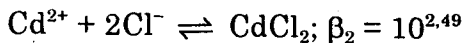
$$\Rightarrow x = 5,3 \cdot 10^{-10}$$

Vậy $[Pb^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} - x = 5 \cdot 10^{-3} M$.

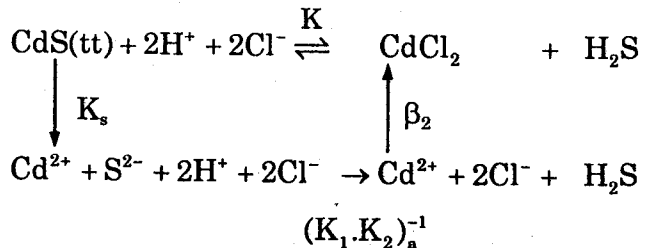
Điều kiện hoà tan kết tủa chất điện ly ít tan

Quá trình hoà tan này ngược với quá trình tạo kết tủa. Muốn quá trình hoà tan xảy ra, cần làm giảm tích số ion của chất điện ly ít tan xuống đại lượng nhỏ hơn tích số tan của nó.

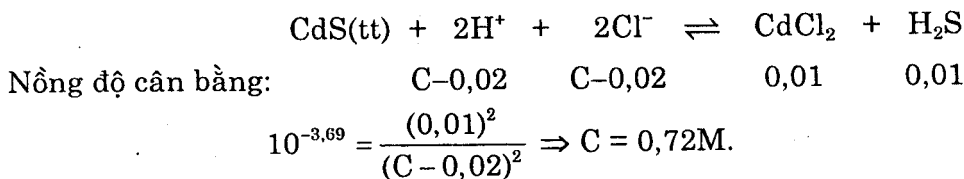
Ví dụ, cần nồng độ HCl tối thiểu là bao nhiêu để hoà tan hoàn toàn 0,010mol CdS. Cho biết $K_s(CdS) = 10^{-26,1}$; $(K_1 \cdot K_2)_a$ của H_2S là $10^{-19,92}$ và:



Phản ứng hoà tan:



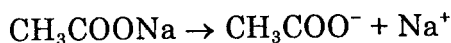
$$K = K_s (K_1 \cdot K_2)_a^{-1} \cdot \beta_2 = 10^{-3,69}$$



Sự thủy phân của muối

Đa số muối khi hoà tan trong nước xảy ra phản ứng trao đổi ion của muối với nước làm pH của nước biến đổi. Phản ứng như thế là phản ứng thủy phân.

Ví dụ, khi hoà tan CH_3COONa trong nước, trước tiên xảy ra sự điện ly của muối:

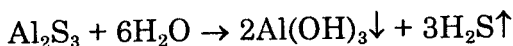


Ion CH_3COO^- phản ứng trao đổi ion với H_2O :



Đây là phản ứng thủy phân của ion CH_3COO^- . Phản ứng này giải phóng OH^- , nên dung dịch có $\text{pH} > 7,0$.

Nói chung phản ứng thủy phân là thuận nghịch, trừ trường hợp sản phẩm phản ứng tách ra khỏi môi trường phản ứng, chẳng hạn sự thủy phân của Al_2S_3 :



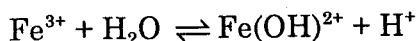
Theo thuyết axit-bazơ của Brønsted - Lowry, thì ion CH_3COO^- là bazơ liên hợp của CH_3COOH , nên phản ứng (1) là phản ứng axit-bazơ.

Như vậy khái niệm thủy phân không còn ý nghĩa khi sử dụng thuyết axit-bazơ của Brønsted - Lowry. Tuy nhiên theo truyền thống, khái niệm này vẫn được dùng.

Ba loại muối bị thủy phân là:

- Muối trung hoà chứa cation của bazơ mạnh và anion của axit yếu, ví dụ, CH_3COONa , Na_2CO_3 , K_2S . Khi tan trong nước, các anion của loại muối này bị thủy phân giải phóng ra các anion OH^- và dung dịch có $\text{pH} > 7,0$.

- Muối trung hoà chứa cation của bazơ yếu và anion của axit mạnh, chẳng hạn NH_4Cl , $\text{Fe(NO}_3)_3$. Dung dịch các muối này có $\text{pH} < 7,0$, vì các cation bị thủy phân, giải phóng các ion H^+ . Ví dụ:



- Muối trung hoà chứa cation của bazơ yếu và anion của axit yếu, như $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4NO_2 . Khi tan trong nước, cả cation và anion đều bị thủy phân. Giá trị pH của loại muối này phụ thuộc vào độ thủy phân của cation và của anion. Cách tính pH của loại muối này đã xét ở phần pH của dung dịch muối lưỡng tính.

- Muối axit, như NaHCO_3 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 chứa các gốc HCO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- là lưỡng tính. Giá trị pH của các dung dịch muối này phụ thuộc vào bản chất của gốc axit (xem phần tính pH của dung dịch muối lưỡng tính).

Hoạt độ và hệ số hoạt độ

Trong dung dịch các chất điện ly, nếu các ion ở gần nhau (dung dịch không đủ loãng), giữa chúng có tương tác tĩnh điện, cản trở sự chuyển động tự do giữa các ion. Nồng độ ion càng lớn, sự cản trở này càng lớn.

Để đánh giá trạng thái này của các ion trong dung dịch, người ta dùng đại lượng gọi là hoạt độ. Hoạt độ được hiểu là nồng độ hoạt động. Hoạt độ của cấu tử i thường được ký hiệu là (i) :

$$(i) = f_i[i]$$

$[i]$ – nồng độ mol.L^{-1} của cấu tử i ;

f_i – hệ số hoạt độ của cấu tử i .

Hệ số hoạt độ f_i phản ánh tương tác tĩnh điện giữa các ion, nên nó phụ thuộc vào sự có mặt của tất cả ion có mặt trong dung dịch. Giá trị $f_i < 1$, chỉ trong dung dịch rất loãng f_i mới bằng 1, khi đó hoạt độ bằng nồng độ.

Trong tính toán, dùng hoạt độ mới cho kết quả tương đối chính xác. Tuy nhiên, trong thực tế do không biết chính xác hệ số hoạt độ hoặc do yêu cầu của việc tính toán chỉ là gần đúng hoặc chỉ là định hướng để giải thích hiện tượng, người ta chấp nhận dùng nồng độ.

Người ta thường tính f_i thông qua lực ion I :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i [i] Z_i^2$$

$[i]$ – nồng độ mol.L^{-1} của ion i có mặt trong dung dịch với số đơn vị điện tích ion (cũng gọi là điện tích ion) Z_i .

Trong dung dịch loãng ($I \leq 1,0 \cdot 10^{-3}$), có thể tính f_i theo công thức của Debye – Hückel:

$$\lg f_i = -AZ_i^2 \sqrt{I}$$

A – hằng số, phụ thuộc bản chất dung môi và nhiệt độ. Trong dung dịch nước ở 25°C, hằng số A = 0,5115.

Nếu lực ion cao hơn, có thể dùng công thức Davies:

$$\lg f_i = -AZ_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,20I \right)$$

Ví dụ, tính hoạt độ của ion H⁺ trong dung dịch HCl 1,00.10⁻³M.

$$I = \frac{1}{2} (1,00.10^{-3} \times 1^2 + 1,00.10^{-3} \times 1^2) = 1,00.10^{-3}$$

$$\lg f_{H^+} = -0,5115 \times 1^2 \sqrt{1,00.10^{-3}} = -0,0162$$

$$f_{H^+} = 0,963$$

$$(H^+) = f_{H^+} [H^+] = 0,963 \times 1,00.10^{-3} = 9,63.10^{-4} \text{ M.}$$

BÀI TẬP

10.1. Dung dịch glucozơ, dung dịch NaCl, dung dịch MgCl₂ có cùng nồng độ molan. Độ điện ly của NaCl và MgCl₂ bằng nhau. Hãy so sánh độ giảm áp suất hơi, độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc giữa ba dung dịch này.

Giải:

$$i = \frac{\text{số cấu tử trong dung dịch}}{\text{số phân tử hòa tan}}$$

Glucozơ là chất không điện ly: $i = 1$.

NaCl và MgCl₂ có độ điện ly bằng nhau, nhưng một phân tử MgCl₂ điện ly ra nhiều ion hơn so với một phân tử NaCl, nên:

$$i(\text{MgCl}_2) > i(\text{NaCl})$$

Vậy các giá trị ΔP , Δt_s và Δt_d giảm theo thứ tự sau:

Dung dịch MgCl₂ > Dung dịch NaCl > Dung dịch glucozơ.

10.2. Dung dịch chứa 2,21g CaCl₂ trong 100,0g nước ở 293K có áp suất hơi bão hoà là 2319,8Pa. Áp suất hơi bão hoà của nước nguyên chất ở nhiệt độ này là 2338,5Pa. Tính độ điện ly biểu kiến của CaCl₂ trong dung dịch này. $M_{\text{CaCl}_2} = 111,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

Giải:

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

$$n_2 = \frac{2,21}{111,0}; n_1 = \frac{100,0}{18,0}$$

$$\Delta P' = 2338,5 - 2319,8 = 18,7 \text{ Pa}$$

$$\Rightarrow i = 2,24$$

$$\alpha = \frac{i-1}{q-1} = \frac{2,24-1}{3-1} = 0,620.$$

10.3. Xác định độ điện ly biểu kiến của HIO_3 trong dung dịch chứa 0,506g HIO_3 trong 22,48g $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Dung dịch này bắt đầu sôi ở 351,624K. Ancol etylic sôi ở 351,460K.

Hằng số $k_s(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1,19$; $M_{\text{HIO}_3} = 176,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

Giải:

$$\Delta t'_s = 351,624 - 351,460 = 0,164 \text{ K}$$

$$m_{\text{HIO}_3} = \frac{0,506 \times 1,00 \cdot 10^3}{22,48} = 22,51 \text{ g}$$

$$i = \frac{\Delta t'_s}{\Delta t_s} = \frac{0,164}{1,19 \times \frac{22,51}{176,0}} = 1,08$$

$$\alpha = \frac{1,08 - 1}{2 - 1} = 0,08.$$

10.4. Tính nhiệt độ bắt đầu đông đặc của dung dịch chứa 7,308g NaCl trong 0,250kg nước, biết rằng áp suất thẩm thấu của dung dịch này ở 291K là $2,1077 \cdot 10^6 \text{ Pa}$, khối lượng thể tích của dung dịch là $1,00 \text{ g.cm}^{-3}$, k_d của H_2O là 1,86; $M_{\text{NaCl}} = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

Giải:

$$P' = iP = i \frac{m}{M} \times \frac{RT}{V} \Rightarrow i = \frac{M}{m} \times \frac{P'V}{RT}$$

Khối lượng của dung dịch:

$$250 + 7,308 = 257 \text{ g}$$

$$V = 257 \text{ cm}^3 = 257 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$i = \frac{58,5}{7,038} \times \frac{2,1077 \cdot 10^6 \times 257 \cdot 10^{-6}}{8,314 \times 291} = 1,86$$

$$\Delta t' = i \Delta t = 1,86 \times 1,86 \frac{\text{m}}{58,5}$$

Với
$$m = \frac{7,308 \times 1,00}{0,250} = 29,2\text{g}$$

$$\Rightarrow \Delta t' = 1,73$$

$$t_d(\text{dd}) = 0,00 - 1,73 = -1,73^\circ\text{C}.$$

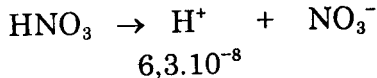
10.5. Tính pH của các dung dịch sau:

- a) $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol HCl trong $10,0 \text{ cm}^3$ dung dịch.
- b) HNO_3 $6,3 \cdot 10^{-8}$ M.
- c) $0,80$ g NaOH trong $1,0$ lít dung dịch.
- d) $2,8 \cdot 10^{-6}$ g NaOH trong $1,0$ lít dung dịch.

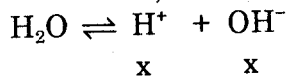
Giải:

a) $[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \times 1,0 \cdot 10^3}{10,0} = 0,10\text{M} \Rightarrow \text{pH} = 1,0.$

b) Nồng độ $6,3 \cdot 10^{-8}$ M quá nhỏ, cần phải tính cả H^+ do H_2O phân ly ra.



$$6,3 \cdot 10^{-8}$$



$$x \quad x$$

$$(6,3 \cdot 10^{-8} + x)x = 1,0 \cdot 10^{-14} \Rightarrow x = 7,35 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{H}^+] = 6,3 \cdot 10^{-8} + 7,35 \cdot 10^{-8} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ M.}$$

$$\text{pH} = 6,9$$

c) $\frac{0,80}{40,0} = 0,020\text{M} \Rightarrow \text{pOH} = 1,7 \Rightarrow \text{pH} = 12,3.$

d) $\frac{2,8 \cdot 10^{-6}}{40,0} = 7,0 \cdot 10^{-8}$ M. Vì nồng độ quá bé, nên phải kể đến OH^- do

nước phân ly ra. Gọi x là nồng độ OH^- do nước phân ly ra:

$$(7,0 \cdot 10^{-8} + x)(x) = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$\Rightarrow x = 10,1 \cdot 10^{-8}$$

$$[\text{OH}^-] = 7,0 \cdot 10^{-8} + 10,1 \cdot 10^{-8} = 17,1 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 6,8 \Rightarrow \text{pH} = 7,2.$$

10.6. Tính pH của các dung dịch sau:

- a) CH_3COOH $0,10\text{M}$; $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$
- b) CH_3COOH $1,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$
- c) CH_3COONa $1,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$

d) NH_3 $1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$; $K_b = 1,80 \cdot 10^{-5}$

e) H_2SO_4 $1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$. Hằng số K_a bậc thứ hai là $1,0 \cdot 10^{-2}$.

g) NH_4NO_2 $0,10\text{M}$; $K_a(\text{HNO}_2) = 5,13 \cdot 10^{-4}$.

Giải:



Nồng độ cân bằng: $0,10 - x$ x x

$K_a \cdot C_a = 1,75 \cdot 10^{-5} \times 10^{-1} = 1,75 \cdot 10^{-6} > 10^{-13}$ và $\frac{C_a}{K_a} = \frac{10^{-1}}{1,75 \cdot 10^{-5}} > 100$, nên:

$x = [\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$

$[\text{H}^+] = 1,32 \cdot 10^{-3}\text{M} \Rightarrow \text{pH} = 2,9$.

b) $K_a \cdot C_a > 10^{-13}$, nhưng $\frac{C_a}{K_a} = \frac{10^{-4}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,7 < 100$, nên

$1,75 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{10^{-4} - x} \Rightarrow x = [\text{H}^+] = 3,40 \cdot 10^{-5}\text{M}$

$\text{pH} = 4,5$.



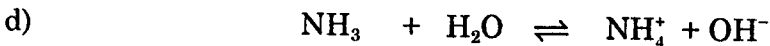
Nồng độ cân bằng: $10^{-2} - x$ x x

Đủ điều kiện áp dụng: $x = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$

$K_b = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-10}$

$[\text{OH}^-] = 2,39 \cdot 10^{-6} \Rightarrow \text{pOH} = 5,6$

$\text{pH} = 8,4$.

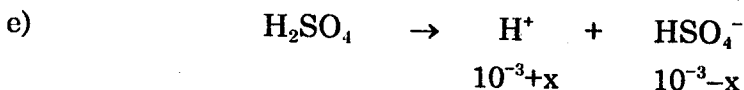


Nồng độ cân bằng: $10^{-3} - x$ x x

$K_b \cdot C_b > 10^{-13}$ và $0,10 < \frac{C_b}{K_b} < 100$, nên bỏ qua nồng độ OH^- do H_2O

phân ly ra: $1,80 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{10^{-3} - x} \Rightarrow x = [\text{OH}^-] = 1,25 \cdot 10^{-4}\text{M}$

$\text{pOH} = 3,9 \Rightarrow \text{pH} = 10,1$



$$\begin{array}{rcccl} \text{HSO}_4^- & \rightleftharpoons & \text{H}^+ & + & \text{SO}_4^{2-} \\ 10^{-3}-x & & 10^{-3}+x & & x \\ 1,0 \cdot 10^{-2} = \frac{(10^{-3} + x)x}{10^{-3} - x} & \Rightarrow & x = 8,44 \cdot 10^{-4} & & \\ [\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-3} + 0,844 \cdot 10^{-3} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{M} & & & & \\ \text{pH} = 2,7. & & & & \end{array}$$

$$\text{g) } \text{NH}_4\text{NO}_2 \text{ 0,10M; } K_{a_1} = 5,13 \cdot 10^{-4}; K_{a_2} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,80 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Vì các hằng số K_{a_1} và K_{a_2} rất bé nên có thể áp dụng biểu thức (10.10). Nhưng $K_{a_2} C = 5,6 \cdot 10^{-10} \times 10^{-1} \gg K_w$ và $C \gg K_{a_1}$ nên theo (10.11):

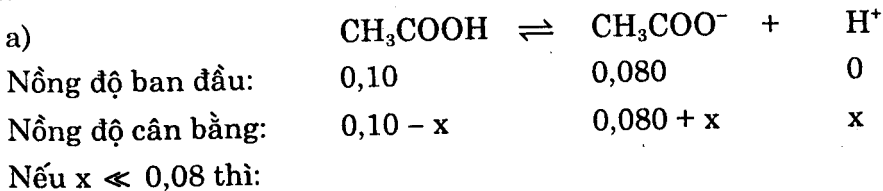
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}) = 6,3.$$

10.7. Tính pH của:

a) dung dịch chứa đồng thời CH_3COOH 0,10M và CH_3COONa 0,080M.

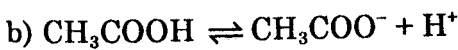
b) dung dịch chứa CH_3COOH $C_1 = 0,010\text{M}$ và $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ $C_2 = 0,020\text{M}$
 $\text{p}K_{a_1}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$ và $\text{p}K_{a_2}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}) = 10^{-4,8}$

Giải:



$$K_{a_1} = \frac{0,080x}{0,10} \Rightarrow x = K_{a_1} \frac{0,10}{0,080} \ll 0,080$$

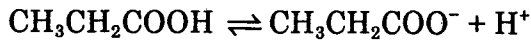
Vậy $\text{pH} = \text{p}K_{a_1} + \lg \frac{0,080}{0,10} = 4,7.$



$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_{a_1} [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{a_1} C_1}{[\text{H}^+]}$$

Do hằng số K_{a_1} rất nhỏ, nên có thể coi $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ bằng nồng độ ban đầu C_1 .

Tương tự như vậy:



$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-] = \frac{K_{a_2} [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{a_2} C_2}{[\text{H}^+]}$$

Dung dịch khá axit, nên có thể bỏ qua nồng độ H^+ do nước phân ly ra:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a_1} C_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a_2} C_2}{[\text{H}^+]}$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1} C_1 + K_{a_2} C_2} = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

$$\text{pH} = 3,2.$$

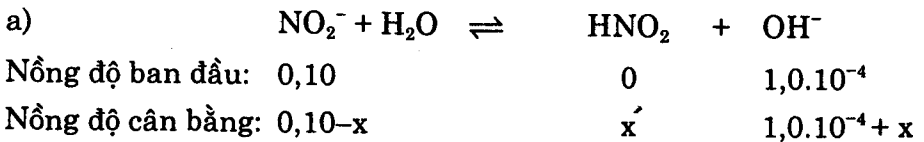
10.8. Tính pH của:

a) dung dịch chứa đồng thời $\text{NaOH } 1,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$ và $\text{NaNO}_2 0,10 \text{M}$.

b) dung dịch chứa $\text{NH}_3 C_1 = 0,100 \text{M}$ và $\text{CH}_3\text{COONa } C_2 = 0,100 \text{M}$.

$K_a(\text{HNO}_2) = 5,13 \cdot 10^{-4}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1,80 \cdot 10^{-5}$; $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Giải:



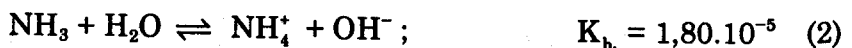
$$K_b(\text{NO}_2^-) = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{5,13 \cdot 10^{-4}} = 1,95 \cdot 10^{-11}$$

$$1,95 \cdot 10^{-11} = \frac{x(10^{-4} + x)}{0,10 - x} \quad \text{Với } x \ll 10^{-4}:$$

$$x = \frac{1,95 \cdot 10^{-11} \times 0,10}{10^{-4}} = 1,95 \cdot 10^{-8} \ll 10^{-4}$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 1,0 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 10,0.$$



$$[\text{H}^+] = \Sigma[\text{H}^+]_{\text{cho}} - \Sigma[\text{H}^+]_{\text{nhận}}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] - [\text{NH}_4^+] - [\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (4)$$

$$K_{a_1}(\text{NH}_4^+) = K_w \times K_b^{-1}(\text{NH}_3) = 5,56 \cdot 10^{-10} \Rightarrow [\text{NH}_4^+] = K_{a_1}^{-1} [\text{NH}_3] [\text{H}^+] \quad (5)$$

$$K_{a_2}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = K_{a_2}^{-1} [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+] \quad (6)$$

Đặt (5) và (6) trong (4):

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - K_{a_1}^{-1} [\text{NH}_3] [\text{H}^+] - K_{a_2}^{-1} [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{1 + K_{a_1}^{-1} [\text{NH}_3] + K_{a_2}^{-1} [\text{CH}_3\text{COO}^-]}}$$

Vì $K_b(\text{NH}_3)$ và $K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ rất nhỏ nên có thể coi $[\text{NH}_3] = C_1$ và $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_2$:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{1 + K_{a_1}^{-1} C_1 + K_{a_2}^{-1} C_2}} \quad (7)$$

Ngoài ra $K_{b_1} \cdot C_1 \gg K_{b_2} \cdot C_2 \gg K_w$, nên cân bằng chủ yếu trong dung dịch là (2). Từ (2) tính được:

$$[\text{OH}^-] = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{M} \Rightarrow [\text{H}^+] = 7,52 \cdot 10^{-12} \Rightarrow \text{pH} = 11,1.$$

Kiểm tra theo công thức (7), ta có:

$$[\text{H}^+] = 7,46 \cdot 10^{-12} \text{M} \Rightarrow \text{pH} = 11,1.$$

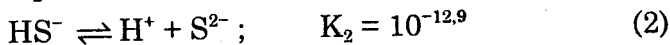
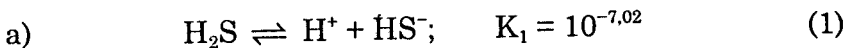
Kết quả gần đúng chấp nhận được.

10.9. Tính pH và nồng độ các ion trong:

a) dung dịch H_2S 0,010M; $K_{a_1} = K_1 = 10^{-7,02}$; $K_{a_2} = K_2 = 10^{-12,9}$

b) dung dịch Na_2S 0,10M.

Giải:



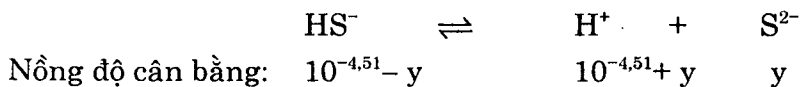
Vì $K_1 \gg K_2 = K_w$ nên cân bằng (1) là chủ yếu:



Nồng độ cân bằng: $0,01 - x \quad x \quad x$

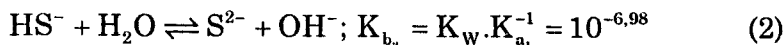
$$10^{-7,02} = \frac{x^2}{0,01 - x} \Rightarrow x = [\text{H}^+] = [\text{HS}^-] = 10^{-4,51}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 4,5.$$

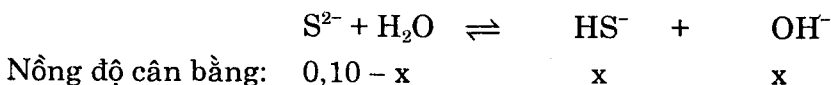


$$10^{-12,9} = \frac{y(10^{-4,51} + y)}{10^{-4,51} - y} \quad \text{Với } y \ll 10^{-4,51}.$$

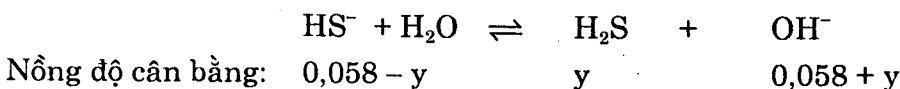
$$y = 10^{-12,9} \Rightarrow [\text{S}^{2-}] = 10^{-12,9} \text{M}.$$



Vì $K_{b_1} \gg K_{b_2} \gg K_W$, nên cân bằng (1) là chủ yếu:



$$10^{-1,1} = \frac{x^2}{0,10 - x} \Rightarrow x = [\text{OH}^-] = 0,058 \text{M} = [\text{HS}^-]$$



Với $y \ll 0,058 \Rightarrow y = K_{b_2} = 10^{-6,98} = [\text{H}_2\text{S}]$.

10.10. Tính độ điện ly α của dung dịch CH_3COOH $0,10\text{M}$, K_a của CH_3COOH là $1,75 \cdot 10^{-5}$. Hỏi ở nồng độ nào của CH_3COOH thì $\alpha' = \frac{\alpha}{2}$?

Giải:

Vì dung dịch này khá axit, nên có thể bỏ qua nồng độ H^+ do H_2O phân ly ra:

$$\bullet \quad K_a = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \Rightarrow 1,75 \cdot 10^{-5} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \times 0,10$$

$$\Rightarrow \alpha = 1,3 \cdot 10^{-2} \Rightarrow \alpha' = \frac{1,3 \cdot 10^{-2}}{2} = 0,65 \cdot 10^{-2}$$

$$\bullet \quad \frac{(1,3 \cdot 10^{-2})^2 \times 0,10}{1 - 1,3 \cdot 10^{-2}} = \frac{(0,0065)^2}{1 - 0,0065} \Rightarrow C' = 0,40 \text{M}.$$

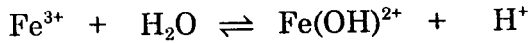
10.11. Một dung dịch FeCl_3 nồng độ $C \text{ mol.L}^{-1}$. Cation Fe^{3+} là axit:



Hỏi nồng độ C là bao nhiêu thì bắt đầu có kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$? Tính pH của dung dịch ở thời điểm này.

$$K_s \text{ của } \text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ là } 1,0 \cdot 10^{-38}.$$

Giải:



Nồng độ cân bằng: $C - x$ x x

$$K_a = \frac{x^2}{C - x} \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = C - x = x^2 K_a^{-1} \quad (1)$$

$$\text{Khi bắt đầu kết tủa } \text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ thì } [\text{Fe}^{3+}] = \frac{10^{-38}}{[\text{OH}^-]^3} \quad (2)$$

Mặt khác:

$$[\text{OH}^-]^3 = \left(\frac{10^{-14}}{x} \right)^3 = \frac{10^{-42}}{x^3} \quad (3)$$

$$\text{Thay (3) vào (2): } [\text{Fe}^{3+}] = 10^4 x^3 \quad (4)$$

$$\text{So sánh (1) và (4): } 10^4 x^3 = x^2 K_a^{-1} = x^2 10^{2,2}$$

$$\Rightarrow x = [\text{H}^+] = 10^{-1,8} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 1,8.$$

$$\text{Từ (4): } [\text{Fe}^{3+}] = 10^4 (10^{-1,8})^3 = 10^{-1,4} \text{ M}$$

$$\text{Từ (1): } C = [\text{Fe}^{3+}] + x = 10^{-1,4} + 10^{-1,8} = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

10.12. Trộn 4,0mL dung dịch HCl 0,20M với 6,0mL dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,010M. Hỏi có kết tủa PbCl_2 không?

$$K_s(\text{PbCl}_2) = 1,6 \cdot 10^{-5}; \quad K_a(\text{Pb}^{2+}) = 10^{-7,80}.$$

Giải:

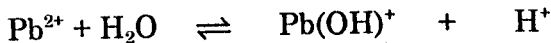
Nồng độ ban đầu Cl^- và Pb^{2+} sau khi trộn:

$$[\text{Cl}^-]_0 = 0,20 \frac{4}{10} = 0,080 \text{ M}; \quad [\text{Pb}^{2+}]_0 = 0,010 \frac{6}{10} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Pb}^{2+}]_0 [\text{Cl}^-]_0^2 = (8,0 \cdot 10^{-2}) (6,0 \cdot 10^{-3})^2 = 2,9 \cdot 10^{-6} < K_s$$

Vậy không tạo kết tủa PbCl_2 .

Vì K_a của Pb^{2+} rất nhỏ và trong môi trường axit (HCl), nên sự thủy phân của Pb^{2+} là không đáng kể. Thật vậy:



$$\text{Nồng độ ban đầu: } 6 \cdot 10^{-3} \quad 0 \quad 0,080$$

$$\text{Nồng độ cân bằng: } 6 \cdot 10^{-3} - x \quad x \quad 0,080 + x$$

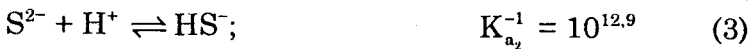
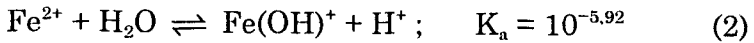
Với $x \ll 6 \cdot 10^{-3}$:

$$10^{-7,80} = \frac{0,080x}{6 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow x = 1,19 \cdot 10^{-9} \ll 6 \cdot 10^{-3}.$$

10.13. Tính độ tan của FeS ở pH = 5,0. Biết $K_s(\text{FeS}) = 10^{-17,2}$; K_{a_1} và K_{a_2} của H_2S lần lượt là $10^{-7,02}$ và $10^{-12,9}$; $K_a(\text{Fe}^{2+})$ như sau:



Giải:



Gọi độ tan mol.L⁻¹ của FeS là s, ta có:

$$s = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^+] \quad (5)$$

Từ (2): $[\text{Fe}(\text{OH})^+] = K_a[\text{Fe}^{2+}][\text{H}^+]^{-1} \quad (6)$

Đặt (6) trong (5):

$$s = [\text{Fe}^{2+}](1 + K_a[\text{H}^+]^{-1}) \quad (7)$$

Mặt khác tính s theo S^{2-} :

$$s = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] \quad (8)$$

Từ (3): $[\text{HS}^-] = K_{a_2}^{-1}[\text{S}^{2-}][\text{H}^+] \quad (9)$

Từ (4): $[\text{H}_2\text{S}] = K_{a_1}^{-1}[\text{HS}^-][\text{H}^+] \quad (10)$

Đặt (9) và (10) trong (8):

$$s = [\text{S}^{2-}] \left(1 + K_{a_2}^{-1}[\text{H}^+] + (K_{a_1} \cdot K_{a_2})^{-1}[\text{H}^+]^2 \right) \quad (11)$$

Từ (7) rút ra:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{s}{1 + K_a[\text{H}^+]^{-1}} \quad (13)$$

Từ (11) rút ra:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{s}{1 + K_{a_2}^{-1}[\text{H}^+] + (K_{a_1} \cdot K_{a_2})^{-1}[\text{H}^+]^2} \quad (14)$$

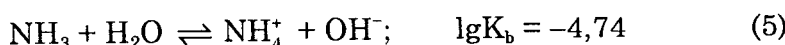
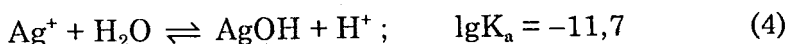
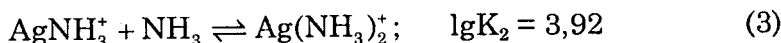
Từ (13) và (14):

$$K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = \frac{s^2}{(1 + K_a[\text{H}^+]^{-1})(1 + K_{a_2}^{-1}[\text{H}^+] + (K_{a_1} \cdot K_{a_2})^{-1}[\text{H}^+]^2)}$$

$$\Rightarrow s = \sqrt{K_s(1 + K_a[H^+]^{-1})(1 + K_{a_2}^{-1}[H^+] + (K_{a_1} \cdot K_{a_2})^{-1}[H^+]^2)}$$

$$s = \sqrt{10^{-17,2}(1,12)(10^{7,90} + 10^{9,92})} = 2,44 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

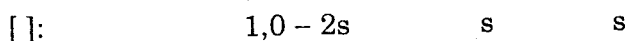
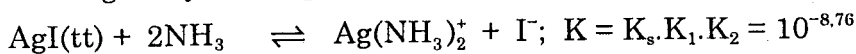
10.14. Tính độ tan s mol.L⁻¹ của AgI trong dung dịch NH₃ 1,0M, biết rằng xảy ra các quá trình sau:



Giải:

Giá trị K_s của AgI rất bé, nồng độ NH₃ khá lớn, nên có thể coi Ag⁺ sẽ chuyển thành ion Ag(NH₃)₂⁺. Các giá trị K_a và K_b đều nhỏ nên có thể bỏ qua các cân bằng (4) và (5).

Vậy, phản ứng chủ yếu trong dung dịch là:



$$10^{-8,76} = \frac{s^2}{(1 - 2s)^2} \Rightarrow s = 4,17 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

Bài tập tự giải

10.15. Dung dịch saccarozơ và dung dịch Na₂SO₄ chứa cùng số mol chất hoà tan trong một lượng nước bằng nhau. Hãy so sánh áp suất hơi, nhiệt độ bắt đầu sôi và nhiệt độ bắt đầu đông đặc giữa hai dung dịch này.

$$\text{Đ.S. } P_1 > P_2; \quad t_s(1) < t_s(2); \quad t_d(1) > t_d(2).$$

Ký hiệu 1 là dung dịch đường, 2 là dung dịch Na₂SO₄.

10.16. Có hai dung dịch chứa cùng một lượng nước. Dung dịch thứ nhất có 0,50mol saccarozơ, và dung dịch thứ hai có 0,20mol CaCl₂ hoà tan. Hai dung dịch này bắt đầu đông đặc ở cùng một nhiệt độ. Xác định độ điện ly biểu kiến của CaCl₂ trong dung dịch nghiên cứu.

$$\text{Đ.S. } 75\%.$$

10.17. Ở 50°C áp suất hơi bão hoà của nước nguyên chất bằng $92,51 \text{ mmHg}$. Tính áp suất hơi bão hoà của dung dịch chứa $1,0 \text{ mol NaCl}$ hoà tan trong $1,0 \text{ kg}$ nước, biết rằng độ điện ly biểu kiến của NaCl trong dung dịch này là 70% .

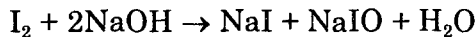
Đ.S. $89,68 \text{ mmHg}$.

10.18. Dung dịch $2,17\%$ CaCl_2 trong nước bắt đầu sôi ở $373,233\text{K}$. Tính hệ số Van't Hoff i và độ điện ly biểu kiến của CaCl_2 .

$$k_s(\text{H}_2\text{O}) = 0,52$$

Đ.S. $i = 2,24; \alpha = 0,620$

10.19. I_2 phản ứng vừa đủ với $0,0160\text{g}$ NaOH trong $1,0$ lít dung dịch:



- Tính pH của dung dịch sau khi các phản ứng trong dung dịch kết thúc.
- Tính áp suất thẩm thấu của dung dịch ở $20,0^{\circ}\text{C}$.
- Tính độ dâng cao của cột dung dịch (cm) do sự thẩm thấu.

$K_a(\text{HIO}) = 2,0 \cdot 10^{-11}$; Khối lượng thể tích của dung dịch $1,0 \text{ g.mL}^{-1}$.

$1 \text{ atm} = 10,33 \text{ m}$ cột nước.

Đ.S. a) $\text{pH} = 10,2$; b) $P = 0,023 \text{ atm}$; c) 24 cm .

10.20. Tính pH của các dung dịch sau:

a) HCl $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; HCl $4,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

b) NaOH $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; NaOH $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

c) NH_4Cl $0,10 \text{ M}$; NH_4Cl $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $K_a(\text{NH}_4^+) = 10^{-9,26}$

d) Hỗn hợp CH_3COOH $0,090 \text{ M}$ và HCl $0,0080 \text{ M}$; $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-4,76}$

e) Hỗn hợp NH_3 $0,070 \text{ M}$ và NH_4Cl $0,050 \text{ M}$.

g) NaHCO_3 $0,020 \text{ M}$; $K_{a_1} = 10^{-6,35}$; $K_{a_2} = 10^{-10,33}$

Đ.S. a) $3,0$; $6,4$;

b) $10,0$; $7,7$;

c) $5,1$; $6,6$;

d) $2,1$.

e) $9,4$;

g) $8,3$.

10.21. Tính pH của các dung dịch:

a) Hỗn hợp CH_3COOH $C_1 = 0,010 \text{ M}$ và NH_4Cl $C_2 = 0,100 \text{ M}$.

- b) Hỗn hợp KCN $C_1 = 0,100M$ và NH_3 $C_2 = 0,100M$.
 $K_{a_1} (CH_3COOH) = 1,75 \cdot 10^{-5}$; $K_{a_2} (NH_4^+) = 5,56 \cdot 10^{-10}$;
 $K_{a_1} (HCN) = 4,47 \cdot 10^{-10}$.

c) Na_2SO_4 $0,010M$; $K_b(SO_4^{2-}) = 10^{-12,01}$.

d) H_2SO_3 $0,10M$ ($K_1 = 10^{-1,76}$; $K_2 = 10^{-7,21}$) và tính $[HSO_3^-]$, $[SO_3^{2-}]$.

e) $NaHS$ $1,0 \cdot 10^{-2}M$ ($K_1 = 10^{-7,02}$; $K_2 = 10^{-12,9}$).

Đ.S. a) 3,4

b) 11,3

c) 7,1

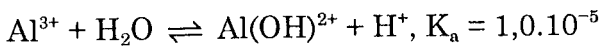
d) $pH = 1,5$; $[HSO_3^-] = 0,034M$; $[SO_3^{2-}] = 6,17 \cdot 10^{-8}M$.

e) 9,5.

10.22. Trong dung dịch CH_3COOH $0,100M$, độ điện ly $\alpha = 1,32\%$. Hỏi ở nồng độ nào của CH_3COOH độ điện ly $\alpha = 90,0\%$?

Đ.S. $2,15 \cdot 10^{-6}M$

10.23. Ion Al^{3+} aq là một axit yếu:



a) Tính pH của dung dịch $AlCl_3$ $\frac{1}{30}M$.

b) Nồng độ ban đầu của Al^{3+} phải là bao nhiêu thì bắt đầu xuất hiện kết tủa $Al(OH)_3$? Tính pH ở nồng độ này của Al^{3+} .

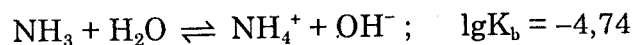
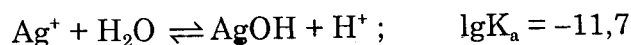
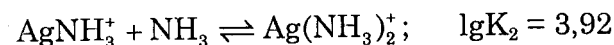
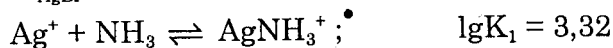
K_s của $Al(OH)_3$ là $10^{-32,5}$

Đ.S. a) $pH = 3,2$

b) $[Al^{3+}]_0 = 1,32 \cdot 10^{-4}M$; $pH = 4,5$.

10.24. $0,331g$ $AgBr$ tan hết được trong $1,0$ lít dung dịch NH_3 $1,0M$. Tính tích số tan của $AgBr$. Cho biết:

$$M_{AgBr} = 188,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Đ.S. $K_s = 1,80 \cdot 10^{-13}$.

10.25. Tính nồng độ nhỏ nhất của NH_4Cl cần để ngăn $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kết tủa trong 1,0 lít dung dịch chứa 0,010mol NH_3 và $1,0 \cdot 10^{-3}$ MgCl_2 . Hằng số phân ly bazơ của NH_3 là $1,80 \cdot 10^{-5}$ và tích số tan của $\text{Mg}(\text{OH})_2$ là $1,26 \cdot 10^{-11}$.

Đ.S. $1,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$

10.26. Chứng minh rằng dung dịch loãng chứa hỗn hợp cùng số mol của NH_4Cl và NH_3 là dung dịch đệm, pH của nó không biến đổi khi pha loãng. Giá trị pH của dung dịch này là 9,25. Tính hằng số phân ly bazơ của NH_3 .

Đ.S. $\text{pH} = 14 + \lg K_b$; $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$,

10.27. Tính pH của dung dịch đệm:

a) NH_3 0,10M và NH_4Cl 0,10M; $K_b(\text{NH}_3) = 1,80 \cdot 10^{-5}$.

b) Khi thêm vào dung dịch đệm ở trên $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol HCl trong 1,0 lít.

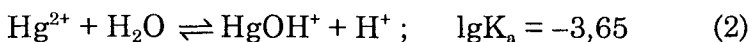
c) Khi thêm vào dung dịch đệm $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol NaOH trong 1,0 lít.

Đ.S. a) 9,26

b) 9,25

c) 9,26

10.28. Tính độ tan mol.L^{-1} của HgS trong nước:



Đ.S. $s = 7,6 \cdot 10^{-22}$ M.

10.29. Một dung dịch chứa AgNO_3 $1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ và $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,10M. Hỏi có thể tách hoàn toàn ion Ag^+ ra khỏi dung dịch bằng dung dịch HCl không? Thừa nhận rằng, sự tách hoàn toàn khi $[\text{Ag}^+]$ còn lại trong dung dịch không quá 10^{-6}mol.L^{-1} .

$K_s(\text{AgCl}) = 10^{-10,0}$; $K_s(\text{PbCl}_2) = 10^{-4,8}$.

Đ.S. Tách được.

10.30. Ở nồng độ nào của HCl có thể tách hoàn toàn 0,010mol CdS khỏi CuS.

$$K_s(\text{CdS}) = 10^{-26,1}; K_s(\text{CuS}) = 10^{-35,2}; K_1(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-7,02}; K_2(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-12,9}$$

và $\text{Cd}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_2; \beta_2 = 10^{2,49}$

Đ.S. $C_{\text{HCl}} = 0,73\text{M}$ hoà tan hoàn toàn 0,010mol CdS, nhưng $C_{\text{HCl}} = 2,0\text{M}$ chỉ hoà tan $4,5 \cdot 10^{-6} \text{mol.L}^{-1}$ CuS. Vậy C_{HCl} từ 1,0 – 2,0mol.L⁻¹ có thể tách hoàn toàn 0,010mol CdS khỏi CuS.

10.31. Tính tích số tan của AgCl ở 25°C dựa vào các số liệu (kJ.mol⁻¹) sau ở cùng nhiệt độ:

$$\Delta G_f^\circ(\text{AgCl, tt}) = -109,8; \Delta G_f^\circ(\text{Ag}^+ \text{.aq}) = 77,1; \Delta G_f^\circ(\text{Cl}^- \text{.aq}) = -131,3.$$

Đ.S. $1,79 \cdot 10^{-10}$

10.32. Tích số tan của AgCl ở 25°C và 50°C lần lượt là $1,70 \cdot 10^{-10}$ và $1,29 \cdot 10^{-9}$.

a) Tính ΔG_{298}° của phản ứng sau trong dung dịch:



b) Tính ΔH° và ΔS° của phản ứng (a), coi ΔH° và ΔS° là hằng số đối với nhiệt độ.

c) Tính độ tan $s \text{ mol.L}^{-1}$ của AgCl trong dung dịch HCl 0,10M ở 25°C.

Đ.S. a) $-55,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

b) $\Delta H^\circ = -64,9 \text{ kJ.mol}^{-1}; \Delta S^\circ = -30,9 \text{ J.K}^{-1} \text{.mol}^{-1}$.

c) $s = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$.

10.33. a) Thiết lập phương trình $K_s = f(s, K_a, h)$ trong dung dịch bão hoà CaF₂, trong đó s là độ tan mol.L⁻¹ của CaF₂, K_a là hằng số phân ly axit của HF và h là nồng độ H⁺ trong dung dịch.

b) Độ hoà tan của CaF₂ là $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ở pH = 1,0 và $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ở pH = 6,0. Tính K_a của HF và K_s của CaF₂.

Đ.S. a) $K_s = \frac{4s^3 K_a^2}{(h + K_a)^2}$

b) $K_a = 5,7 \cdot 10^{-4}$ và $K_s = 3,2 \cdot 10^{-11}$.

10.34. a) Hãy thiết lập phương trình tính pH của dung dịch để bắt đầu kết tủa muối MS bằng dung dịch bão hoà H₂S (0,10M) chứa ion M²⁺ có nồng độ $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ và phương trình tính pH khi sự

kết tủa kết thúc, biết rằng sự kết tủa kết thúc được thừa nhận lúc $[M^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-4}$ M (sai số 1,0%). Các hằng số phân ly axit của H_2S lần lượt là $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$ và $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

b) Một dung dịch chứa Zn^{2+} và Cd^{2+} cùng nồng độ $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Hỏi phải duy trì pH trong khoảng nào để kết tủa hoàn toàn CdS (sai số 1,0%) mà không kết tủa ZnS?

Tích số tan của CdS là $10^{-27,8}$ và của ZnS là $10^{-21,6}$.

$$\text{Đ.S. a) } \text{pH} = \frac{1}{2} \lg K_s + 12$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \lg K_s + 13$$

$$\text{b) } -0,9 < \text{pH} < 1,2.$$

Chương 11

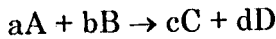
ĐỘNG HOÁ HỌC

TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Tốc độ phản ứng

Tốc độ phản ứng thường được đo bằng độ biến thiên nồng độ của một trong các chất phản ứng hoặc sản phẩm phản ứng trong một đơn vị thời gian.

Ví dụ, xét phản ứng trong hệ đồng thể:



Tốc độ trung bình của phản ứng được tính như sau:

$$v = -\frac{\Delta C_A}{a\Delta t} = -\frac{\Delta C_B}{b\Delta t} = +\frac{\Delta C_C}{c\Delta t} = +\frac{\Delta C_D}{d\Delta t}$$

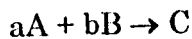
Tốc độ tức thời:

$$v = -\frac{dC_A}{adt} = -\frac{dC_B}{bdt} = +\frac{dC_C}{cdt} = +\frac{dC_D}{ddt} \quad (11.1)$$

Ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ phản ứng

Tốc độ phản ứng nói chung giảm, khi nồng độ các chất phản ứng giảm. Phản ứng tự xúc tác là trường hợp đặc biệt.

Giả thiết có phản ứng sau trong hệ đồng thể:



Tốc độ của đa số phản ứng thường được tính bằng phương trình:

$$v = k[A]^m[B]^n \quad (11.2)$$

[i] – nồng độ mol.L⁻¹ của cấu tử i;

k – hằng số tốc độ, k phụ thuộc bản chất phản ứng, nhiệt độ và sự có mặt chất xúc tác;

m và n – bậc riêng phần đối với cấu tử A và cấu tử B. Nói chung m thường khác a và n thường khác b; m và n có thể là số nguyên, số thập phân hoặc số không. Các giá trị m và n được xác định bằng thực nghiệm.

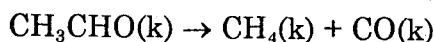
m+n – bậc phản ứng, m + n = 1: phản ứng bậc 1; m + n = 2: phản

ứng bậc 2. Hai loại phản ứng này hay gặp. Các phản ứng bậc không và bậc 3 ít gặp.

(11.2) thường gọi là *phương trình động học* của phản ứng hay *định luật động học*.

Bậc ban đầu, bậc hiện thời, phản ứng không có bậc

Có thể có trường hợp phương trình tính tốc độ phản ứng không đúng cho mọi thời điểm. Ví dụ, phản ứng nhiệt phân CH_3CHO :

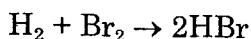


Ở thời điểm $t = 0$; $v_0 = k[\text{CH}_3\text{CHO}]_0^{3/2}$: bậc ban đầu là $\frac{3}{2}$.

Ở thời điểm $t \gg 0$: $v = k'[\text{CH}_3\text{CHO}]^2$: bậc hiện thời là 2.

Trong trường hợp này có thể có giai đoạn bậc hiện thời khác $\frac{3}{2}$ và 2.

Phản ứng ở pha khí sau:



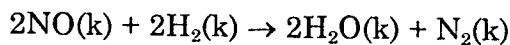
$v_0 = k[\text{H}_2]_0[\text{Br}_2]_0^{1/2}$: bậc ban đầu $\frac{3}{2}$.

Nhưng phản ứng này không có bậc theo thời gian:

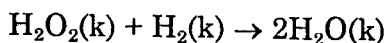
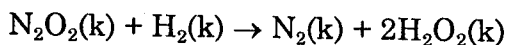
$$v = k \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Phân tử số – Cơ chế phản ứng

Nói chung các phản ứng hoá học thường trải qua một số quá trình trung gian trước khi tạo thành các sản phẩm. Ví dụ, phản ứng:



Các quá trình trung gian của phản ứng:



Mỗi quá trình trung gian được gọi là một *quá trình cơ bản*. Số phân tử phản ứng ở một quá trình cơ bản gọi là *phân tử số phản ứng*. Phân tử

số của quá trình cơ bản luôn luôn nhỏ và là số nguyên: thường là hai, đôi khi một, hiếm khi ba.

Phân tử số của mỗi quá trình cơ bản ở trên đều là hai.

Xác định cơ chế phản ứng chính là xác định các quá trình cơ bản cho phản ứng và cơ chế đó phải phù hợp với phương trình động học của phản ứng (xem bài tập 11.2)

Quy tắc Van't Hoff về ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng

Bằng thực nghiệm, Van't Hoff nhận thấy rằng, cứ tăng nhiệt độ thêm 10°C thì tốc độ phản ứng thường tăng khoảng từ 2 đến 4 lần.

Nếu tăng nhiệt độ từ T_1 đến T_2 thì:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (11.3)$$

γ – hệ số nhiệt độ của phản ứng, γ khoảng từ 2 đến 4.

11.3 chỉ gần đúng cho phản ứng đồng thể ở nhiệt độ không cao.

Phương trình Arrhenius

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (11.4)$$

k – hằng số tốc độ;

A – thừa số tần số, là hằng số đối với phản ứng đã chọn;

R – hằng số khí lý tưởng, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;

T – nhiệt độ K;

E_a – năng lượng hoạt hoá của phản ứng. E_a là hàng rào năng lượng mà phản ứng phải vượt qua để tạo ra sản phẩm, J.mol^{-1} .

Phương trình (11.4) có thể viết:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (11.5)$$

(11.5) có dạng $y = ax + b$ với $x = \frac{1}{T}$. Vậy có thể xác định $-\frac{E_a}{R}$ và A

nhờ đồ thị $\ln k - \frac{1}{T}$.

Nếu biết k ở hai nhiệt độ:

$$\begin{cases} \ln k_{T_2} = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A \\ \ln k_{T_1} = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \end{cases}$$

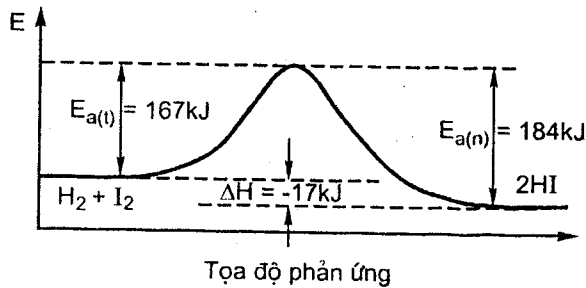
$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (11.6)$$

Năng lượng hoạt hoá và hiệu ứng nhiệt của phản ứng thuận nghịch

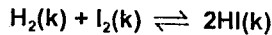
Ở hình 11.1, $E_{a(t)}$ là năng lượng hoạt hoá của phản ứng thuận, $E_{a(n)}$ là năng lượng hoạt hoá của phản ứng nghịch. Một cách gần đúng:

$$E_{a(t)} - E_{a(n)} = \Delta H_t$$

ΔH_t – entanpi của phản ứng thuận.



Hình 11.1. Giản đồ năng lượng của phản ứng ở 600 – 800K:



Chất xúc tác

Chất xúc tác là chất làm tăng tốc độ phản ứng, nhưng còn lại sau khi phản ứng kết thúc.

Trong đa số trường hợp, chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng là do làm giảm năng lượng hoạt hoá của phản ứng:

Khi có mặt chất xúc tác:

$$\ln k' = -\frac{E'_a}{RT} + \ln A$$

Khi vắng mặt chất xúc tác:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

$$\ln \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{RT}$$

(11.7)

Xúc tác đồng thể và dị thể

- Chất xúc tác ở cùng pha với các chất phản ứng là chất xúc tác đồng thể.
- Chất xúc tác thuộc về một pha khác với pha các chất phản ứng là chất xúc tác dị thể.

Vài đặc tính của chất xúc tác

- Tính chọn lọc. Một chất xúc tác làm xúc tác cho phản ứng này, nhưng không chắc làm xúc tác được cho phản ứng khác.
- Chất xúc tác không làm chuyển dịch cân bằng. Nếu phản ứng thuận nghịch chưa ở trạng thái cân bằng, chất xúc tác có tác dụng làm cho cân bằng đạt được nhanh chóng hơn.

Tốc độ phản ứng trong hệ dị thể

Ví dụ, cacbon hay ancol etylic cháy trong oxi là các phản ứng trong hệ dị thể.

Tốc độ của loại phản ứng này còn phụ thuộc vào độ lớn của bề mặt tiếp xúc giữa các chất phản ứng.

Phản ứng bậc một

Xét phản ứng:

$$\begin{aligned}A &\rightarrow B \\v &= -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \\ \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} &= -kt\end{aligned}\tag{11.8}$$

$[A]_0$ – nồng độ mol.L⁻¹ ban đầu của cấu tử A;

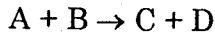
$[A]$ – nồng độ mol.L⁻¹ của A ở thời điểm tính tốc độ.

Khi $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ thì:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}\tag{11.9}$$

$t_{1/2}$ – thời gian nửa phản ứng (chu kỳ bán hủy, chu kỳ bán rã).

Phản ứng bậc hai



Bậc riêng phân của A và B đều bằng một. Nồng độ ban đầu của A và B bằng nhau:

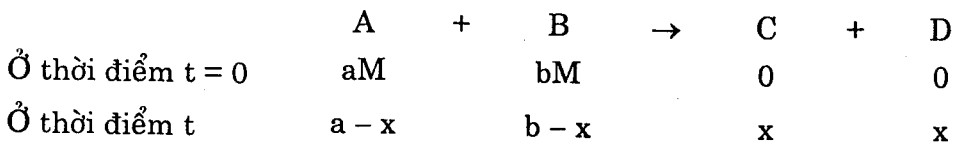
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (11.10)$$

Khi $[A] = \frac{[A]_0}{2}$:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (11.11)$$

Trường hợp nồng độ của A và B khác nhau:



$$v = \frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{b - a} \ln \frac{a(b - x)}{b(a - x)} = kt \quad (1.12)$$

Với $b > a$

BÀI TẬP

11.1. Bảng thực nghiệm người ta đã thu được những số liệu của phản ứng giữa NO và H₂ ở nhiệt độ 700°C như sau:

| Thí nghiệm | 2NO(k) + 2H ₂ (k) → 2H ₂ O(k) + N ₂ (k) | | |
|------------|--|---------|--|
| | [H ₂], M | [NO], M | Tốc độ ban đầu M.s ⁻¹ |
| 1 | 0,010 | 0,025 | v ₁ = 2,4.10 ⁻⁶ |
| 2 | 0,0050 | 0,025 | v ₂ = 1,2.10 ⁻⁶ |
| 3 | 0,010 | 0,0125 | v ₃ = 0,60.10 ⁻⁶ |

a) Xác định phương trình động học và bậc của phản ứng.

b) Xác định hằng số tốc độ phản ứng.

Giải:

$$a) \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{k[H_2]^m [NO]^n}{k[H_2]^m [NO]^n} = \frac{k(0,01)^m (0,025)^n}{k(0,005)^m (0,025)^n} = \frac{2,4 \cdot 10^{-6}}{1,2 \cdot 10^{-6}} = 2$$

$$\Rightarrow m = 1$$

$$\frac{v_1}{v_3} = \frac{k(0,01)(0,025)^n}{k(0,01)(0,0125)^n} = \frac{2,4 \cdot 10^{-6}}{0,60 \cdot 10^{-6}} = 4$$

$$\Rightarrow n = 2$$

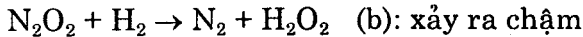
$$v = k[H_2][NO]^2$$

Bậc phản ứng $1 + 2 = 3$

$$b) \quad k_1 = \frac{2,4 \cdot 10^{-6}}{0,010(0,025)^2} = 0,38 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$

Tương tự: $k_2 = k_3 = 0,38 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$.

11.2. Chứng minh rằng phương trình động học của phản ứng ở bài tập 11.1 phù hợp với cơ chế sau:



Giải:

$$\text{Theo (b):} \quad v = k'[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2]. \quad (1)$$

$$\text{Theo (a):} \quad K_C = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \Rightarrow [\text{N}_2\text{O}_2] = K_C[\text{NO}]^2 \quad (2)$$

Thay (2) vào (1):

$$v = k'K_C[\text{NO}]^2[\text{H}_2] \text{ với } k'K_C = k$$



Ở 44°C : $k_1 = 2,19 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Ở 100°C : $k_2 = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

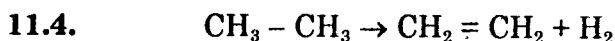
a) Tính hệ số nhiệt độ của phản ứng.

b) Tính năng lượng hoạt hoá của phản ứng.

Giải:

$$a) \quad \frac{1,32 \cdot 10^{-3}}{2,19 \cdot 10^{-7}} = \gamma^{\frac{100-44}{10}} = \gamma^{5,6} \Rightarrow \gamma = 4,73.$$

$$b) \quad \ln \frac{1,32 \cdot 10^{-3}}{2,19 \cdot 10^{-7}} = \frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{317} - \frac{1}{373} \right) \Rightarrow E_a = 153 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



Ở 507°C : $k_1 = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$. Ở 527°C tốc độ phản ứng tăng lên gấp đôi:

- Viết phương trình động học của phản ứng.
- Thiết lập phương trình Arrhenius cho phản ứng.
- Tính thời gian nửa phản ứng ở 527°C .

Giải:

a) Từ đơn vị của hằng số tốc độ, ta suy ra phản ứng là bậc một:

$$v = k [\text{CH}_3 - \text{CH}_3]$$

$$\text{b) } \ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \frac{v_2}{v_1} = \ln 2 = \frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{780} - \frac{1}{800} \right)$$

$$\Rightarrow E_a = 180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

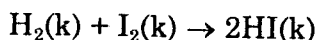
$$\ln k_1 = \frac{-E_a}{RT_1} + \ln A$$

$$\ln 2,3 \cdot 10^{-4} = -\frac{180 \cdot 10^3}{8,314 \times 780} + \ln A \Rightarrow \ln A = 19,3$$

$$\ln k = -\frac{21,6 \cdot 10^3}{T} + 19,3$$

$$\text{c) } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{4,6 \cdot 10^{-4}} = 1507 \text{ s}$$

11.5. Phản ứng sau ở 327°C :

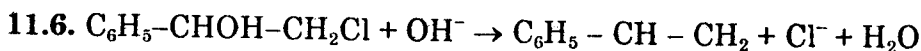


$E_a = 167 \text{ kJ}$. Khi có mặt chất xúc tác tốc độ phản ứng tăng lên $2,5 \cdot 10^9$ lần. Xác định năng lượng hoạt hoá của phản ứng khi có mặt chất xúc tác.

Giải:

$$\ln \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{RT} \Rightarrow \ln 2,5 \cdot 10^9 = \frac{(167 - E'_a)10^3}{8,314 \times 600}$$

$$\Rightarrow E'_a = 59 \text{ kJ}$$



(A)

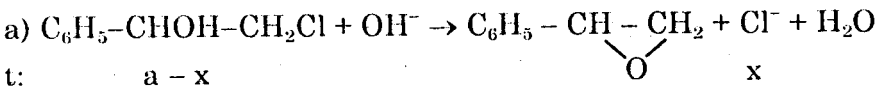
Phản ứng là bậc hai (bậc một đối với mỗi cấu tử).

- Giải thích tại sao trong môi trường đệm phản ứng là bậc một.
- Ở 18°C , trong môi trường đệm, nồng độ ban đầu của chất A là $6,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Sau từng thời gian đo được nồng độ Cl^- như sau:

| | | | | | |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|
| t(ph) | 180 | 360 | 480 | 1140 | 1260 |
| $10^3[\text{Cl}^-], \text{M}$ | 1,15 | 2,10 | 2,70 | 4,88 | 5,21 |

Chứng minh đây là phản ứng bậc một và tính hằng số tốc độ k.

Giải:



t: a - x

$$v = \frac{dx}{dt} = k'(a - x)[\text{OH}^-]$$

Trong môi trường đệm $[\text{OH}^-] = \text{const}$, nên:

$$v = k(a - x) \text{ với } k = k'[\text{OH}^-]$$

Vậy phản ứng trong môi trường đệm là bậc một.

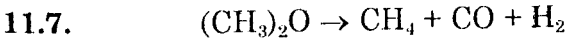
b)

| | | | | | |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t(ph) | 180 | 360 | 480 | 1140 | 1260 |
| $10^3(a-x), \text{M}$ | 5,71 | 4,76 | 4,16 | 1,98 | 1,65 |
| $\ln(a-x)$ | -5,17 | -5,35 | -5,48 | -6,22 | -6,41 |

Nếu phản ứng là bậc một thì:

$$\ln(a-x) = -kt + \ln a$$

sẽ là một đường thẳng. Đồ thị xác nhận giả thiết này. Từ đó xác định được $k = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ ph}^{-1}$.



Phản ứng là bậc một. Lúc đầu chỉ có $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ với áp suất trong bình là $P_0 = 300,0 \text{ mmHg}$. Sau 10,0 giây áp suất trong bình $P = 308,1 \text{ mmHg}$. Tính hằng số tốc độ k và thời gian nửa phản ứng.

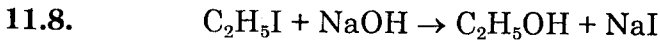
Giải

| | | | | | | | |
|------------------|---------------------------|---------------|---------------|---|-------------|---|--------------|
| | $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ | \rightarrow | CH_4 | + | CO | + | H_2 |
| Áp suất lúc đầu: | P_0 | | 0 | | 0 | | 0 |
| Áp suất sau 10s: | $P_0 - x$ | | x | | x | | x |

$$P = P_0 + 2x \Rightarrow x = \frac{P - P_0}{2} \Rightarrow P_0 - x = \frac{3P_0 - P}{2}$$

$$\ln \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]} = kt \Rightarrow \ln \frac{2P_0}{3P_0 - P} = kt \Rightarrow k = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{1,36 \cdot 10^{-3}} = 510 \text{ s}.$$



Nồng độ ban đầu của hai chất phản ứng bằng nhau. Để một nửa lượng ban đầu các chất phản ứng chuyển thành sản phẩm ở $32^\circ C$ cần 906 phút:

a) Tính thời gian để một nửa lượng ban đầu các chất phản ứng chuyển thành sản phẩm ở nhiệt độ $60^\circ C$, biết rằng hệ số nhiệt độ phản ứng là 2,83.

b) Tính năng lượng hoạt hoá của phản ứng.

c) Tính hằng số tốc độ k ở hai nhiệt độ trên, biết rằng phản ứng là bậc hai (bậc một đối với mỗi chất) và nồng độ ban đầu mỗi chất đều là $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$.

Giải:

a) $v = \frac{1}{t}$, nên:

$$\frac{1}{t_2} = \frac{1}{t_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = \frac{1}{906} \gamma^{2,8}$$

$$\Rightarrow t_2 = 49 \text{ ph.}$$

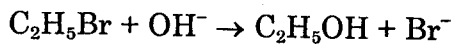
b) $\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{906}{49}$

$$\ln \frac{906}{49} = \frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{305} - \frac{1}{333} \right) \Rightarrow E_a = 88 \text{ kJ.}$$

c) $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \Rightarrow k_1 = \frac{1}{906 \times 0,050} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{ph}^{-1}$ (ở $32^\circ C$)

$$k_2 = \frac{1}{49 \times 0,050} = 4,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{ph}^{-1}$$
 (ở $60^\circ C$).

11.9. Nghiên cứu động học của phản ứng:

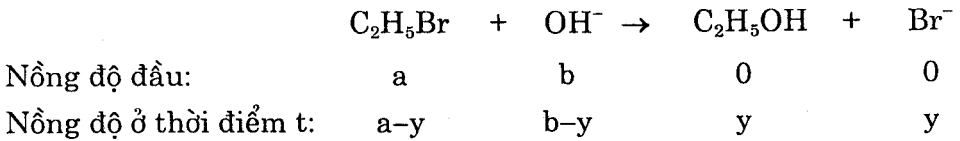


Nồng độ ban đầu của C_2H_5Br là $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, của KOH là $7,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Ở thời điểm t , lấy ra $10,0 \text{ cm}^3$ dung dịch và định lượng KOH chưa phản ứng. Thể tích dung dịch HCl $5,0 \cdot 10^{-2} M$ cần cho việc trung hoà hoàn toàn KOH theo thời gian là $x \text{ cm}^3$ như sau:

| | | | | |
|-----------------------|-------|-------|-------|------|
| t (h) | 0,50 | 1,00 | 2,00 | 4,00 |
| x (cm^3) | 12,84 | 11,98 | 10,78 | 9,48 |

Xác định bậc và hằng số tốc độ k của phản ứng.

Giải:



Giả thiết phản ứng bậc hai, thì phải tuân theo:

$$v = \frac{dy}{dt} = k(a-y)(b-y)$$

$$\Rightarrow kt = \frac{1}{b-a} \ln \frac{a(b-y)}{b(a-y)}. \text{ Phương trình có dạng:}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{a(b-y)}{b(a-y)} = f(t).$$

Nếu là đường thẳng thì giả thiết phản ứng bậc hai là đúng.

| | | | | |
|--------------|------|------|------|------|
| t (h) | 0,50 | 1,00 | 2,00 | 4,00 |
| $10^2 y$ (M) | 0,58 | 1,01 | 1,61 | 2,26 |

Đồ thị là đường thẳng và $k = 6,33 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$.

11.10. Chu kỳ bán rã của đồng vị phóng xạ ^{95}Zr là 60,0 ngày. Tính thời gian để 20,0% khối lượng Zr bị phân rã.

Giải:

$$k = \frac{\ln 2}{60,0} = 1,155 \cdot 10^{-2} \text{ ngày}^{-1}$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt \Rightarrow t = \frac{1}{1,155 \cdot 10^{-2}} \ln \frac{100}{80} = 19 \text{ ngày}.$$

11.11. $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OCN}$

Ở 61°C hằng số tốc độ của phản ứng thuận $k_t = 1,62 \cdot 10^{-5} \text{ ph}^{-1}$ và hằng số tốc độ của phản ứng nghịch $k_n = 1,57 \cdot 10^{-6} \text{ ph}^{-1}$.

Ở 71°C : $k_t = 6,35 \cdot 10^{-5} \text{ ph}^{-1}$ và $k_n = 4,45 \cdot 10^{-6} \text{ ph}^{-1}$.

a) Tính E_a của phản ứng thuận và phản ứng nghịch.

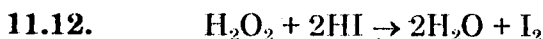
b) Tính ΔH của phản ứng thuận và phản ứng nghịch.

Giải:

$$\text{a) } \ln \frac{6,35 \cdot 10^{-5}}{1,62 \cdot 10^{-5}} = \frac{E_{a(t)}}{8,314} \left(\frac{1}{334} - \frac{1}{344} \right) \Rightarrow E_{a(t)} = 130,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln \frac{4,45 \cdot 10^{-6}}{1,57 \cdot 10^{-6}} = \frac{E_{a(n)}}{8,314} \left(\frac{1}{334} - \frac{1}{344} \right) \Rightarrow E_{a(n)} = 99,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{b) } \Delta H_t = E_{a(t)} - E_{a(n)} = 31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta H_n = -\Delta H_t = -31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



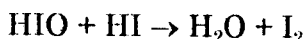
Để xác định bậc riêng phần và bậc của phản ứng người ta tiến hành các thí nghiệm sau:

Thí nghiệm 1: Trộn $10,0 \text{ cm}^3$ dung dịch HI $0,50\text{M}$ với $10,0\text{cm}^3$ dung dịch H_2O_2 $1,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $40,0\text{cm}^3$ H_2O và $50,0\text{cm}^3$ H_2SO_4 $1,0\text{M}$. Bậc phản ứng xác định được bằng 1.

Thí nghiệm 2: Trộn $20,0\text{cm}^3$ HI $0,50\text{M}$ với $10,0\text{cm}^3$ H_2O_2 $1,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $30,0\text{cm}^3$ H_2O và $50,0\text{cm}^3$ H_2SO_4 $1,0\text{M}$. Bậc phản ứng xác định được cũng bằng 1, nhưng tốc độ phản ứng gấp hai lần so với thí nghiệm 1.

a) Xác định bậc riêng phần và bậc chung của phản ứng.

b) Phản ứng di theo hai giai đoạn:



Chúng minh rằng, cơ chế hai giai đoạn này phù hợp với phương trình động học của phản ứng.

Giải

a)
$$v = k [\text{H}_2\text{O}_2]^m [\text{HI}]^n$$

Ở cả hai thí nghiệm $[\text{HI}] \gg [\text{H}_2\text{O}_2]$, nên $[\text{HI}]$ được coi là hằng số. Từ đó:

$$v = k' [\text{H}_2\text{O}_2]^m \text{ với } k' = k[\text{HI}]^n$$

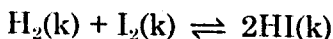
Vậy bậc bằng 1 xác định được là bậc của H_2O_2 ($m = 1$).

Ở thí nghiệm 2, nồng độ H_2O_2 giống ở thí nghiệm 1, nhưng nồng độ HI tăng gấp đôi, dẫn đến tốc độ phản ứng tăng gấp đôi. Vậy bậc đối với HI cũng bằng 1 ($n = 1$):

$$v = k [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{HI}]$$

b) Trong hai giai đoạn của phản ứng, giai đoạn đầu quyết định tốc độ phản ứng là phù hợp với phương trình động học của phản ứng.

11.13. Cho $a \text{ mol.L}^{-1}$ H_2 tác dụng với $a \text{ mol.L}^{-1}$ I_2 xảy ra phản ứng sau:



$$v_t = k_t [\text{H}_2]^m [\text{I}_2]^n$$

Hằng số tốc độ của phản ứng thuận $k_t = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{ph}^{-1}$.

Ở thời điểm t nồng độ HI là $0,040 \text{ mol.L}^{-1}$ và khi cân bằng là $0,060 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tốc độ ban đầu của phản ứng là $9,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{ph}^{-1}$.

- a) Xác định bậc riêng phần của H_2 và I_2 .
 b) Tính hằng số tốc độ của phản ứng nghịch k_n , biết rằng $v_n = k_n[\text{HI}]^2$.
 c) Tính tốc độ phản ứng ở thời điểm t .

Giải:

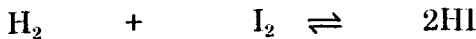
$$a) \frac{v}{k} = [\text{H}_2]^m [\text{I}_2]^n$$

$$\frac{v}{k} = \frac{\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{ph}^{-1}}{\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ph}^{-1}} = \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} = (\text{mol.L}^{-1})(\text{mol.L}^{-1})$$

$$\Rightarrow \frac{v}{k} = [\text{H}_2][\text{I}_2]$$

Bậc của H_2 và I_2 đều bằng 1.

$$b) a = \sqrt{\frac{9,0 \cdot 10^{-5}}{3,6 \cdot 10^{-2}}} = 0,050 \text{ M}$$



Nồng độ cân bằng: $0,05-x$ $0,05-x$ $2x = 0,060 \text{ M}$

$$K_c = \frac{(0,06)^2}{(0,02)^2} = 9,0$$

$$K_c = \frac{k_t}{k_n} \Rightarrow k_n = \frac{k_t}{K_c} = \frac{3,6 \cdot 10^{-2}}{9,0} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{ph}^{-1}$$

$$c) v = v_t - v_n = 3,6 \cdot 10^{-2} (0,030)^2 - 4,0 \cdot 10^{-3} (0,040)^2 = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{ph}^{-1}$$

Bài tập tự giải

11.14. $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

Trộn NO với O_2 theo các nồng độ khác nhau ở 25°C , người ta đã xác định được tốc độ ban đầu như sau:

| Thí nghiệm | $[\text{NO}]_0, \text{ M}$ | $[\text{O}_2]_0, \text{ M}$ | $v_0, \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|------------|----------------------------|-----------------------------|---|
| 1 | $1,16 \cdot 10^{-4}$ | $1,21 \cdot 10^{-4}$ | $1,15 \cdot 10^{-8}$ |
| 2 | $1,15 \cdot 10^{-4}$ | $2,41 \cdot 10^{-4}$ | $2,28 \cdot 10^{-8}$ |
| 3 | $1,18 \cdot 10^{-4}$ | $6,26 \cdot 10^{-5}$ | $6,24 \cdot 10^{-9}$ |
| 4 | $2,31 \cdot 10^{-4}$ | $2,42 \cdot 10^{-4}$ | $9,19 \cdot 10^{-8}$ |
| 5 | $5,75 \cdot 10^{-5}$ | $2,44 \cdot 10^{-5}$ | $5,78 \cdot 10^{-9}$ |

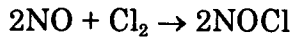
a) Xác định bậc riêng phần đối với NO và O₂.

b) Tính hằng số tốc độ k.

Đ.S. a) $v = k [\text{NO}]^2[\text{O}_2]$

b) $k = 7,13 \cdot 10^3 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

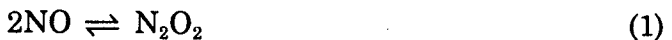
11.15.



Bằng thực nghiệm đã xác định được phương trình động học như sau:

$$v = k [\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$$

a) Chứng minh rằng cơ chế phản ứng như sau phù hợp với phương trình động học trên:



b) Phân tử số của mỗi quá trình cơ bản trên bằng bao nhiêu?

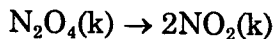
Đ.S. a) Quá trình (2) quyết định tốc độ phản ứng:

$$v = k [\text{NO}]^2[\text{Cl}_2] \text{ với } k = k'K_c$$

k' là hằng số tốc độ phản ứng (2), K_c là hằng số cân bằng của phản ứng (1).

b) Phân tử số của mỗi quá trình cơ bản (1) và (2) đều bằng hai.

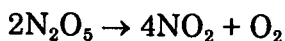
11.16.



Ở 1,0°C, hằng số tốc độ $k_1 = 4,5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$. Năng lượng hoạt hoá bằng 58,0 kJ.mol⁻¹. Hỏi ở nhiệt độ nào hằng số tốc độ $k_2 = 1,0 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ và hệ số nhiệt độ của phản ứng này bằng bao nhiêu?

Đ.S. 10°C và $\gamma = 2,4$.

11.17.



Hằng số tốc độ k ở một số nhiệt độ như sau:

| | | | | |
|--------------------------------------|------|------|------|------|
| t° (C) | 25,0 | 35,0 | 55,0 | 65,0 |
| 10 ⁵ k (s ⁻¹) | 1,72 | 6,65 | 75,0 | 240 |

Xác định năng lượng hoạt hoá bằng đồ thị. Rút ra hệ số nhiệt độ của phản ứng ở 30°C, đồng thời thời gian nửa phản ứng ở 30°C.

Đ.S. E_a = 103 kJ.mol⁻¹; t_{1/2} = 1,94.10⁴s; $\gamma = 3,71$

11.18. Phản ứng hoá học làm sữa chua có năng lượng hoạt hoá bằng 43,05 kJ.mol⁻¹. Hãy so sánh tốc độ của phản ứng này ở 30,0°C và 5,0°C.

Đ.S. 4,65 lần

11.19. Phản ứng phân huỷ H_2O_2 có $E_a = 75,312 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Khi có mặt chất xúc tác men trong vết thương, $E'_a = 8,368 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Hỏi ở $20,0^\circ\text{C}$, khi có mặt chất xúc tác men, tốc độ phản ứng tăng lên bao nhiêu lần so với khi vắng mặt nó?

Đ.S. $8,61\cdot 10^{11}$ lần

11.20. Phản ứng $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ là bậc một. Ở 45°C đồ thị $\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$ theo thời gian t có hệ số góc là $-6,18\cdot 10^{-4} \text{ ph}^{-1}$. Tính chu kỳ bán rã của N_2O_5 .

Đ.S. $t_{1/2} = 1,12\cdot 10^3$ phút.

11.21. Chu kỳ bán rã của đồng vị ^{14}C là $5,73\cdot 10^3$ năm. Xác định niên đại của một xác ướp có độ phóng xạ là 2,50 nguyên tử phân rã trong 1,0 phút, tính cho 1,0g cacbon. Các vật sống có độ phóng xạ là 15,3 nguyên tử phân rã trong 1,0 phút, tính cho 1,0g cacbon.

Đ.S. $1,5\cdot 10^4$ năm.

11.22. Xác định niên đại của cổ vật bằng C-14 chỉ giới hạn cho cổ vật không lâu quá $5,0\cdot 10^4$ năm. Sau thời gian đó C-14 còn lại trong cổ vật là bao nhiêu phần trăm? Chu kỳ bán rã của C-14 là $5,73\cdot 10^3$ năm.

Đ.S. 0,24%

11.23. Azometan phân huỷ theo phản ứng bậc một:



Bắt đầu chỉ có azometan với $P_0 = 160,0 \text{ mmHg}$. Sau 100,0 giây áp suất của hệ $P = 161,6 \text{ mmHg}$. Tính hằng số tốc độ k và thời gian nửa phản ứng.

Đ.S. $k = 1,005\cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $t_{1/2} = 6,897\cdot 10^3 \text{ s}$.

11.24. $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Theo dõi tốc độ phản ứng này bằng cách định phân dung dịch H_2O_2 với các thể tích bằng nhau của H_2O_2 :

| | | | | |
|---|------|------|------|------|
| Thời gian (ph): | 0 | 10,0 | 20,0 | 30,0 |
| Thể tích dung dịch KMnO_4 đã dùng (mL) | 22,8 | 13,8 | 8,25 | 5,00 |

Xác định bậc phản ứng và hằng số tốc độ k .

Đ.S. Bậc một; $k = 0,05 \text{ ph}^{-1}$

11.25. Một bình chứa hỗn hợp hai chất A và B đều phân huỷ bậc một. Chu kỳ bán huỷ của A là 50,0 phút, của B là 18,0 phút. Nếu nồng độ

của A và B lúc đầu bằng nhau thì cần bao lâu để nồng độ của A bằng bốn lần nồng độ của B?

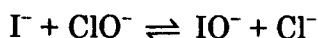
Đ.S. 56,4 phút

11.26. Chỉ là sản phẩm cuối cùng của sự phân huỷ phóng xạ U-238. Phân tích một mẫu đá thấy tỷ lệ khối lượng Pb : U = 0,460. Tính gần đúng tuổi của mẫu đá đó, $t_{1/2}$ của U-238 là $4,51 \cdot 10^9$ năm.

$$M_U = 238 \text{ g.mol}^{-1}; M_{Pb} = 206 \text{ g.mol}^{-1}$$

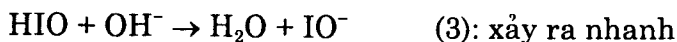
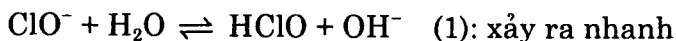
Đ.S. $2,76 \cdot 10^9$ năm

11.27. Phản ứng sau xảy ra ở pH xác định:



$$v = k \frac{[I^-][ClO^-]}{[OH^-]} \quad (a)$$

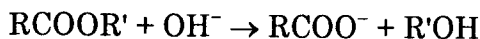
Chứng minh rằng cơ chế sau tuân theo phương trình động học của phản ứng:



Đ.S. Phản ứng (2) quyết định tốc độ với $v = k'[HClO][I^-]$.

$[HClO]$ rút ra từ cân bằng (1). Hằng số k trong (a) là $k = k'K_C$, trong đó K_C là hằng số cân bằng của phản ứng (1).

11.28. Phản ứng thủy phân este $RCOOR'$ là bậc hai (bậc một đối với mỗi chất):



Một dung dịch chứa 0,010mol $RCOOR'$ và 0,010mol NaOH trong 1,0 lít. Sau $2,00 \cdot 10^2$ phút thì 3/5 este đã bị thủy phân.

a) Tính hằng số tốc độ k của phản ứng.

b) Tính thời gian để 99% este bị thủy phân.

Đ.S. a) $k = 0,75 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{ph}^{-1}$.

b) $t_{1/2} = 1,3 \cdot 10^4$ phút

11.29. a) $H_2(k) + I_2(k) \rightarrow 2HI(k)$

Phản ứng là bậc một đối với H_2 và bậc một đối với I_2 . Ở thời điểm $t = 0$ thì $[H_2] = [I_2] = 0,250M$. Sau 20,0 giây $[I_2] = 0,240M$. Tính hằng số tốc độ k .

b) $2HI(k) \rightarrow H_2(k) + I_2(k)$

Phản ứng là bậc hai. Xuất phát từ nồng độ ban đầu của HI là $0,500\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sau 20,0 giây nồng độ $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 7,50\cdot 10^{-4}\text{M}$. Tính hằng số tốc độ k' .

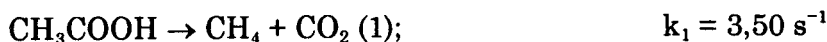
c) Sử dụng các số liệu ở hai phần a) và b), hãy tính nồng độ của H_2 , I_2 và HI lúc cân bằng.

Đ.S. a) $k = 8,33\cdot 10^{-3}\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

b) $k' = 1,50\cdot 10^{-4}\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

c) $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 5,30\cdot 10^{-2}\text{M}$; $[\text{HI}] = 0,394\text{M}$.

11.30. Ở 700°C hai phản ứng sau xảy ra song song:



k là hằng số tốc độ.

a) Hỏi cần bao nhiêu thời gian để 90,0% CH_3COOH ban đầu phân huỷ theo cả hai phản ứng?

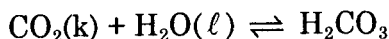
b) Tính khối lượng CH_4 và xeten tạo thành từ 100,0g CH_3COOH .

$$M_{\text{C}} = 12,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; M_{\text{O}} = 16,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; M_{\text{H}} = 1,00\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Đ.S. a) 0,288s

b) $m(\text{CH}_4) = 11,7\text{g}$; $m(\text{xeten}) = 39,5\text{g}$.

11.31. Hấp thụ khí CO_2 bằng nước:



Phản ứng thuận và nghịch đều là bậc một.

a) Viết phương trình tính tốc độ cho phản ứng thuận và nghịch.

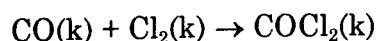
b) Nếu để n mol CO_2 trên mặt nước, sau 23,0 giây thì một nửa khí CO_2 hoà tan. Tính hằng số tốc độ k của phản ứng thuận.

c) Hằng số tốc độ k' của phản ứng nghịch là $20,0\text{s}^{-1}$. Tính hằng số cân bằng K_{C} của phản ứng.

Đ.S. b) $k = 3,01\cdot 10^{-2}\text{s}^{-1}$.

c) $K_{\text{C}} = 1,51\cdot 10^{-3}$.

11.32. Phosgen (COCl_2) được tổng hợp theo phản ứng:



Ở nhiệt độ và thể tích không đổi, áp suất riêng phần của COCl_2 đo được theo thời gian phản ứng như sau:

Thí nghiệm 1: Áp suất ban đầu $P_{Cl_2} = 400,0 \text{ mmHg}$; $P_{CO} = 4,0 \text{ mmHg}$.

| | | | | |
|-----------------------------|---|------|------|-------|
| t (phút) : | 0 | 34,5 | 69,0 | 138,0 |
| $P_{COCl_2}(\text{mmHg})$: | 0 | 2,0 | 3,0 | 3,75 |

Thí nghiệm 2: Áp suất ban đầu $P_{Cl_2} = 1600,0 \text{ mmHg}$; $P_{CO} = 4,0 \text{ mmHg}$.

| | | | | |
|-----------------------------|---|-----|-----|------|
| t (phút): | 0 | 4,3 | 8,6 | 17,3 |
| $P_{COCl_2}(\text{mmHg})$: | 0 | 2,0 | 3,0 | 3,75 |

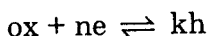
Xác định bậc riêng phần của CO và của Cl_2 .

$$Đ.S. v = k [CO] [Cl_2]^{3/2}.$$

PHẢN ỨNG OXI HOÁ – KHỬ VÀ CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN HÓA

TÓM TẮT LÝ THUYẾT

Cặp oxi hóa–khử

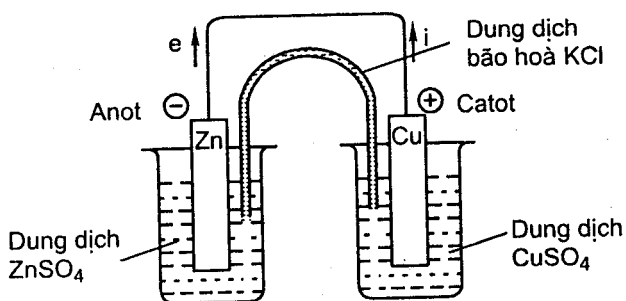


Một chất oxi hoá (ox) khi nhận electron chuyển thành chất khử (kh). Ngược lại một chất khử khi nhường electron chuyển thành chất oxi hóa.

Cặp ox/kh được gọi là cặp oxi hoá – khử.

Pin điện hóa

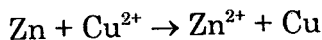
Xét ví dụ pin kẽm – đồng (hình 12.1).



Hình 12.1. Sơ đồ pin Zn – Cu

Zn nhúng trong dung dịch chứa các ion Zn^{2+} gọi là điện cực kẽm. Cu nhúng trong dung dịch chứa các ion Cu^{2+} gọi là điện cực đồng.

Khi pin hoạt động xảy ra phản ứng oxi hoá – khử sau:



Tuy nhiên, sự oxi hoá Zn và sự khử Cu^{2+} xảy ra ở hai vị trí khác nhau:

$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$: sự oxi hoá Zn xảy ra ở điện cực kẽm.

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$: sự khử Cu^{2+} xảy ra ở điện cực đồng.

Các electron chuyển từ điện cực kẽm sang điện cực đồng nhờ vào dây dẫn điện tạo nên dòng điện.

Trong một hệ điện hoá bất kỳ (pin, acquy, điện phân), người ta quy ước, nơi xảy ra sự oxi hoá gọi là anot, nơi xảy ra sự khử gọi là catot.

Trong pin điện hóa, các electron chuyển từ anot sang catot nhờ dây dẫn điện, còn chiều dòng điện được quy ước ngược với dòng electron.

Một pin điện hoá được ký hiệu như sau:

Vật liệu điện cực 1 | dd điện cực 1 || dd điện cực 2 | Vật liệu điện cực 2

Ví dụ, pin Zn – Cu được ký hiệu như sau:



Điện cực kim loại

Điện cực kim loại gồm một kim loại nhúng trong dung dịch muối của nó.

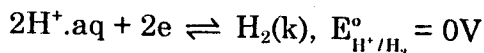
Giữa kim loại và dung dịch xuất hiện một hiệu số điện thế. Giá trị của hiệu số điện thế này phụ thuộc vào bản chất kim loại, bản chất dung môi (trong tài liệu này chỉ xét dung môi nước), nồng độ ion kim loại trong dung dịch và nhiệt độ. Giá trị này không thể xác định được, nên phải quy ước lấy một điện cực làm chuẩn và gán cho nó một giá trị thế điện cực để so sánh với các điện cực khác. Điện cực được chọn là điện cực chuẩn hydro.

Điện cực kim loại và điện cực hydro gọi là các điện cực loại một.

Điện cực chuẩn hydro

Điện cực chuẩn hydro gồm một thanh platin, phủ muối platin, nhúng trong dung dịch axit có pH = 0, có khí hydro ở áp suất 1,0atm lội qua.

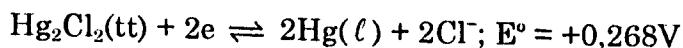
Vậy điện cực này làm việc với cặp oxi hoá – khử H^+/H_2 . Thế của điện cực chuẩn hydro được quy ước bằng 0V ở mọi nhiệt độ:



Giá trị này gọi là thế điện cực chuẩn hydro hoặc thế khử chuẩn của hydro hoặc thế oxi hoá – khử chuẩn của hydro.

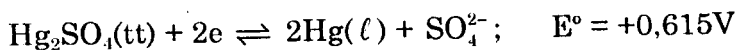
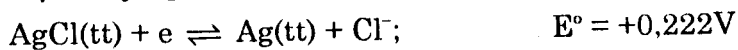
Điện cực calomen

Điện cực calomen là điện cực làm việc với cặp oxi hoá – khử $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$:



Điện cực calomen là điện cực loại hai.

Hai điện cực loại hai khác cũng hay được dùng là điện cực bạc clorua và điện cực thủy ngân (I) sunfat:



Điện cực gồm kim loại trơ nhúng trong dung dịch chứa một cặp oxi hoá – khử

Kim loại trơ thường dùng cho loại điện cực này là platin. Ví dụ, kim loại platin nhúng trong dung dịch chứa cặp oxi hoá – khử $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Các điện cực kiểu này là các điện cực loại ba.

Thế của loại điện cực loại ba phụ thuộc vào bản chất kim loại làm điện cực, bản chất của cặp oxi hoá – khử, tỷ lệ nồng độ giữa dạng oxi hoá và dạng khử và vào nhiệt độ.

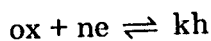
Điều kiện chuẩn của các loại điện cực

Một điện cực ở điều kiện chuẩn khi nồng độ (chính xác là hoạt độ) của mỗi cấu tử tham gia phản ứng điện cực bằng $1,0\text{mol.L}^{-1}$. Nếu là chất khí thì áp suất (chính xác là hoạt áp) riêng phần của mỗi cấu tử tham gia phản ứng điện cực là $1,0\text{atm}$. Nếu là chất rắn phải ở dạng tinh thể nguyên chất ở dưới áp suất $1,0\text{atm}$. Nếu là chất lỏng phải là nguyên chất ở dưới áp suất $1,0\text{atm}$.

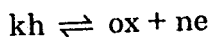
Thế điện cực chuẩn

Để có thể so sánh được thế điện cực của các loại điện cực khác nhau, ngoài việc quy định điều kiện chuẩn của các loại điện cực, còn phải quy ước chiều của phản ứng điện cực và nhiệt độ.

Người ta quy ước chiều của các phản ứng điện cực là chiều của quá trình khử:



Điều này có nghĩa là nếu viết quá trình ngược lại:



thì dấu của thế điện cực phải đổi (giá trị tuyệt đối bằng nhau).

Chính dựa vào sự quy ước này, mà thế điện cực cũng có tên là thế khử. Tuy nhiên trong một số tài liệu, người ta cũng gọi là thế oxi hoá – khử.

Vì thế điện cực phụ thuộc vào nhiệt độ, nên sự so sánh thế điện cực của các điện cực khác nhau phải ở cùng nhiệt độ.

Thế điện cực chuẩn ở 25°C của rất nhiều điện cực đã được xác định và lập thành bảng (xem phần phụ lục ở cuối sách).

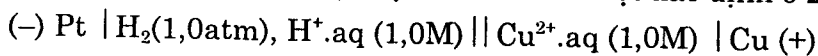
Xác định thế điện cực chuẩn

Để xác định thế điện cực chuẩn của một điện cực nào đó, người ta thiết lập một pin gồm điện cực chuẩn cần xác định thế và điện cực chuẩn hydro, rồi đo hiệu số điện thế lớn nhất giữa hai điện cực.

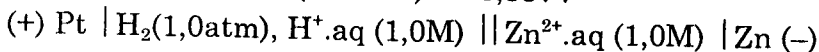
Hiệu số điện thế lớn nhất đo được là thế điện cực chuẩn của điện cực cần xác định, vì thế điện cực chuẩn hydro được quy ước bằng 0V. Thế điện cực chuẩn xác định được ký hiệu là $E^\circ(\text{ox/kh})$.

Thế điện cực chuẩn xác định được sẽ có giá trị dương, nếu điện cực cần đo thế là điện cực dương (catot) của pin so với điện cực chuẩn hydro. Ngược lại nếu điện cực cần xác định thế là điện cực âm (anot) so với điện cực chuẩn hydro, thì giá trị đo được sẽ có dấu âm.

Ví dụ, các giá trị thế điện cực chuẩn sau được xác định ở 25°C:



$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,337\text{V}$$



$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763\text{V}$$

Điện cực chuẩn hydro thực tế không tồn tại, nên người ta phải dùng một điện cực so sánh khác là điện cực loại hai, chẳng hạn điện cực calomen. Thế điện cực chuẩn của điện cực calomen ở 25°C là $E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = +0,268\text{V}$.

Điện cực calomen trong dung dịch bão hoà KCl có $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = +0,244\text{V}$.

Giá trị thế khử chuẩn của một cặp oxi hoá – khử càng lớn (trị số đại số) thì dạng oxi hoá (ox) có tính oxi hoá càng mạnh và dạng khử (kh) có tính khử càng yếu và ngược lại.

Sức điện động của pin

Sức điện động của pin \mathcal{E} là giá trị (trị số tuyệt đối) của hiệu số điện thế lớn nhất giữa hai điện cực của pin:

$$\mathcal{E} = E_{(+)} - E_{(-)} > 0 \quad (12.1)$$

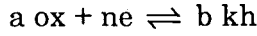
$E_{(+)}$: thế khử của điện cực dương, V;

$E_{(-)}$: thế khử của điện cực âm, V.

Nếu pin được cấu tạo bởi hai điện cực chuẩn thì:

$$\mathcal{E}^0 = E^0_{(+)} - E^0_{(-)} > 0 \quad (12.2)$$

Các yếu tố ảnh hưởng đến thế khử. Công thức Nernst



Công thức Nernst có dạng:

$$E(\text{ox} / \text{kh}) = E^0(\text{ox} / \text{kh}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{kh}]^b} \quad (12.3)$$

R – hằng số khí lý tưởng, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;

F – hằng số Faraday, $F = 96,5.10^3 \text{ C.mol}^{-1}$;

T – nhiệt độ tuyệt đối, $T = (t^\circ\text{C} + 273)\text{K}$;

n – số electron trao đổi giữa hai dạng ox và kh;

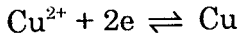
[ox] và [kh] – nồng độ mol.L^{-1} của các dạng oxi hoá và dạng khử,

a và b là các hệ số tỷ lệ đứng trước các dạng ox và kh.

Ở 25°C , công thức Nernst có dạng:

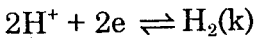
$$E(\text{ox} / \text{kh}) = E^0(\text{ox} / \text{kh}) + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{kh}]^b} \quad (12.4)$$

Một số ví dụ ở 25°C :



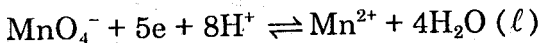
$$E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

Cu ở thể rắn, được coi là hằng số.



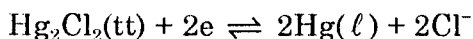
$$E(\text{H}^+ / \text{H}_2) = E^0(\text{H}^+ / \text{H}_2) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$$

Đối với chất khí, dùng áp suất (atm) thay cho nồng độ mol.L^{-1} .



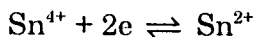
$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Nước là dung môi, không có mặt trong công thức tính. Vế trái có 8H^+ tham gia phản ứng điện cực, nên phải có mặt trong công thức Nernst.



$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{tt})$ và $\text{Hg}(\ell)$ là những pha ngưng tụ, nên không có mặt trong công thức Nernst:



$$E(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

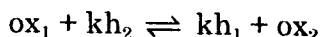
Chiều phản ứng oxi hoá – khử trong dung dịch

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (12.5)$$

n – số electron trao đổi giữa chất oxi hoá và chất khử trong phản ứng;

$$F = 96,5 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$\Delta E = E(\text{ox}_1/\text{kh}_1) - E(\text{ox}_2/\text{kh}_2)$, trong đó $E(\text{ox}_1/\text{kh}_1)$ là thế khử của cặp oxi hoá – khử có dạng oxi hoá (ox_1) ở vế trái phương trình phản ứng, còn $E(\text{ox}_2/\text{kh}_2)$ là thế khử của cặp oxi hoá – khử có dạng khử (kh_2) ở vế trái của phương trình phản ứng, nghĩa là ứng với phương trình phản ứng sau:



Khi: $\Delta G < 0$, phản ứng xảy ra theo chiều thuận;

$\Delta G > 0$, phản ứng đi theo chiều nghịch;

$\Delta G = 0$, phản ứng ở trạng thái cân bằng.

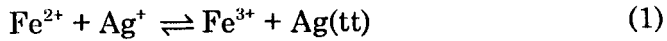
Từ biểu thức (12.5) ta thấy ngay rằng, chỉ cần $E(\text{ox}_1/\text{kh}_1) > E(\text{ox}_2/\text{kh}_2)$ thì $\Delta G < 0$ và ngược lại, còn khi $E(\text{ox}_1/\text{kh}_1) = E(\text{ox}_2/\text{kh}_2)$ thì phản ứng ở trạng thái cân bằng.

Khi phản ứng ở điều kiện chuẩn (nồng độ các cấu tử trong dung dịch tham gia phản ứng, kể cả sản phẩm đều bằng $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, nếu là chất khí thì áp suất riêng phần là $1,0 \text{ atm}$), thì chiều phản ứng được xác định bằng biểu thức sau:

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \quad (12.6)$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{ox}_1/\text{kh}_1) - E^\circ(\text{ox}_2/\text{kh}_2)$$

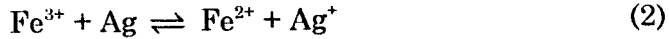
Ví dụ, xét phản ứng sau ở 25°C:



$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,771\text{V}; \quad E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,7991\text{V}$$

a) Tính ΔG_{298}^0 của phản ứng. Hỏi ở điều kiện chuẩn phản ứng xảy ra theo chiều nào?

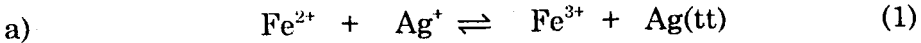
b) Nếu viết phản ứng (1) theo chiều ngược lại:



Tính ΔG_{298}^0 của phản ứng (2). Suy ra chiều phản ứng (2).

c) Một dung dịch chứa hỗn hợp các chất sau: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,10M; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 0,010M; AgNO_3 0,010M và Ag kim loại dư. Hỏi chiều phản ứng (1) ở điều kiện này?

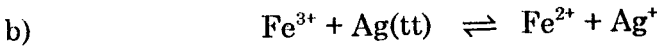
Giải:



Điều kiện chuẩn: 1,0M 1,0M 1,0M

$$\Delta G^\circ = -1 \times 96,5 \cdot 10^3 (0,7991 - 0,771) = +2,71\text{kJ} < 0$$

Phản ứng xảy ra theo chiều thuận.



$$\Delta G^\circ = -1 \times 96,5 \cdot 10^3 (0,771 - 0,7991) = -2,71\text{kJ} > 0$$

Phản ứng xảy ra theo chiều nghịch.

$$\text{c) } E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,771 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,1}{0,01} = 0,830\text{V}$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,799 + \frac{0,059}{1} \lg(0,010) = 0,681\text{V}$$

$$\Delta G = -1 \times 96,5 \cdot 10^3 (0,681 - 0,830) = +14,4\text{kJ} > 0$$

Phản ứng (1) xảy ra theo chiều nghịch.

Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hoá – khử trong dung dịch

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -nF \Delta E^\circ$$

$$\Rightarrow n \Delta E^\circ = \frac{RT}{F} \ln K$$

$$\text{Ở } 25^\circ\text{C: } \lg K = \frac{n \Delta E^\circ}{0,059} \quad (12.7)$$

n và ΔE° được tính giống như trong biểu thức (12.6).

Ví dụ, tính hằng số cân bằng của phản ứng (1) ở 25°C:

$$\lg K = \frac{1(0,7991 - 0,771)}{0,059} = 0,48$$

$$\Rightarrow K = 3,0.$$

Nếu tính K theo phản ứng (2) ở 25°C:

$$\lg K' = \frac{1(0,771 - 0,7991)}{0,059} = -0,48$$

$$\Rightarrow K' = 0,33.$$

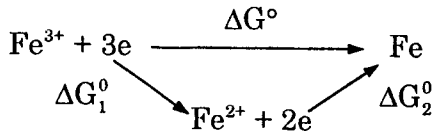
Nghĩa là: $K' = \frac{1}{K}$ ở cùng nhiệt độ.

vì hai phản ứng (1) và (2) được viết ngược chiều nhau.

Tính E° của cặp oxi hoá – khử

• Ví dụ, tính $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$ ở 25°C khi biết $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,771\text{V}$ và $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$.

Ta lập một chu trình kín như sau:



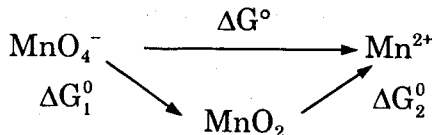
$$\Delta G^\circ = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$$

$$-3FE^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -1FE^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - 2FE^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = \frac{1}{3} (0,771 - 0,44 \times 2)$$

$$\Rightarrow E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0,036\text{V}.$$

• Tính $E_1^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2)$ dựa vào $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51\text{V}$ và $E_2^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = +1,23\text{V}$:

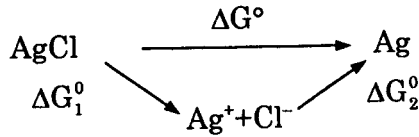


$$\Delta G^\circ = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$$

$$-5 \times 1,51 = -3E_1^\circ - 2 \times 1,23$$

$$\Rightarrow E_1^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = +1,70\text{V}.$$

- Tính $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag})$, biết $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,7991\text{V}$ và $K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$.



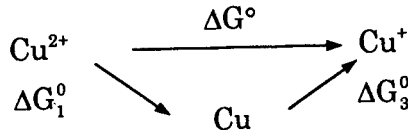
$$-1FE^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = -RT \ln K_s - 1FE^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

$$E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = \frac{RT}{F} \ln K_s + E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

$$E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = \frac{8,314 \times 298}{96,5 \cdot 10^3} \ln 1,6 \cdot 10^{-10} + 0,7991$$

$$E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = +0,220\text{V}.$$

- Tính $E_2^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu})$, biết $E_1^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,337\text{V}$ và $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0,153\text{V}$.



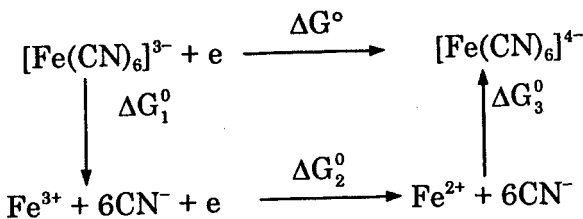
$$\Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ$$

$$-1FE^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = -2FE_1^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 1FE_2^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu})$$

Ở đây $\Delta G_2^\circ = +1FE_2^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu})$, không phải $\Delta G_2^\circ = -1FE_2^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu})$, vì quá trình chuyển từ Cu sang Cu^+ ngược với quy ước về chiều của quá trình điện cực (quá trình khử).

$$E_2^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = -0,153 + 2 \times 0,337 = +0,521\text{V}$$

- Tính E° của cặp $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, biết $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,771\text{V}$; β_6 của $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 1,0 \cdot 10^{42}$ và β_6 của $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 1,0 \cdot 10^{35}$.



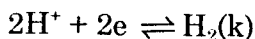
$$\Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ + \Delta G_3^\circ$$

$$-FE^\circ = -RT \ln \beta_6^{-1} - FE_2^\circ - RT \ln \beta_6$$

$$E^\circ = \frac{RT}{F} \ln 1,0 \cdot 10^{-42} + 0,771 + \frac{RT}{F} \ln 1,0 \cdot 10^{35}$$

$$E^\circ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0,358\text{V}.$$

Tính thế khử của cặp H^+/H_2 ở pH = 7,0, pH = 14,0 và $P_{H_2} = 1,0\text{atm}$



$$E_{H^+/H_2} = 0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

Ở pH = 7,0 và $P_{H_2} = 1,0\text{atm}$:

$$E_{H^+/H_2} = \frac{0,059}{2} \lg(10^{-7})^2 = -0,413V.$$

-0,413V là thế khử của cặp H^+/H_2 của nước nguyên chất, nên thường viết:

$$E(H_2O/H_2) = -0,413V \text{ (ở pH = 7,0)}$$

Ở pH = 14,0:

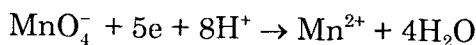
$$E_{H^+/H_2} = \frac{0,059}{2} \lg(10^{-14})^2 = -0,826V.$$

Giá trị -0,826V là thế khử của H^+/H_2 trong môi trường kiềm với $[OH^-] = 1,0M$. Đây là nồng độ chuẩn của ion OH^- , nên giá trị này gọi là thế khử chuẩn của cặp H_2O/H_2 trong môi trường kiềm:

$$E^\circ(H_2O/H_2) = -0,826V \text{ (ở pH = 14,0)}.$$

Thông thường không có ghi chú gì, thì thế khử chuẩn được ghi trong các tài liệu là trong môi trường axit (ở pH = 0). Ví dụ ở 25°C:

$E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = +1,51V$ ứng với phản ứng điện cực sau:



Nếu biến đổi nồng độ H^+ , thì giá trị thế điện cực biến đổi. Giả thiết, nếu nồng độ H^+ là $0,50\text{mol.L}^{-1}$, các nồng khác giữ như ở điều kiện chuẩn, ta có:

$$E(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg(0,50)^8 = +1,48V.$$

Acquy

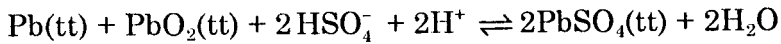
Acquy là dụng cụ biến hoá năng thành điện năng giống pin, nhưng khác pin ở chỗ, sau khi phóng điện, nó có thể được tích điện lại nhờ nguồn điện bên ngoài.

Acquy thông dụng là acquy chì (acquy axit) và acquy cadimi-niken (acquy kiềm).

Acquy chì

Acquy chì gồm cực âm (anot) là chì xốp, cực dương (catot) là chì dioxit. Hai cực được nhúng trong dung dịch H_2SO_4 35–40%, vì ở nồng độ này độ dẫn điện của dung dịch H_2SO_4 là lớn nhất.

Phản ứng phóng điện và tích điện trong acquy chì như sau:



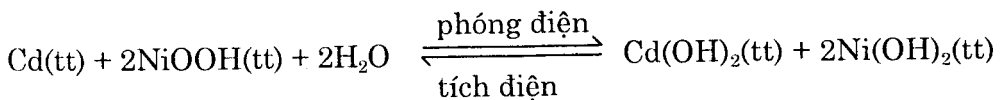
Chiều phản ứng từ trái sang phải là chiều phóng điện. Chiều ngược lại là chiều tích điện. Sức điện động của acquy chì khoảng 2,0V.

Để tích điện cho acquy, người ta nối cực dương với cực dương và cực âm với cực âm của nguồn điện bên ngoài.

Acquy cadimi–niken

Acquy cadimi–niken gồm kim loại Cd là anot và niken (III) oxit hidrat $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ hoặc $NiOOH$ là catot. Dung dịch chất điện ly là KOH có chứa một lượng nhỏ LiOH.

Phản ứng phóng điện và tích điện của acquy cadimi–niken như sau:



Sức điện động của acquy cadimi–niken khoảng 1,4V.

Sự điện phân

Sự điện phân là quá trình oxi hoá – khử xảy ra ở bề mặt các điện cực khi cho dòng điện một chiều đi qua hợp chất nóng chảy hoặc dung dịch chất điện ly.

Điện phân các chất trong dung dịch nước

Khi điện phân các chất trong dung dịch nước, các cation của chất điện ly và các cation H^+ của H_2O có sự cạnh tranh nhau để phóng điện ở catot (điện cực âm), còn ở anot (điện cực dương) có sự cạnh tranh giữa các anion của chất điện ly và các anion OH^- của H_2O , nếu anot làm bằng vật liệu kim loại, còn có sự cạnh tranh của vật liệu làm anot.

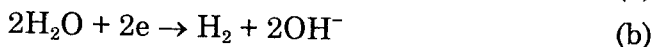
Quá trình nào sẽ xảy ra ở các điện cực, trước hết phụ thuộc vào giá trị thế khử của các cặp oxi hoá – khử. Điều đó có nghĩa là dạng oxi hoá của cặp oxi hoá – khử nào có thế khử lớn nhất sẽ bị khử ở catot và dạng khử của cặp oxi hoá – khử nào có thế khử nhỏ nhất sẽ bị oxi hoá ở

anot. Nhưng đó không phải là yếu tố duy nhất ảnh hưởng đến quá trình hoá học xảy ra ở các điện cực khi điện phân. Vật liệu làm điện cực, bề mặt điện cực, mật độ dòng điện, thành phần dung dịch, nhiệt độ cũng là những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến quá trình tạo ra sản phẩm điện phân.

Do tính phức tạp của vấn đề điện phân, nên ở đây chỉ đưa ra một số nhận xét định tính dựa vào các số liệu thực nghiệm.

Quá trình xảy ra ở catot khi điện phân trong dung dịch

Xét hai quá trình cạnh tranh nhau để phóng điện giữa các ion kim loại để tạo thành kim loại và các ion H^+ của H_2O để tạo thành khí H_2 :



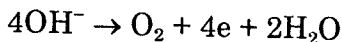
Trong môi trường trung tính $E(H_2O/H_2) = -0,413V$, nên nếu $E(M^{n+}/M)$ lớn hơn nhiều so với $-0,413V$ thì xảy ra quá trình (a). Thực nghiệm cho biết, thông thường đó là những kim loại có $E^\circ(M^{n+}/M) > E^\circ(Sn^{2+}/Sn) = -0,136V$. Ngược lại, nếu $E^\circ(M^{n+}/M)$ nhỏ hơn nhiều so với $-0,413V$ thì xảy ra quá trình (b). Đó là trường hợp của những kim loại có $E^\circ(M^{n+}/M) < E^\circ(Ti^{2+}/Ti) = -1,63V$.

Những kim loại có $E^\circ(M^{n+}/M)$ gần với giá trị $-0,413V$, thì tùy vào nồng độ dung dịch và điều kiện điện phân mà kim loại M hay H_2 thoát ra ở catot. Thông thường quan sát thấy cả kim loại và hiđro.

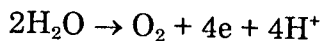
Quá trình xảy ra ở anot trơ khi điện phân trong dung dịch

Khi điện phân, ở anot sự oxi hoá các anion xảy ra dễ nhất là các anion không chứa oxi (trừ F^-), như I^- , Br^- , Cl^- , sau đó đến các anion OH^- . Các anion chứa oxi là các gốc axit rất khó bị oxi hóa.

Nếu trong môi trường kiềm, mà xảy ra sự oxi hoá các anion OH^- thì:



Còn trong môi trường trung tính thì:



Quá trình xảy ra ở anot hoạt động khi điện phân trong dung dịch

Anot hoạt động thường được làm bằng vật liệu kim loại. Trong trường hợp này khi điện phân có ba quá trình cạnh tranh nhau. Đó là

sự oxi hoá vật liệu kim loại, sự oxi hoá H_2O , sự oxi hoá anion của chất điện ly.

Nếu kim loại có thể khử nhỏ hơn hai hệ điện hoá kia thì quan sát thấy sự hoà tan anot (anot tan):



Trong trường hợp ngược lại sẽ xảy ra giống như ở anot trơ.

Định luật điện phân

$$m = \frac{AIt}{nF} \quad (12.8)$$

m – khối lượng (g) chất thoát ra ở anot hoặc catot khi điện phân;

A – khối lượng mol nguyên tử ($g \cdot mol^{-1}$) của chất thoát ra ở anot hoặc ở catot;

n – giá trị tuyệt đối số oxi hoá của ion bị khử điện tích ở điện cực khảo sát;

I – cường độ dòng điện dùng để điện phân, A;

t – thời gian điện phân, s;

F – hằng số Faraday, $F = 96,5 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot mol^{-1}$.

Thế phân huỷ

Hiệu số điện thế tối thiểu của dòng điện một chiều giữa hai điện cực khi tiến hành điện phân để sự điện phân bắt đầu xảy ra gọi là *thế phân huỷ*.

Về lý thuyết, thế phân huỷ của một chất nào đó trong dung dịch bằng sức điện động của pin tạo bởi các chất thoát ra ở các điện cực khi điện phân.

Tuy nhiên trong nhiều trường hợp thế phân huỷ lớn hơn giá trị được tính theo lý thuyết. Phần vượt trội đóng góp vào thế phân huỷ lý thuyết gọi là *quá thế*.

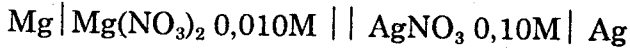
Quá thế

Quá thế = Thế phân huỷ thực tế – Thế phân huỷ lý thuyết.

Quá thế phụ thuộc rất nhiều yếu tố, như bản chất của ion bị phóng điện, bản chất dung môi, bản chất vật liệu làm điện cực, bề mặt điện cực, mật độ dòng điện, thành phần dung dịch, trạng thái các chất thoát ra ở điện cực khi điện phân, nhiệt độ,...

BÀI TẬP

12.1. Một pin được cấu tạo như sau ở 25°C:



Câu muối nối hai điện cực là dung dịch KCl bão hòa. Ở 25°C có:

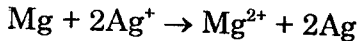
$$E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37\text{V}; E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,7991\text{V}$$

- Viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.
- Chỉ rõ catot, anot của pin và chiều di chuyển các electron, các ion khi pin hoạt động.
- Tính sức điện động của pin (bỏ qua các phản ứng phụ).

Giải:

$$\text{a) } E(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 + \frac{0,059}{2} \lg 0,010 = -2,43\text{V}$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,7991 + 0,059 \lg 0,10 = +0,740\text{V}$$

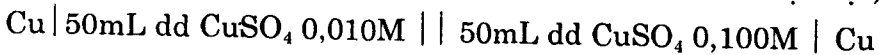


b) Anot là điện cực Mg, catot là điện cực Ag. Các electron chuyển từ anot sang catot nhờ dây dẫn điện.

Trong dung dịch, các anion chuyển về anot, các cation chuyển về catot.

$$\text{c) } \mathcal{E} = 0,740 - (-2,43) = +3,17\text{V.}$$

12.2. Có một pin nồng độ ở 25°C như sau (pH = 0 ở cả hai điện cực):



- Đâu là anot, là catot của pin?
- Tính sức điện động của pin.
- Viết các quá trình hoá học xảy ra ở các điện cực và phản ứng hoá học xảy ra khi pin hoạt động.
- Tính nồng độ Cu^{2+} ở các điện cực khi pin ngừng hoạt động và thế điện cực lúc cân bằng, biết rằng $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,337\text{V}$.

Giải:

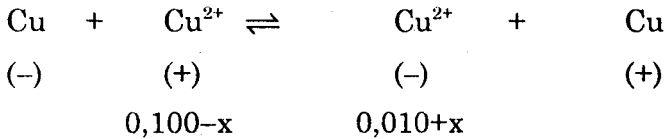
$$\text{a) } E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}]$$

Vì $[\text{Cu}^{2+}]$ ở bên phải lớn hơn ở bên trái của sơ đồ pin, nên $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ ở bên phải lớn hơn so với ở bên trái. Vậy catot ở phía bên phải, còn anot ở bên trái.

$$b) \quad \mathcal{E} = E_{(+)} - E_{(-)} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,100}{0,010} = 0,030V$$



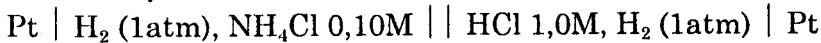
Phản ứng trong pin:



Khi cân bằng $0,100 - x = 0,010 + x \Rightarrow x = 0,045$
 $\Rightarrow [Cu^{2+}] = 0,055M$

$$E_{cb} = +0,337 + \frac{0,059}{2} \lg 0,055 = +0,300V$$

12.3. Sức điện động của pin sau ở 25°C là 0,303V:



Tính hằng số phân ly axit của NH₄⁺

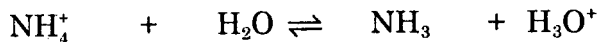
Giải:

$$\mathcal{E} = E^{\circ}(H^{+}/H_2) - E(H^{+}/H_2) = 0,303V$$

$$E(H^{+}/H_2) = 0 - 0,303 = -0,303V$$

$$E(H^{+}/H_2) = 0 + 0,059 \lg [H^{+}] \Rightarrow [H^{+}] = 7,318 \cdot 10^{-6}M \gg 1,0 \cdot 10^{-7}M$$

Môi trường khá axit nên có thể bỏ qua sự điện ly của H₂O:



Nồng độ cân bằng: $0,10 - x$ x x

$x = [H_3O^{+}] = [H^{+}] = 7,318 \cdot 10^{-6}M \ll 0,10$, nên có thể coi $0,10 - x \approx 0,10$.

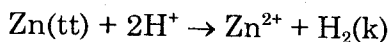
Từ đó:

$$K_a = \frac{(7,318 \cdot 10^{-6})^2}{0,10} = 5,4 \cdot 10^{-10}$$

12.4. Tính E°(Zn²⁺/Zn) ở 25°C dựa vào các số liệu dưới đây:

| | H ⁺ .aq | H ₂ (k) | Zn(tt) | Zn ²⁺ .aq |
|---|--------------------|--------------------|--------|----------------------|
| $\Delta H_{298,f}^{\circ} (kJ \cdot mol^{-1})$ | 0 | 0 | 0 | -152,84 |
| $S_{298}^{\circ} (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$ | 0 | 130,7 | 41,6 | -107,53 |

Giải:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -152,84 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = -107,53 + 130,7 - 41,6 = -18,43 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -152,84 \cdot 10^3 + 298 \times 18,43 = -147,35 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = -nF\Delta E^{\circ} = -2 \times 96,5 \cdot 10^3 (0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}) = -147,35 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\Rightarrow E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V.}$$

12.5. a) Tính thế của điện cực platin nhúng trong dung dịch A chứa hỗn hợp FeCl_3 0,20M và FeCl_2 $1,0 \cdot 10^{-4}$ M ở pH = 0 = const so với điện cực calomen bão hoà ($E = +0,2476$ V). Cho biết $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,771$ V.

b) Một lít dung dịch A ở trên, nếu chứa thêm KI 0,40M, thì khi phản ứng ở trạng thái cân bằng nồng độ các ion Fe^{3+} , Fe^{2+} , I^- và I_3^- là bao nhiêu? Cho biết $E^{\circ}(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = +0,536$ V.

Tính thế cân bằng của điện cực so với điện cực calomen bão hoà.

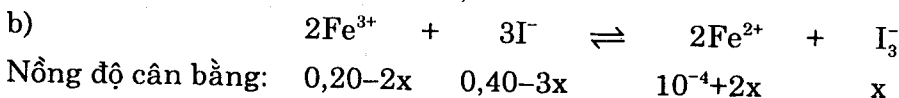
Giải

$$\text{a) } E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,771 + 0,059 \lg \frac{0,20}{1,0 \cdot 10^{-4}} = +0,966 \text{ V.}$$

0,966V là giá trị so với thế của điện cực chuẩn hydro.

Thế so với điện cực calomen bão hoà là:

$$0,966 - 0,2476 = +0,718 \text{ V}$$



Nồng độ cân bằng: $0,20 - 2x$ $0,40 - 3x$ $10^{-4} + 2x$ x

$$\lg K = \frac{2(0,771 - 0,536)}{0,059} = 7,966$$

$$\Rightarrow K = 9,25 \cdot 10^7.$$

Vì K rất lớn, I^- dư, nên có thể coi phản ứng gần hoàn toàn, nghĩa là $2x = 0,20$, $[\text{Fe}^{3+}] = \varepsilon = 0$:

$$\Rightarrow [\text{I}^-] = 0,10 \text{ M}; [\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-4} + 2x = 0,20 \text{ M}; [\text{I}_3^-] = 0,10 \text{ M}$$

$$9,25 \cdot 10^7 = \frac{(0,20)^2 \times 0,10}{\varepsilon^2 (0,10)^3} \Rightarrow \varepsilon = [\text{Fe}^{3+}] = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

$$E_{\text{cb}} = \left[0,771 + 0,059 \lg \frac{2,1 \cdot 10^{-4}}{0,20} \right] - 0,2476 = +0,347 \text{ V.}$$

12.6. Trộn 100,0 mL dung dịch AgNO_3 $5,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$ với 100,0 mL dung dịch NaCl $0,10\text{M}$ ở 25°C được dung dịch A:

a) Tính thế của điện cực Ag nhúng trong dung dịch A, biết rằng tích số tan của AgCl là $K_s = 2,5 \cdot 10^{-10}$ và $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80\text{V}$.

b) Thêm vào dung dịch A 100,0 mL dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,20\text{M}$. Kết tủa AgCl tan hoàn toàn tạo thành ion phức $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ và thế điện cực đo được là $0,20\text{V}$. Tính hằng số tạo thành tổng hợp β_2 của ion phức.

Các quá trình phụ đều rất bé có thể bỏ qua.

Giải:



$$\text{Số mol ban đầu:} \quad 5,0 \cdot 10^{-3} \quad 1,0 \cdot 10^{-2} \quad 0$$

$$\text{Số mol lúc cân bằng:} \quad 5,0 \cdot 10^{-3} - x \quad 1,0 \cdot 10^{-2} - x \quad x$$

Vì $K_s(\text{AgCl})$ rất bé, nên có thể coi phản ứng gần hoàn toàn và $x = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{mol}$. Sau phản ứng:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} - 5,0 \cdot 10^{-3}}{0,200} = 2,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{2,5 \cdot 10^{-10}}{2,5 \cdot 10^{-2}} = 1,0 \cdot 10^{-8}\text{M}$$

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 + 0,059 \lg 1,0 \cdot 10^{-8} = 0,33\text{V}$$

$$\text{b)} \quad 0,20 = +0,80 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 6,77 \cdot 10^{-11}\text{M}$$

Nồng độ Ag^+ tự do còn lại sau khi tạo phức là rất nhỏ, nên có thể coi hầu như toàn bộ ion Ag^+ nằm trong ion phức, nghĩa là trong dung dịch có mặt $5,0 \cdot 10^{-3}\text{mol}$ ion $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Từ đó:

$$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{0,300} = 1,67 \cdot 10^{-2}\text{M}$$

Số ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ nằm trong ion phức gấp đôi số ion Ag^+ :

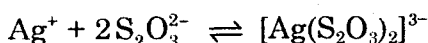
$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ tạo phức}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \times 2 = 1,0 \cdot 10^{-2}\text{mol}$$

Số ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ tự do trong dung dịch:

$$0,020 - 0,010 = 0,010\text{mol}$$

Từ đó:

$$[S_2O_3^{2-}] = \frac{0,010}{0,300} = 3,33 \cdot 10^{-2} M$$



$$\beta_2 = \frac{1,67 \cdot 10^{-2}}{6,77 \cdot 10^{-11} (3,33 \cdot 10^{-2})^2} = 7,4 \cdot 10^{10}$$

12.7. Một dung dịch ở pH = 0 chứa các chất sau: CuSO₄ 0,50M; FeSO₄ 0,025M; Fe₂(SO₄)₃ 0,125M và Cu kim loại dư ở 25°C:

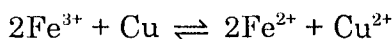
- Viết phương trình phản ứng xảy ra.
- Tính hằng số cân bằng của phản ứng.
- Tính tỷ lệ [Fe³⁺] : [Fe²⁺] để phản ứng bắt đầu đổi chiều, nếu giữ nguyên các điều kiện khác. Cho biết ở 25°C:

$$E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0,34V; E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0,77V.$$

Giải:

$$a) \quad E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0,77 + 0,059 \lg \frac{0,25}{0,025} = +0,83V$$

$$E(Cu^{2+}/Cu) = +0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,50 = +0,33V$$



$$b) \quad \lg K = \frac{2(0,77 - 0,34)}{0,059} = 14,576 \Rightarrow K = 3,8 \cdot 10^{14}$$

c) Để đổi chiều phản ứng:

$$0,33 > 0,77 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \Rightarrow \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} < 3,6 \cdot 10^{-8} \text{ lần.}$$

12.8. Ở 25°C: E°(Sn⁴⁺/Sn) = +0,0050V

$$E^\circ(Sn^{2+}/Sn) = -0,14V$$

$$E^\circ(O_2/H_2O) = +1,23V$$

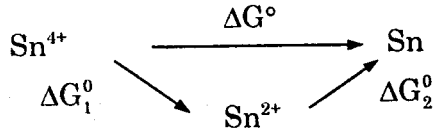
a) Tại sao dung dịch muối Sn²⁺ không bảo quản được lâu trong không khí (P_{O₂} trong không khí là 0,20atm) ngay ở nhiệt độ thường.

Coi dung dịch có pH = 0.

b) Người ta thường cho vào dung dịch muối Sn²⁺ một ít hạt Sn kim loại để làm gì? Giải thích.

Giải:

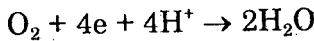
a)



$$\Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ$$

$$-4FE^\circ = -2FE_1^\circ - 2FE_2^\circ$$

$$E_1^\circ = 2E^\circ - E_2^\circ = 2 \times 0,0050 - (-0,14) = +0,15\text{V}$$



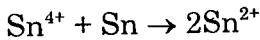
$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,23 + \frac{0,059}{4} \lg P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4$$

Thay $P_{\text{O}_2} = 0,20$ và $[\text{H}^+] = 1,0\text{M}$, ta được:

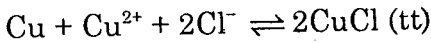
$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,22\text{V}$$

$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) > E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$, nên Sn^{2+} bị oxi không khí oxi hoá thành Sn^{4+} .

b) $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) > E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$, nên khi có mặt Sn, các ion Sn^{4+} sẽ bị khử thành Sn^{2+} :



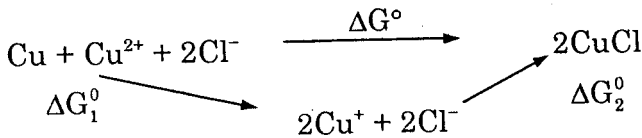
12.9. Một dung dịch chứa CuSO_4 0,10M; NaCl 0,20M; CuCl dư và Cu dư. Chứng minh rằng xảy ra phản ứng sau ở 25°C :



Tích số tan của CuCl là $1,0 \cdot 10^{-7}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0,15\text{V}$ và $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = +0,52\text{V}$.

Tính hằng số cân bằng của phản ứng trên và nồng độ các ion Cu^{2+} , Cl^- khi phản ứng ở trạng thái cân bằng.

Giải:



$$\Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ$$

$$-RT \ln K = -RT \ln K_1 - RT \ln K_2$$

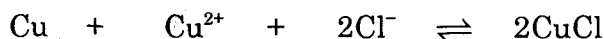
$$\Rightarrow K = K_1 \cdot K_2$$

$$\lg K_1 = \frac{1(0,15 - 0,52)}{0,059} = -6,27 \Rightarrow K_1 = 5,35 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2 = \left(\frac{1}{K_s} \right)^2 = \frac{1}{(1,0 \cdot 10^{-7})^2} = 1,0 \cdot 10^{14}$$

$$K = K_1 \cdot K_2 = 5,35 \cdot 10^7$$

Hằng số cân bằng K của phản ứng rất lớn, nên phản ứng gần như hoàn toàn theo chiều thuận:



Nồng độ lúc cân bằng: $0,10 - x$ $0,20 - 2x$

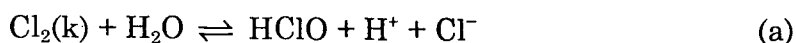
$$5,35 \cdot 10^7 = \frac{1}{(0,10 - x)(0,20 - 2x)^2} = \frac{1}{(0,10 - x)[2(0,10 - x)]^2}$$

$$5,35 \cdot 10^7 = \frac{1}{4(0,10 - x)^3}$$

$$\Rightarrow (0,10 - x) = [\text{Cu}^{2+}] = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2(0,10 - x) = 3,34 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

12.10. Sục khí Cl_2 ($P_{\text{Cl}_2} = 1,0 \text{atm}$) vào nước ở 25°C xảy ra phản ứng sau:



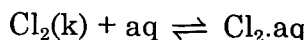
$$E^\circ(\text{Cl}_2, \text{k}/\text{Cl}^-) = +1,36\text{V}; E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) = +1,49\text{V};$$

$$E^\circ(\text{Cl}_2, \text{aq}/\text{Cl}^-) = +1,40\text{V}.$$

a) Tính $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2, \text{k})$.

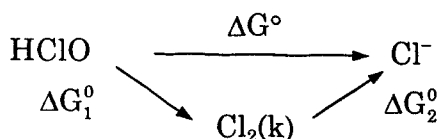
b) Tính hằng số cân bằng của phản ứng (a), nồng độ HClO , Cl^- và pH của dung dịch lúc cân bằng.

c) Tính nồng độ Cl_2, aq do phản ứng sau:



Giải:

a)

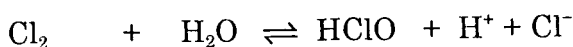


$$2 \times 1,49 = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2, \text{k}) + 1,36$$

$$E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2, \text{k}) = +1,62\text{V}$$

b)
$$\lg K = \frac{1,36 - 1,62}{0,059} = -4,41$$

$$K = 3,92 \cdot 10^{-5}$$

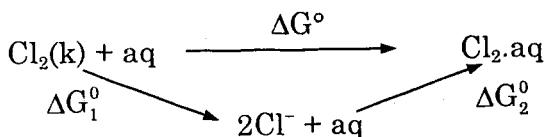


Nồng độ lúc cân bằng: 1atm x x x

$$3,92 \cdot 10^{-5} = \frac{x^3}{1} \Rightarrow x = [\text{HClO}] = [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 1,47$$

c)

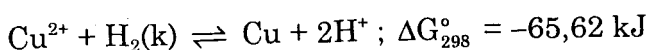
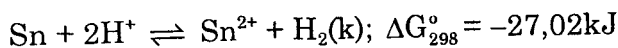


$$-RT \ln[\text{Cl}_2.\text{aq}] = -2FE_1^0 + 2FE_2^0$$

$$\ln[\text{Cl}_2.\text{aq}] = \frac{2F}{RT} (1,36 - 1,40)$$

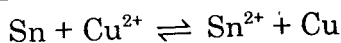
$$\Rightarrow [\text{Cl}_2.\text{aq}] = 0,044 \text{ M}$$

12.11.



a) Tính $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$ và $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ ở 25°C .

b) Tính hằng số cân bằng của phản ứng sau ở 25°C :



Giải:

$$\text{a) } -27,02 \cdot 10^3 = -2 \times 96,5 \cdot 10^3 [0 - E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})]$$

$$\Rightarrow E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$$

$$-65,62 \cdot 10^3 = -2 \times 96,5 \cdot 10^3 [E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - 0]$$

$$\Rightarrow E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$$

$$\text{b) } \lg K = \frac{2(0,34 + 0,14)}{0,059} = 16,27$$

$$\Rightarrow K = 1,87 \cdot 10^{16}$$

12.12. Viết phương trình phản ứng xảy ra khi trộn 25,0 mL dung dịch FeCl_3 0,060M; 25,0 mL dung dịch FeCl_2 0,60M; 50,0 mL dung dịch SnCl_2 $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ và 50,0 mL dung dịch SnCl_4 $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ở 25°C và $\text{pH} = 0$, biết rằng:

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}; E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0,15 \text{ V}$$

a) Tính ΔG của phản ứng đã viết ở 25°C .

b) Tính hằng số cân bằng K của phản ứng.

Giải:

a) Nồng độ các ion ban đầu sau khi trộn được tính bằng công thức:

$$C_2 = C_1 \frac{V_1}{\Sigma V}$$

Ví dụ:

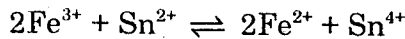
$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,060 \frac{25}{150} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

Tương tự: $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$; $[\text{Sn}^{4+}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$; $[\text{Sn}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

$$E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = +0,77 + 0,059 \lg \frac{10^{-2}}{10^{-1}} = +0,711 \text{V}$$

$$E(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = +0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{10^{-3}}{10^{-4}} = +0,1795 \text{V}$$

Phản ứng:

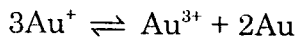


$$\Delta G_{298} = -2 \times 96,5 \cdot 10^3 (0,711 - 0,1795) = -103 \text{ kJ}$$

$$\text{b) } \lg K = \frac{2(0,77 - 0,15)}{0,059} = 21,02$$

$$\Rightarrow K = 1,04 \cdot 10^{21}$$

12.13. Cân bằng sau xảy ra trong dung dịch ở 25°C và pH = 0:



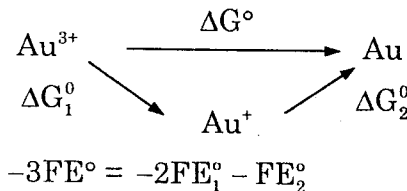
a) Hỏi chiều phản ứng ở điều kiện chuẩn và 25°C. Tính ΔG_{298}° của phản ứng xảy ra, biết $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,50 \text{V}$; $E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1,70 \text{V}$.

b) Tính hằng số cân bằng K.

c) Tính $E^\circ(\text{AuCl}/\text{Au})$ ở 25°C, biết rằng $K_s(\text{AuCl}) = 1,0 \cdot 10^{-19}$.

Giải:

a)



$$E_1^\circ(\text{Au}^{3+} / \text{Au}^+) = \frac{1}{2}(3 \times 1,50 - 1,70) = +1,40 \text{V} < E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}), \text{ nên phản}$$

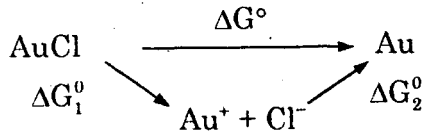
ứng xảy ra theo chiều thuận:

$$\Delta G^\circ = -2 \times 96,5 \cdot 10^3 (1,70 - 1,40) = -57,9 \text{ kJ}$$

$$b) \quad \lg K = \frac{2(1,70 - 1,40)}{0,059} = 10,17$$

$$\Rightarrow K = 1,48 \cdot 10^{10}$$

c)



$$-FE^\circ = -RT \ln K_s - FE_2^\circ$$

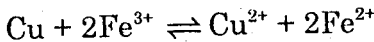
$$E^\circ(\text{AuCl}/\text{Au}) = \frac{RT}{F} \ln 10^{-19} + 1,70$$

$$E^\circ(\text{AuCl}/\text{Au}) = 0,58\text{V}$$

12.14. Nhúng một dây đồng vào dung dịch FeCl_3 0,100M ở pH = 0. Tính nồng độ các cation và thế của các cặp oxi hoá – khử lúc cân bằng.

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34\text{V}; E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77\text{V}$$

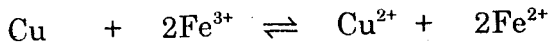
Giải:



$$\lg K = \frac{2(0,77 - 0,34)}{0,059} = 14,58$$

$$\Rightarrow K = 3,77 \cdot 10^{14} \text{ rất lớn}$$

Có thể coi phản ứng gần hoàn toàn.



Nồng độ cân bằng:

$$0,100 - 2x \quad x \quad 2x$$

$$x = 0,050$$

$$3,77 \cdot 10^{14} = \frac{0,050(0,100)^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2}$$

$$\Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = 1,15 \cdot 10^{-9}\text{M}$$

$$E_{\text{cb}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{1,15 \cdot 10^{-9}}{0,100} = 0,30\text{V}$$

12.15. Cần bao nhiêu Faraday (F) điện lượng để sản xuất:

a) 0,84 lít oxi ở 1,0atm và 25,0°C từ dung dịch H_2SO_4 .

b) 1,50 lít clo ở 750,0 mmHg và 20,0°C từ NaCl nóng chảy.

c) 6,0g thiếc từ SnCl_2 nóng chảy.

Giải:

$$a) \quad n = \frac{PV}{RT}; \quad n_{O_2} = \frac{1,0 \times 0,84}{0,082 \times 298} = 3,44 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Để tạo ra 1,0 mol O_2 cần 4F điện lượng. Từ đó:

$$3,44 \cdot 10^{-2} \times 4F = 0,14F$$

$$b) \quad n_{Cl_2} = \frac{750,0 \times 1,50}{760,0 \times 0,082 \times 293} = 6,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$6,2 \cdot 10^{-2} \times 2F = 0,12F$$

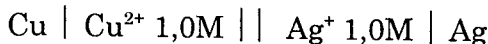
$$c) \quad \frac{6,0}{118,7} \times 2F = 0,10F.$$

Ghi chú: $Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$

Để khử 1,0 mol Sn^{2+} thành Sn cần 2,0 mol electron, mỗi mol electron ứng với một điện lượng là 1,0F. Vậy cần 2,0F để khử 1,0 mol Sn^{2+} thành Sn.

Bài tập tự giải

12.16. Một pin có cấu tạo như sau ở 25°C:



$$E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0,337V; \quad E^\circ(Ag^+/Ag) = +0,7991V$$

a) Hãy cho biết đâu là anot, catot của pin và cho biết chiều di chuyển các electron và các ion khi pin hoạt động.

b) Tính sức điện động của pin.

Đ.S. a) Anot là cực Cu, catot là cực Ag.

$$b) \quad \mathcal{E} = 0,462V$$

12.17. Một pin gồm một điện cực hydro ở điều kiện chuẩn và một điện cực niken nhúng trong dung dịch Ni^{2+} 0,010M có sức điện động 0,309V ở 25°C. Tính thế khử chuẩn của cặp Ni^{2+}/Ni ở 25°C, biết rằng điện cực niken là anot.

Đ.S. -0,250V.

12.18. Tích số tan của AgI ở 25°C là $1,0 \cdot 10^{-16}$ và $E^\circ(Ag^+/Ag) = +0,799V$:

a) Tính thế khử của cặp Ag^+/Ag trong dung dịch bão hoà AgI.

b) Bạc có thể đẩy được hydro khỏi dung dịch HI 1,0M và dung dịch HI $1,0 \cdot 10^{-2}M$ không?

Đ.S. a) $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,327\text{V}$

b) $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = -0,145\text{V}$ (trong HI 1,0M): đẩy được hidro.

$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = -0,027\text{V} > E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,118\text{V}$ trong dung dịch HI $1,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$, nên Ag không đẩy được hidro.

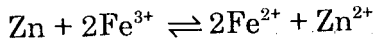
12.19. Ở 25°C : $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,229\text{V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763\text{V}$;

$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,771\text{V}$

a) Giải thích tại sao dung dịch muối Fe^{2+} không bảo quản được lâu trong không khí? P_{O_2} trong không khí là 0,20atm. Coi dung dịch bảo quản có pH = 1,0.

b) Trước khi xác định nồng độ Fe^{2+} , người ta thường cho vào dung dịch Fe^{2+} một ít Zn kim loại. Giải thích.

c) Tính hằng số cân bằng của phản ứng sau ở 25°C :



Đ.S. a) $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,16\text{V} > E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$: O_2 không khí oxi hoá Fe^{2+} .

c) $K = 1,0 \cdot 10^{52}$.

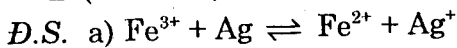
12.20. Trộn lẫn ba dung dịch sau: 25,0 mL $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 0,10M; 25,0mL $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1,0M; 50,0mL AgNO_3 0,60M. Cho thêm vào dung dịch một lượng bột Ag dư:

a) Viết phương trình phản ứng xảy ra ở 25°C .

b) Ở giá trị nào của tỷ số $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{Fe}^{2+}]$ phản ứng bắt đầu đổi chiều, nếu các điều kiện khác vẫn giữ như cũ?

c) Tính hằng số cân bằng của phản ứng thuận và nghịch ở 25°C .

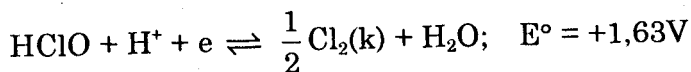
$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,771\text{V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80\text{V}$.



b) $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} < 0,92$

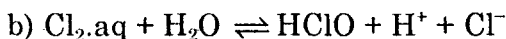
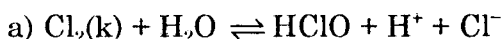
c) $K = 3,1$; $K' = 0,32$.

12.21. Cho biết ở 25°C :



$$\frac{[\text{Cl}_2 \cdot \text{aq}]}{P_{\text{Cl}_2}} = 0,066.$$

Tính hằng số cân bằng của các phản ứng sau ở 25°C:



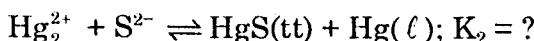
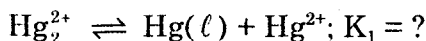
Đ.S. a) $2,65 \cdot 10^{-5}$.

b) $4,02 \cdot 10^{-4}$.

12.22. Ở 25°C: $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}) = +0,798\text{V}$; $E^\circ(\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}) = +0,910\text{V}$ và tích số tan của HgS là $K_s = 4,0 \cdot 10^{-53}$:

a) Hỏi có thể điều chế được dung dịch chứa các ion Hg_2^{2+} bằng phản ứng giữa Hg và Hg^{2+} không?

b) Tính hằng số cân bằng của hai phản ứng sau ở 25°C:



Đ.S. a) Điều chế được.

b) $K_1 = 1,26 \cdot 10^{-2}$ và $K_2 = 3,15 \cdot 10^{50}$

12.23. Một pin được cấu tạo như sau ở 25°C:



Sức điện động đo được 0,401V.

Xác định tích số tan của AgCl .

Đ.S. $1,6 \cdot 10^{-10}$

12.24. Thiết lập một pin sau ở 25°C:



Sức điện động bằng 0,4058V. Tính hằng số phân ly bazơ của CH_3COO^- .

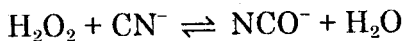
Đ.S. $5,7 \cdot 10^{-10}$.

12.25. Ở 25°C: $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0,682\text{V}$; $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,77\text{V}$;

$$E^\circ(\text{NCO}^-/\text{CN}^-) = -0,140\text{V}:$$

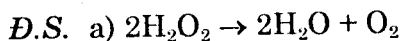
a) Hỏi H_2O_2 có tự phân huỷ trong dung dịch không? Viết phương trình phản ứng xảy ra.

b) Có thể dùng H_2O_2 để khử độc xianua CN^- trong nước bằng phản ứng sau ở 25°C:



Nồng độ CN^- trong nước là $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Hỏi với sự có mặt của H_2O_2 $0,10\text{M}$ có thể khử được hoàn toàn CN^- không? Tính nồng độ CN^- còn lại trong nước khi phản ứng kết thúc.

(Phỏng theo đề thi Olympic hoá học sinh viên toàn quốc Việt Nam lần thứ hai, năm 2004).



b) $[\text{CN}^-] = 1,8 \cdot 10^{-67} \text{M}$.

12.26. Để chuẩn độ hàm lượng Cl_2 trong nước sinh hoạt, người ta có thể dùng dung dịch KI ở 25°C .

a) Tính ΔG° và hằng số cân bằng K của phản ứng giữa $\text{Cl}_2(\text{k})$ và dung dịch 3I^- ở 25°C . Cho biết $E^\circ(\text{Cl}_2, \text{k}/\text{Cl}^-) = +1,36\text{V}$ và

$$E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = +0,54\text{V}.$$

b) Khi trong nước có mặt các ion Cu^{2+} , các ion Cu^{2+} sẽ cản trở sự định phân. Giải thích bằng tính toán, biết rằng

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0,16\text{V} \text{ và tích số tan của } \text{CuI} \text{ là } 1,0 \cdot 10^{-12}.$$

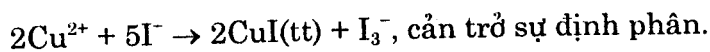
c) Thiết lập phương trình $E(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = f\{E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}), [\text{Cu}^{2+}], [\text{I}^-]\}$.

d) Tính hằng số cân bằng của phản ứng giữa 2Cu^{2+} và 5I^- ở 25°C và nồng độ các ion khi phản ứng ở trạng thái cân bằng, biết rằng nồng độ ban đầu là: $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-5}\text{M}$; $[\text{I}^-]_0 = 1,0\text{M}$.

(Đề thi Olympic hoá học sinh viên toàn quốc Việt Nam lần thứ hai, năm 2004).

Đ.S. a) $\Delta G_{298}^\circ = -158 \text{ kJ}$; $K = 6,3 \cdot 10^{27}$

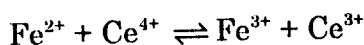
b) $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = +0,87\text{V} > E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = +0,54\text{V}$, nên xảy ra phản ứng:



c) $E(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) + \frac{RT}{F} \ln([\text{Cu}^{2+}].[\text{I}^-])$.

d) $K \approx 1,5 \cdot 10^{11}$; $[\text{I}^-] = 1,0\text{M}$; $[\text{I}_3^-] = 5,0 \cdot 10^{-6}\text{M}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 5,8 \cdot 10^{-9}\text{M}$.

12.27. Để chuẩn độ các ion Fe^{2+} có thể dùng dung dịch Ce^{4+} ở nhiệt độ 25°C :



$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77\text{V}; E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = +1,61\text{V}.$$

- a) Tính hằng số cân bằng K của phản ứng.
 b) Tính tỷ lệ $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{Fe}^{2+}]$ ở điểm tương đương.
 c) Tính thế ở điểm tương đương.

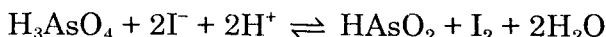
Đ.S. a) $K_C = 1,73 \cdot 10^{14}$

b) $1,32 \cdot 10^7$

c) $E_{cb} = 1,19\text{V}$.

12.28. Ở 25°C : $E^\circ(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = +0,559\text{V}$; $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,5355\text{V}$:

- a) Hỏi chiều của phản ứng sau ở điều kiện chuẩn và ở 25°C :

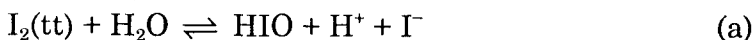


- b) Nếu chỉ biến đổi pH, các điều kiện khác giữ nguyên, thì ở giá trị nào của pH phản ứng bắt đầu đổi chiều?

Đ.S. a) Chiều thuận.

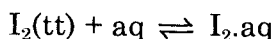
b) $\text{pH} > 0,40$.

12.29. $\text{I}_2(\text{tt})$ phản ứng với H_2O theo phương trình:



$E^\circ(\text{I}_2, \text{tt}/\text{I}^-) = +0,53\text{V}$; $E^\circ(\text{HIO}/\text{I}^-) = +0,99\text{V}$; $E^\circ(\text{I}_2, \text{aq}/\text{I}^-) = 0,62\text{V}$.

- a) Tính $E^\circ(\text{HIO}/\text{I}_2, \text{tt})$
 b) Tính hằng số cân bằng của phản ứng (a), nồng độ HIO , I^- và pH của dung dịch lúc cân bằng.
 c) Tính nồng độ I_2, aq trong dung dịch do phản ứng sau:



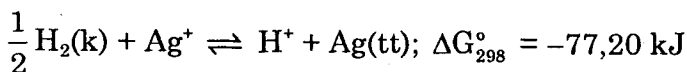
Đ.S. a) $1,45\text{V}$.

b) $K = 2,55 \cdot 10^{-16}$.

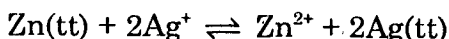
$[\text{HIO}] = [\text{H}^+] = [\text{I}^-] = 6,3 \cdot 10^{-6}\text{M}$; $\text{pH} = 5,2$.

c) $9,0 \cdot 10^{-4}\text{mol.L}^{-1}$.

12.30. $\text{Zn}(\text{tt}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2(\text{k}); \Delta G_{298}^\circ = -146,68\text{ kJ}$



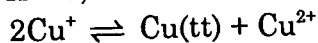
- a) Tính $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ và $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ ở 25°C .
 b) Tính hằng số cân bằng của phản ứng sau ở 25°C :



Đ.S. a) $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$

$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80\text{V}$

b) $K = 7,6 \cdot 10^{52}$



12.31.

Ở 25°C : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34\text{V}$, $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = +0,52\text{V}$

$K_s(\text{CuI}) = 1,0 \cdot 10^{-12}$:

a) Hỏi chiều phản ứng ở điều kiện chuẩn và 25°C ?

b) Tính hằng số cân bằng K của phản ứng.

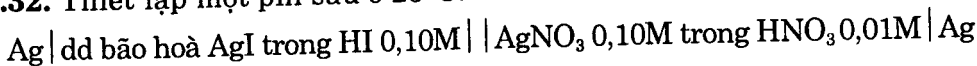
c) Tính $E^\circ(\text{CuI}/\text{Cu})$.

Đ.S. a) Chiều thuận

b) $K = 1,3 \cdot 10^6$

c) $E^\circ(\text{CuI}/\text{Cu}) = -0,19\text{V}$.

12.32. Thiết lập một pin sau ở 25°C :



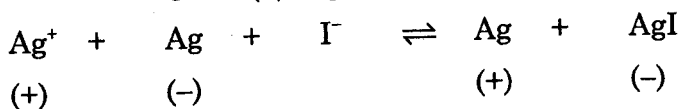
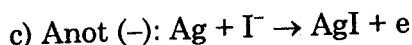
a) Chỉ rõ anot và catot của pin.

b) Tính sức điện động của pin (K_s của AgI là $10^{-16,2}$).

c) Viết các quá trình hoá học xảy ra ở các điện cực và phản ứng xảy ra trong pin khi pin hoạt động.

Đ.S. a) Anot bên trái, catot bên phải

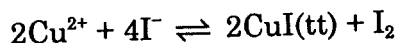
b) $\mathcal{E} = 0,84\text{V}$



12.33. a) Dung dịch A chứa KI 0,20M và CuI(tt) ở 25°C . Tính nồng độ

Cu^+ và I^- ở trạng thái cân bằng, biết $K_s(\text{CuI}) = 1,0 \cdot 10^{-12}$.

b) Nếu dung dịch A có thêm CuSO_4 0,20M và I_2 0,10M thì phản ứng sau xảy ra theo chiều nào?



$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16\text{V}$; $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54\text{V}$

Đ.S. a) $[\text{Cu}^+] = 5,0 \cdot 10^{-12}\text{M}$; $[\text{I}^-] = 0,20\text{M}$.

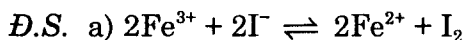
b) Chiều thuận.

12.34. Ở 25°C: $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77\text{V}$; $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,54\text{V}$:

a) Viết phương trình phản ứng xảy ra khi trộn 50,0 mL dung dịch FeCl_3 0,40M; 40,0 mL dung dịch FeCl_2 $5,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 100,0 mL dung dịch I_2 $2,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$ và 10,0 mL dung dịch KI 2,0M ở 25°C.

b) Tính hằng số cân bằng K của phản ứng.

c) Tính ΔG_{298} của phản ứng.

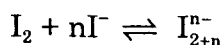


b) $K = 6,3 \cdot 10^7$

c) $\Delta G_{298} = 84,9 \text{ kJ}$.

12.35. Nhúng Pt vào dung dịch KI 1,0M và I_2 $1,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$ đo được $E = +0,476\text{V}$. Pha loãng 10,0 lần đo được $E = +0,536\text{V}$ (ở 298K):

a) Tính E° của cặp $\text{I}_{2+n}^{n-} / \text{I}^-$, biết rằng trong dung dịch phản ứng sau xảy ra gần hoàn toàn:

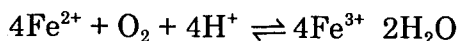


b) Tính giá trị của n.

Đ.S. a) $E^\circ = +0,535\text{V}$

b) $n = 1$.

12.36. a) Dung dịch axit chứa Fe^{2+} 0,10M bị oxi không khí oxi hóa:



Khi cân bằng được thiết lập $[\text{H}^+] = 0,10\text{M}$ và $P_{\text{O}_2} = 0,20\text{atm}$. Hỏi có bao nhiêu phần trăm Fe^{2+} không bị oxi hóa?

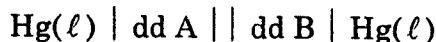
b) Dung dịch chứa Fe^{3+} 0,10M ở trong bình kín, không tiếp xúc với không khí. Ở đáy bình chứa bột Fe dư. Tính nồng độ Fe^{3+} ở trạng thái cân bằng.

$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,23\text{V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77\text{V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$.

Đ.S. a) $2,4 \cdot 10^{-5}\%$

b) $1,8 \cdot 10^{-22} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

12.37. Nhiều năm người ta không rõ ion thủy ngân (I) tồn tại trong dung dịch dưới dạng Hg_n^{n+} với giá trị n bằng bao nhiêu. Để xác định n, có thể thiết lập một pin như sau ở 18°C:



Dung dịch A chứa 0,263g Hg(I) nitrat trong 1,0 lít. Dung dịch B

chứa 2,630g Hg(I) nitrat trong 1,0 lít. Sức điện động đo được 0,0289V. Xác định giá trị của n.

Đ.S. $n = 2$, nghĩa là Hg_2^{2+}

12.38. Vàng trong tự nhiên thường lẫn trong các loại đá. Để thu hồi vàng, người ta nghiền vụn đá, rồi cho tác dụng với dung dịch NaCN có mặt oxi không khí (sục không khí vào hỗn hợp phản ứng). Oxi sẽ oxi hoá vàng thành $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Sau đó, người ta dùng bột kẽm đẩy vàng ra khỏi $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, còn kẽm chuyển thành $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$.

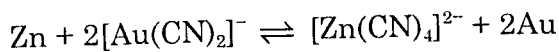
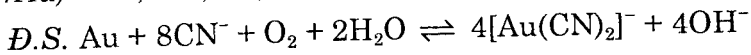
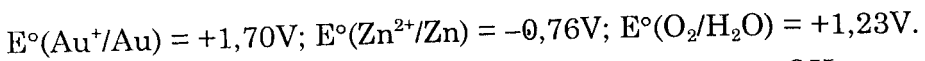
Hãy viết các phương trình hoá học xảy ra.

a) Giải thích tại sao vàng phản ứng được với oxi không khí (áp suất của oxi trong không khí là 0,20atm) trong dung dịch CN^- có giá trị pH vào khoảng 7,0 ở 25°C.

b) Tại sao Zn đẩy được vàng khỏi $\text{Au}(\text{CN})_2^-$?

c) Hối nồng CN^- ở trạng thái cân bằng phải là bao nhiêu để 99,0% vàng tồn tại dưới dạng $\text{Au}(\text{CN})_2^-$?

Các số liệu sau ở 25°C:



a) $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +0,81\text{V} > E^\circ(\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}) = -0,61\text{V}$,
nên O_2 không khí oxi hoá được Au ở pH = 7,0.

b) $E^\circ(\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}/\text{Zn}) = -1,37\text{V} < E^\circ(\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}) = -0,61\text{V}$,
nên Zn đẩy được vàng ra khỏi $\text{Au}(\text{CN})_2^-$.

c) $[\text{CN}^-] = 2,6 \cdot 10^{-19} \text{mol.L}^{-1}$.

12.39. a) Lắc bột Cu trong dung dịch CuSO_4 $1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ở 25°C. Tính nồng

độ Cu^+ , Cu^{2+} lúc cân bằng, biết rằng $K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = 1,2 \cdot 10^6$.

Tính $E_2^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu})$ và $E_3^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$, biết rằng $E_1^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34\text{V}$.

b) Tính E_4° của $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Cu}$, biết rằng hằng số tạo thành tổng hợp β_2 của ion phức $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ là $1,0 \cdot 10^{11}$.

c) E° của $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ là $0,050\text{V}$. Hỏi trong dung dịch NH_3 ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ có bị phân huỷ ra $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ không?

Đ.S. a) $[\text{Cu}^+] = 2,86 \cdot 10^{-5}\text{M}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 9,86 \cdot 10^{-4}\text{M}$.

$E_2^\circ = +0,52\text{V}$; $E_3^\circ = +0,16\text{V}$

b) $E_4^\circ = -0,13\text{V}$

c) Không xảy ra.

12.40. Để xác định số phối tử n và hằng số tạo thành tổng hợp β_n của ion phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$, người ta thiết lập một pin sau ở 25°C :

$\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3 \ 1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}, \text{NH}_3 \ C_1\text{M} \parallel \text{NH}_3 \ C_2\text{M}, \text{AgNO}_3 \ 1,0 \cdot 10^{-3}\text{M} \mid \text{Ag}$

a) $C_1 = 1,0\text{M}$; $C_2 = 0,20\text{M}$. Sức điện động đo được là $84,0 \text{ mV}$. Tính số phối tử n trong ion phức.

b) $C_1 = 1,0\text{M}$; $C_2 = 0$ thì sức điện động là $420,0 \text{ mV}$. Tính β_n của ion phức.

Đ.S. a) $n = 2$

b) $\beta_2 = 1,3 \cdot 10^7$.

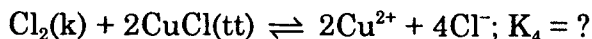
12.41. a) Cân bằng sau xảy ra trong dung dịch nước ở 25°C :



a) Tính hằng số cân bằng K_1 của phản ứng.

β) Một dung dịch chứa $\text{CuSO}_4 \ 0,10\text{M}$ và Cu dư. Tính nồng độ Cu^+ lúc cân bằng.

b) Tính hằng số cân bằng của các phản ứng sau ở 25°C :



c) Hỏi hằng số phân ly tổng hợp β_2^{-1} của ion phức $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ trong dung dịch phải nhỏ hơn giá trị nào, biết rằng $0,10\text{mol}$ $\text{CuCl}(\text{tt})$ hoà tan hoàn toàn được trong dung dịch $\text{NH}_3 \ 0,20\text{M}$. Hãy tính giá trị đó.

d) β_2^{-1} của ion phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ là $5,8 \cdot 10^{-8}$. Hỏi dung dịch $\text{NH}_3 \ 0,20\text{M}$ có hoà tan được hoàn toàn $0,10\text{mol}$ $\text{AgCl}(\text{tt})$ không?

Các số liệu sau ở 25°C:

$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = +0,522\text{V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34\text{V}$; $E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = +0,54\text{V}$;
 $E^\circ(\text{Cl}_2, \text{k}/\text{Cl}^-) = +1,36\text{V}$; Tích số tan của CuCl là $1,0 \cdot 10^{-6}$, của
 AgCl là $1,0 \cdot 10^{-10}$ và của CuI là $5,0 \cdot 10^{-12}$.

Đ.S. a) $K_1 = 1,44 \cdot 10^6$; $[\text{Cu}^+] = 2,64 \cdot 10^{-4}\text{M}$

b) $K_2 = 8,38 \cdot 10^{12}$; $K_3 = 2,10 \cdot 10^{-10}$; $K_4 = 4,62 \cdot 10^{28}$

c) $\beta_2^{-1} < 4,0 \cdot 10^{-14}$

d) Không tan hoàn toàn.

12.42. Để sản xuất một tấn nhôm, người ta điện phân boxit chứa 50,0% Al_2O_3 . Tính lượng boxit và thời gian tiến hành điện phân với cường độ dòng điện là $30,0 \cdot 10^3\text{A}$.

Đ.S. 3,8 tấn boxit; $t = 99$ giờ.

12.43. Khi điện phân dung dịch AgNO_3 thì sau một thời gian thu được 0,67g kết tủa:

a) Viết phản ứng xảy ra ở các điện cực khi điện phân với anot trơ.

b) Tính lượng điện đã dùng.

Đ.S. a) Ở catot: $\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$. Ở anot: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e} + 4\text{H}^+$

b) 599C.

12.44. Cần thời gian là bao nhiêu để mạ được một lớp crom từ dung dịch $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ dày $1,0 \cdot 10^{-2}\text{mm}$ lên một vật diện tích $0,250\text{m}^2$ bằng điện phân với dòng điện 25,0A, biết rằng khối lượng thể tích của crom là $7,19 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$?

Đ.S. 1,1 giờ.

PHỤ LỤC 1

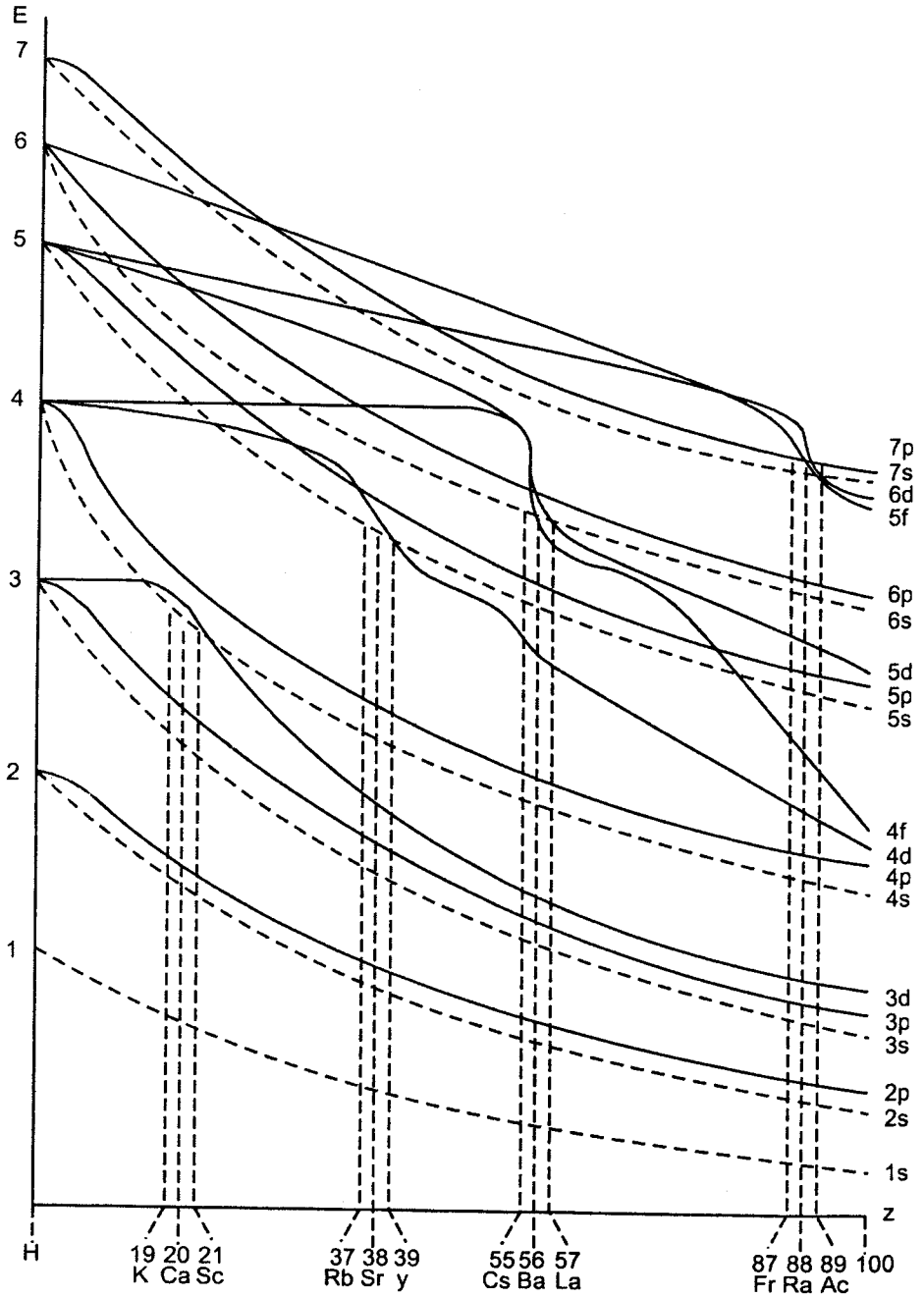
Những chữ số có nghĩa và quy tắc làm tròn số

1. Nếu cân có độ chính xác 0,1mg thì kết quả cân phải được ghi đến chữ số chỉ phần mười của miligam. Ví dụ, khi cân được 1,324g, phải ghi 1,3240g, mà không được ghi 1,324g hay 1,32400g, nghĩa là độ chính xác nằm giữa 1,3239 và 1,3241g: $(1,3240 \pm 0,0001)\text{g}$.
2. Trong một số, những chữ số khác chữ số không đều có nghĩa. Ví dụ, 213 có ba chữ số có nghĩa, 1,521 có bốn chữ số có nghĩa.
3. Chữ số không là có nghĩa nếu nó nằm giữa hai chữ số khác chữ số không hay nằm bên phải chữ số khác chữ số không. Chữ số không là không có nghĩa khi nó nằm bên trái chữ số khác chữ số không. Ví dụ:
35001: năm chữ số có nghĩa.
40,00: bốn chữ số có nghĩa.
0656: ba chữ số có nghĩa là 6, 5 và 6.
0,00502: ba chữ số có nghĩa là 5, 0 và 2, giá trị của nó nằm giữa các số 0,00501 và 0,00503. Số này có thể viết $5,02 \cdot 10^{-3}$.
4. Đối với những số không có dấu phẩy thập phân, các chữ số không ở cuối số có thể là có nghĩa hoặc không có nghĩa, nếu không có chỉ dẫn cụ thể.
Ví dụ, 5000 có thể có bốn chữ số có nghĩa, hoặc ba chữ số có nghĩa, hoặc hai chữ số có nghĩa, hoặc một chữ số có nghĩa. Nếu viết:
 $5,000 \cdot 10^3$: có bốn chữ số có nghĩa.
 $5,00 \cdot 10^3$: có ba chữ số có nghĩa.
 $5,0 \cdot 10^3$: có hai chữ số có nghĩa.
 $5 \cdot 10^3$: có một chữ số có nghĩa.
5. Kết quả của phép cộng hoặc trừ không thể có nhiều số thập phân hơn so với số hạng có ít số thập phân nhất. Ví dụ:
 $89,332 + 1,1 = 90,432$, chỉ lấy kết quả 90,4, vì số hạng 1,1 chỉ có một chữ số thập phân.
 $220,20 + 968,116 - 12,51 = 1175,806$, chỉ lấy 1175,81 (chữ số 1 ở cuối là do kết quả làm tròn, vì chữ số 6 ở cuối lớn hơn 4), còn nếu nhỏ hơn 5 thì bỏ đi).

6. Kết quả của phép nhân hay phép chia không thể có nhiều chữ số có nghĩa hơn so với thừa số kém chính xác nhất. Ví dụ:
 $36,54 \times 58,4 = 2133,936$, chỉ lấy $2,13 \cdot 10^3$, vì thừa số 58,4 chỉ có ba chữ số có nghĩa.
 $235,45 : 42,3 = 5,56619$, chỉ lấy 5,57, ứng với ba chữ số có nghĩa của thừa số 42,3.
7. Số nguyên tự nhiên được coi là số có vô hạn các chữ số có nghĩa, cũng vậy đối với số nghịch đảo của nó. Ví dụ:
 $M_{I_2} = 126,9 \times 2 = 253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ là giá trị chính xác, vì 2 là số nguyên tự nhiên, giá trị tìm được ứng đúng với bốn chữ số có nghĩa 126,9.
8. Tính logarit. Ví dụ:
 $-\lg 1,0 \cdot 10^{-7} = 7,00$, nghĩa là sau dấu phẩy phải lấy hai chữ số có nghĩa, ứng đúng với hai chữ số có nghĩa trong số $1,0 \cdot 10^{-7}$.
 $\lg 3,34 \cdot 10^{-5} = -4,476$, sau dấu phẩy có ba chữ số có nghĩa, tương tự ba chữ số có nghĩa trong số $3,34 \cdot 10^{-5}$.
 $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 6,47$ thì $[\text{H}^+] = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, chỉ lấy hai chữ số có nghĩa ứng với hai chữ số có nghĩa 47 sau dấu phẩy của giá trị pH.
 Như vậy đối với các kết quả của phép tính logarit các chữ số bên trái dấu phẩy thập phân (phần đặc tính) không được coi là các chữ số có nghĩa. Ví dụ:
 $\lg x = 6,47$ có hai chữ số có nghĩa là 4 và 7.
9. Trong các phép tính thường chỉ được làm tròn số ở kết quả cuối cùng.

PHỤ LỤC 2

Sự biến thiên năng lượng E các AO theo điện tích hạt nhân Z tăng dần



PHỤ LỤC 3

Các hằng số hoá lý

| | |
|---|---|
| Tốc độ ánh sáng chân không | $c = 299\,792\,458 \text{ m.s}^{-1}$ |
| Điện tích cơ bản | $e = 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ |
| Hằng số Planck | $h = 6,626075 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ |
| Hằng số Planck rút gọn ($\hbar = h/2\pi$) | $\hbar = 1,054572 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ |
| Hằng số điện môi của chân không | $\epsilon_0 = 8,854\,187\,817 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ |
| Hằng số Avogadro | $N_A = 6,022\,136 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| Hằng số khí lý tưởng | $R = 8,314510 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| Hằng số Boltzmann | $k_B = 1,380\,658 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ |
| Hằng số Faraday | $F = 96\,485,31 \text{ C.mol}^{-1}$ |
| Hằng số Rydberg | $R_H = 1,097\,373\,153 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ |
| Khối lượng electron | $m_e = 9,109\,389 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ |
| Khối lượng proton | $m_p = 1,672\,623 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ |
| Khối lượng nơtron | $m_n = 1,674\,928 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ |
| Bán kính Bohr | $a_0 = 52,917\,725 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ |
| Manheton Bohr | $\mu_B = 9,274\,015 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$ |
| Thể tích mol khí lý tưởng ($P = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $T = 273,15 \text{ K}$) | $V_m = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| Đơn vị khối lượng nguyên tử | $m_u = 1,6605402 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ |

Quan hệ giữa các đơn vị năng lượng

1 kJ.mol^{-1} tương đương với $0,239\,006 \text{ kcal.mol}^{-1}$ hay $1,036\,427 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$
hay $83,5935 \text{ cm}^{-1}$ hay $2,506\,069 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$.

($1 \text{ calo nhiệt tương đương với } 4,184 \text{ J}$)

1 eV tương đương với $96,4853 \text{ kJ.mol}^{-1}$ hay $23,0605 \text{ kcal.mol}^{-1}$ hay
 $8065,54 \text{ cm}^{-1}$ hay $2,417988 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$.

(1 eV tương đương với $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$)

Quan hệ giữa các đơn vị áp suất

1 atm tương đương với $1,013\,25 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ hay $1,01325 \text{ bar}$ hay $760,0 \text{ tor}$
(1 tor tương đương với 1 mmHg).

1 bar tương đương với 10^5 Pa hay $0,986\,923 \text{ atm}$ hay $750,062 \text{ tor}$.

1 atm kỹ thuật (1 at) tương đương với $9,80665 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ hay
 $735,561 \text{ tor}$.

PHỤ LỤC 4

Một số đơn vị hệ SI

Đơn vị cơ bản

| Đại lượng | Tên gọi | Ký hiệu |
|--|----------|---------|
| Độ dài | mét | m |
| Khối lượng | kilogram | kg |
| Thời gian | giây | s |
| Cường độ dòng điện | ampe | A |
| Nhiệt độ dùng trong nhiệt động lực học | kenvin | K |
| Lượng chất | mol | mol |
| Cường độ sáng | candela | cd |

Đơn vị dẫn xuất

| Đại lượng | Tên gọi | Ký hiệu | Đơn vị |
|-------------------------------|---------|----------|---|
| Tần số | héc | Hz | s^{-1} |
| Lực | niutơn | N | $m.kg.s^{-2}$ |
| Áp suất | pascal | Pa | $m^{-1}.kg.s^{-2} = N.m^{-2}$ |
| Năng lượng, công, lượng nhiệt | jun | J | $m^2.kg.s^{-2} = N.m$ |
| Công suất | oat | W | $m^2.kg.s^{-3} = J.s^{-1}$ |
| Lượng điện, diện tích | culông | C | s.A |
| Điện thế, sức điện động | von | V | $m^2.kg.s^{-3}.A^{-1} = J.A^{-1}.s^{-1} = W.A^{-1}$ |
| Điện trở | om | Ω | $m^2.kg.s^{-1}.A^{-2} = V.A^{-1}$ |
| Độ dẫn điện | ximen | S | $m^{-2}.kg^{-1}.s^3.A^2 = A.V^{-1} = \Omega^{-1}$ |

Tiếp đầu ngữ hệ đơn vị SI

| Thừa số | Tiếp đầu ngữ | Ký hiệu | Thừa số | Tiếp đầu ngữ | Ký hiệu |
|-----------|--------------|---------|------------|--------------|---------|
| 10^{18} | exa | E | 10^{-1} | deci | d |
| 10^{15} | peta | P | 10^{-2} | centi | c |
| 10^{12} | tera | T | 10^{-3} | mili | m |
| 10^9 | giga | G | 10^{-6} | micro | μ |
| 10^6 | mega | M | 10^{-9} | nano | n |
| 10^3 | kilo | k | 10^{-12} | pico | p |
| 10^2 | hecto | h | 10^{-15} | femto | f |
| 10 | deca | da | 10^{-18} | atto | a |

PHỤ LỤC 5

Năng lượng ion hoá ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) của một số nguyên tử

| Nguyên tử | I_1 | $I_2\cdot 10^{-2}$ | $I_3\cdot 10^{-2}$ | $I_4\cdot 10^{-2}$ | Nguyên tử | I_1 | $I_2\cdot 10^{-2}$ | $I_3\cdot 10^{-2}$ | $I_4\cdot 10^{-2}$ |
|-----------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| H | 1312 | | | | Ar | 1521 | 26,5 | 39,3 | (59) |
| He | 2372 | 52,2 | | | K | 419 | 30,6 | 43,9 | 58,5 |
| Li | 521 | 73,0 | 117,5 | | Ca | 590 | 11,5 | 49,2 | 65 |
| Be | 899 | 17,6 | 148,5 | 209,0 | Sc | 631 | 12,4 | 23,9 | 71,0 |
| B | 801 | 24,2 | 36,6 | 250,2 | Br | 1140 | 18,5 | 34,4 | 48,4 |
| C | 1087 | 23,9 | 46,2 | 62,2 | Kr | $13,5\cdot 10^2$ | 23,6 | 35,5 | (50) |
| N | 1402 | 28,6 | 45,7 | 74,7 | Rb | 403 | 26,3 | 38,3 | (51) |
| O | 1313 | 34,0 | 53,0 | 74,7 | Sr | 549 | 10,6 | (41) | 55,0 |
| F | 1681 | 33,7 | 60,5 | 84,2 | Y | 616 | 11,9 | 19,7 | (60) |
| Ne | 2081 | 39,5 | 61,7 | 93,0 | I | 1008 | 18,3 | (30) | (40) |
| Na | 496 | 45,6 | 69,2 | 95,4 | Xe | 1171 | 20,5 | 31,0 | (43) |
| Mg | 737 | 14,5 | 77,4 | 105,5 | Cs | 375 | 22,6 | (33) | (44) |
| Al | 577 | 18,1 | 27,5 | 115,8 | Ba | 503 | 9,6 | (36) | (47) |
| Cl | 1251 | 22,9 | 38,5 | 51,6 | La | 541 | 11,0 | 18,4 | (50) |

Năng lượng gắn kết electron thứ nhất ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) của một số nguyên tử

| IA | IIA | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIIIA |
|---------|-----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| H: -77 | | | | | | | He: (21) |
| Li: -58 | Be: (241) | B: -23 | C: -123 | N: 0 | O: -142 | F: -328 | Ne: (29) |
| Na: -53 | Mg: (230) | Al: -44 | Si: -120 | P: -74 | S: -200 | Cl: -349 | Ar: (35) |
| K: -48 | Ca: (154) | Ga: (-35) | Ge: -118 | As: -77 | Se: -195 | Br: -325 | Kr: (39) |
| Rb: -47 | Sr: (120) | In: -34 | Sn: -121 | Sb: -101 | Te: -190 | I: -295 | Xe: (40) |
| Cs: -45 | Ba: (52) | Tl: -48 | Pb: -101 | Bi: -100 | Po: ? | At: ? | Rn: ? |

PHỤ LỤC 6

Độ âm điện của một số nguyên tử

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He | | | | |
| 2,20 | | | | | | | | | | | | | | | | | 3,2 | | | | |
| 2,21 | | | | | | | | | | | | | | | | | 3,0 | | | | |
| 2,20 | | | | | | | | | | | | | | | | | - | | | | |
| Li | Be | | | | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| 0,97 | 1,47 | | | | | | | | | | | | | | | 2,01 | 2,50 | 3,07 | 3,50 | 4,10 | 5,1 |
| 0,84 | 1,40 | | | | | | | | | | | | | | | 1,93 | 2,48 | 2,33 | 3,17 | 3,90 | - |
| 0,98 | 1,57 | | | | | | | | | | | | | | | 2,04 | 2,55 | 3,04 | 3,44 | 3,98 | - |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| 1,01 | 1,23 | | | | | | | | | | | | | | | 1,47 | 1,74 | 2,06 | 2,44 | 2,83 | 3,3 |
| 0,74 | 1,17 | | | | | | | | | | | | | | | 1,64 | 2,25 | 1,84 | 2,28 | 2,95 | - |
| 0,93 | 1,31 | | | | | | | | | | | | | | | 1,61 | 1,93 | 2,19 | 2,58 | 3,16 | - |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | |
| 0,91 | 1,04 | 1,20 | 1,32 | 1,45 | 1,56 | 1,60 | 1,64 | - | - | 1,75 | 1,66 | 1,82 | 2,02 | 2,20 | 2,48 | 2,74 | 3,1 | | | | |
| 0,77 | 0,99 | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,36 | 1,49 | 1,82 | 2,50 | 1,59 | 2,18 | 2,62 | - | | | | |
| 0,82 | 1,00 | 1,36 | 1,54 | 1,63 | 1,66 | 1,55 | 1,83 | 1,88 | 1,91 | 1,90 | 1,65 | 1,81 | 2,01 | 2,18 | 2,55 | 2,96 | 2,91 | | | | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | |
| 0,89 | 0,99 | 1,11 | 1,22 | 1,23 | 1,30 | 1,36 | 1,42 | 1,45 | 1,35 | 1,42 | 1,46 | 1,49 | 1,72 | 1,82 | 2,01 | 2,21 | 2,4 | | | | |
| 0,50 | 0,85 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,57 | 2,44 | 1,46 | 2,08 | 2,52 | - | | | | |
| 0,82 | 0,95 | 1,22 | 1,33 | 1,64 | 2,16 | 1,92 | 2,18 | 2,28 | 2,20 | 1,93 | 1,69 | 1,78 | 1,80 | 2,05 | 2,09 | 2,66 | 2,60 | | | | |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | |
| 0,86 | 0,97 | 1,08 | 1,23 | 1,33 | 1,40 | 1,46 | 1,52 | 1,55 | 1,44 | 1,42 | 1,44 | 1,44 | 1,55 | 1,67 | 1,76 | 1,90 | - | | | | |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | | |
| 0,79 | 0,89 | 1,10 | 1,29 | 1,50 | 2,26 | 1,94 | 2,18 | 2,20 | 2,28 | 2,54 | 2,00 | 1,62 | 1,87 | 2,02 | 2,0 | 2,2 | - | | | | |
| Fr | Ra | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0,86 | 0,97 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| - | - | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0,7 | 0,9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | | |
|------|---|-----------------------|
| H | — | Thang Allred – Rochow |
| 2,20 | — | Thang Mulliken |
| 2,21 | — | Thang Pauling |
| 2,20 | — | |

PHỤ LỤC 7

Bán kính (nm) của một số ion (theo Pauling)

| | | | | |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Li ⁺ : 0,060 | Na ⁺ : 0,095 | K ⁺ : 0,133 | Rb ⁺ : 0,148 | Cs ⁺ : 0,169 |
| F ⁻ : 0,136 | Cl ⁻ : 0,181 | Br ⁻ : 0,195 | I ⁻ : 0,216 | H ⁻ : 0,208 |
| | Mg ²⁺ : 0,065 | Ca ²⁺ : 0,099 | Sr ²⁺ : 0,113 | Ba ²⁺ : 0,135 |
| O ²⁻ : 0,140 | S ²⁻ : 0,184 | Se ²⁻ : 0,198 | Te ²⁻ : 0,221 | |

Bán kính cộng hoá trị và kim loại (nm) của các nguyên tố

| | | | | | | | | |
|---|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| H 0,037065 (0,030) ⁽¹⁾ | F 0,0709 | Cl 0,0994 | Br 0,1142 | I 0,1333 | At | | Lu 0,1717 | Lr |
| | O 0,074 | S 0,103 | Se 0,1161 | Te 0,1432 | Po 0,167 | | Yb 0,1940 | No |
| | N 0,0726 | P 0,110 | As 0,125 | Sb 0,145 | Bi 0,155 | | Tm | Md |
| | C 0,077226 | Si 0,1176 | Ge 0,1225 | Sn 0,1405 | Pb 0,1750 | | Er 0,1734 | Fm |
| | B 0,0795 | Al 0,1432 | Ga 0,1221 | In 0,1626 | Tl 0,1704 | | Ho 0,1743 | Es |
| | | | Zn 0,1333 | Cd 0,1489 | Hg 0,1503 | | Dy 0,1752 | Cf |
| | | | Cu 0,1278 | Ag 0,1445 | Au 0,1442 | | Tb 0,1763 | Bk |
| | | | Ni 0,1246 | Pd 0,1376 | Pt 0,1388 | | Gd 0,1787 | Cm |
| | | | Co 0,1253 | Rh 0,1345 | Ir 0,1357 | | Eu 0,1995 | Am |
| | | | Fe 0,1241 | Ru 0,1325 | Os 0,1338 | | Sm | Pu 0,1513 |
| | | | Mn 0,1366 | Tc 0,1352 | Re 0,1371 | | Pm | Np 0,131 |
| | | | Cr 0,1249 | Mo 0,1363 | W 0,1371 | | Nd 0,1814 | U 0,139 |
| | | | V 0,1311 | Nb 0,1429 | Ta 0,143 | | Pr 0,1820 | Pa 0,1606 |
| | | | Ti 0,1448 | Zr 0,1589 | Hf 0,1564 | | Ce 0,1825 | Th 0,1798 |
| | | | Sc 0,1606 | Y 0,1776 | La 0,1869 | Ac 0,1878 | | |
| | Be 0,1113 | Mg 0,1599 | Ca 0,1974 | Sr 0,2152 | Ba 0,2174 | Ra | | |
| | Li 0,1519 | Na 0,1858 | K 0,2272 | Rb 0,248 | Cs 0,2655 | Fr | | |

(1) Giá trị 0,37065 nm được tính từ phân tử H₂, giá trị 0,30 là giá trị trung bình được tính từ nhiều hợp chất khác của hidro.

PHỤ LỤC 8

Số liệu nhiệt động ở 1atm và 25°C

| Chất | ΔH_f° (kJ/mol) | ΔG_f° (kJ/mol) | S° (J/K.mol) | C_p° (J/K.mol) |
|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------|
| Ag (tt) | 0 | 0 | 42,7 | 25,48 |
| Ag ⁺ (aq) | 105,9 | 77,1 | 73,9 | |
| AgCl (tt) | -127,0 | -109,7 | 96,1 | 50,78 |
| AgBr (tt) | -99,5 | -95,9 | 107,1 | 52,38 |
| AgI (tt) | -62,4 | -66,3 | 114,2 | 54,43 |
| AgNO ₃ (tt) | -123,1 | -32,2 | 140,9 | (93,05) |
| Al (tt) | 0 | 0 | 28,3 | 24 34 |
| Al ³⁺ (aq) | -524,7 | -481,2 | -313,38 | |
| Al ₂ O ₃ (tt) | -1669,8 | -1576,4 | 50,99 | 79,0 |
| As (tt) | 0 | 0 | 35,15 | 24,64 |
| AsO ₄ ³⁻ (aq) | -870,3 | -635,97 | -144,77 | |
| AsH ₃ (k) | 171,5 | | | |
| H ₃ AsO ₄ (tt) | -900,4 | | | |
| Au (tt) | 0 | 0 | 47,7 | 25,23 |
| Au ₂ O ₃ (tt) | 80, 8 | 163,2 | 125,5 | |
| AuCl (tt) | - 35,2 | | | |
| AuCl ₃ (tt) | - 118,4 | | | |
| B (tt) | 0 | 0 | 6,5 | 11,96 |
| B ₂ O ₃ (tt) | - 1263,6 | -1184,1 | 54,0 | |
| H ₃ BO ₃ (tt) | - 1087,8 | -963,16 | 89,58 | |
| H ₃ BO ₃ (aq) | - 1067,8 | -963,3 | 159,8 | |
| Ba (tt) | 0 | 0 | 66,9 | 26,36 |
| Ba ²⁺ (aq) | - 538,4 | -560,66 | 12,55 | |
| BaO (tt) | -558,2 | -528,4, | 70,3 | 47,23 |
| BaCl ₂ (tt) | -860,1 | -810,86 | 125,5 | 75,3 |
| BaSO ₄ (tt) | -1464,4 | -1353,1 | 132,2 | 101,8 |
| BaCO ₃ (tt) | -1218,8 | -1138,9 | 112,1 | 85,35 |

| Chất | ΔH_f° (kJ/mol) | ΔG_f° (kJ/mol) | S° (J/K.mol) | C_p° (J/K.mol) |
|--|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------|
| Be (tt) | 0 | 0 | 9,5 | 16,44 |
| BeO (tt) | -610,9 | -581,58 | 14,1 | 25,4 |
| Br (l) | 0 | 0 | 152,3 | 75,71 |
| Br ⁻ (aq) | -120,9 | -102,8 | 80,7 | |
| HBr (k) | -36,2 | -53,2 | 198,48 | 29,12 |
| C (graphit) | 0 | 0 | 5,69 | 8,53 |
| C (kim cương) | 1,90 | 2,87 | 2,4 | 6,07 |
| CO (k) | -110,5 | -137,3 | 197,9 | 29,15 |
| CO ₂ (k) | -393,5 | -394,4 | 213,6 | 37,13 |
| CO ₂ (aq) | -412,9 | -386,2 | 121,3 | |
| CO ₃ ²⁻ (aq) | -676,3 | -528,1 | -53,1 | |
| HCO ₃ ⁻ (aq) | -699,1 | -587,1 | 94,98 | |
| H ₂ CO ₃ (aq) | -699,7 | -623,2 | 187,4 | |
| CS ₂ (k) | 115,3 | 65,1 | 237,8 | 45,65 |
| CS ₂ (l) | 87,9 | 63,6 | 151,0 | 75,65 |
| HCN(aq) | 105,4 | 112,1 | 128,9 | |
| CN ⁻ (aq) | 151,0 | 165,69 | 117,99 | |
| CO(NH ₂) ₂ (tt) | -333,19 | -197,15 | 104,6 | 93,14 |
| CO(NH ₂) ₂ (aq) | -319,2 | -203,84 | 173,85 | |
| Ca (tt) | 0 | 0 | 41,6 | 26,28 |
| Ca ²⁺ (aq) | -542,96 | -553,0 | -55,2 | |
| CaO (tt) | -635,6 | -604,2 | 39,8 | 42,80 |
| Ca(OH) ₂ (tt) | -986,6 | -896,8 | 76,2 | 87,5 |
| CaF ₂ (tt) | -1214,6 | -1161,9 | 68,87 | 67,03 |
| CaCl ₂ (tt) | -794,96 | -750,19 | 113,8 | 72,61 |
| CaSO ₄ (tt) | -1432,69 | -1320,3 | 106,69 | 99,66 |
| CaCO ₃ (tt) | -1206,9 | -1128,8 | 92,9 | 81,85 |
| Cd (tt) | 0 | 0 | 51,46 | 25,90 |
| Cd ²⁺ (aq) | -72,38 | -77,7 | -61,09 | |
| CdO (tt) | -254,6 | -225,06 | 54,8 | 43,43 |
| CdCl ₂ (tt) | -389,1 | -342,59 | 118,4 | 73,22 |
| CdSO ₄ (tt) | -926,17 | -820,2 | 137,2 | 99,60 |
| Cl ₂ (k) | 0 | 0 | 223,0 | 33,84 |
| Cl ⁻ (aq) | -167,2 | -131,2 | 56,5 | |
| HCl (k) | -92,3 | -95,27 | 187,0 | 29,12 |

| Chất | ΔH_f° (kJ/mol) | ΔG_f° (kJ/mol) | S° (J/K.mol) | C_p° (J/K.mol) |
|---|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------|
| Co (tt) | 0 | 0 | 28,45 | 24,6 |
| Co ²⁺ (aq) | -67,36 | -51,46 | 115,2 | |
| CoO (tt) | -239,3 | -213,38 | 43,9 | |
| Cr (tt) | 0 | 0 | 23,77 | 23,35 |
| Cr ²⁺ (aq) | -138,9 | | | |
| Cr ₂ O ₃ (tt) | -1128,4 | -1046,8 | 81,17 | 104,6 |
| CrO ₄ ²⁻ (aq) | -863,16 | -706,26 | 38,49 | |
| Cr ₂ O ₇ ²⁻ (aq) | -1460,6 | -1257,29 | 213,8 | |
| Cs (tt) | 0 | 0 | 82,8 | 31,4 |
| Cs ⁺ (aq) | -247,69 | -282,0 | 133,05 | |
| Cu (tt) | 0 | 0 | 33,3 | 24,51 |
| Cu ⁺ (aq) | 51,88 | 50,2 | -26,36 | |
| Cu ²⁺ (aq) | 64,39 | 64,98 | 98,7 | |
| CuO (tt) | -155,2 | -127,2 | 43,5 | 44,78 |
| Cu ₂ O (tt) | -166,69, | -146,,36 | 100,8 | 63,64 |
| CuCl (tt) | -134,7 | -118,8 | 91,6 | 56,1 |
| CuCl ₂ (tt) | -205,85 | | | 79,5 |
| CuS(tt) | -48,5, | 49,0 | 66,5 | 47,82 |
| CuSO ₄ (tt) | -769,86 | -661,9 | 113,39 | 100,0 |
| F ₂ (k) | 0 | 0 | 203,34 | 31,32 |
| F ⁻ (aq) | -329,1 | -276,48 | -9,6 | |
| HF (k) | -271,6 | -270,7 | 173,5 | 29,16 |
| Fe(tt) | 0 | 0 | 27,2 | 25,23 |
| Fe ²⁺ (aq) | -87,86 | -84,9 | -113,39 | |
| Fe ³⁺ (aq) | -47,7 | -10,5 | -293,3 | |
| Fe ₂ O ₃ (tt) | -822,2 | -741,0 | 90,0 | 103,70 |
| Fe(OH) ₂ (tt) | -568,19 | 483,55 | 79,5 | |
| Fe(OH) ₃ (tt) | -824,25 | | | |
| H (k) | 218,2 | 203,2 | 114,6 | 20,79 |
| H ₂ (k) | 0 | 0 | 131,0 | 28,83 |
| H ⁺ (aq) | 0 | 0 | 0 | |
| OH ⁻ (aq) | -229,94 | -157,30 | -10,5 | |
| H ₂ O (k) | -241,8 | -228,6 | 188,7 | 33,56 |
| H ₂ O (l) | -285,8 | -237,2 | 69,9 | 75,31 |
| H ₂ O ₂ (l) | -187,6 | -118,1 | | 88,41 |

| Chất | ΔH_f° (kJ/mol) | ΔG_f° (kJ/mol) | S° (J/K.mol) | C_p° (J/K.mol) |
|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------|
| Hg (l) | 0 | 0 | 77,4 | 27,82 |
| Hg ²⁺ (aq) | | -164,38 | | |
| HgO (tt) | -90,7 | -58,5 | 72,0 | 45,73 |
| HgCl ₂ (tt) | -230,1 | | | 76,60 |
| Hg ₂ Cl ₂ (tt) | -264,9 | -210,66 | 196,2 | 101,67 |
| HgS (tt) | -58,16 | -48,8 | 77,8 | 50,21 |
| HgSO ₄ (tt) | -704,17 | | | |
| Hg ₂ SO ₄ (tt) | -741,99 | -623,92 | 200,75 | 131,80 |
| I ₂ (tt) | 0 | 0 | 116,7 | 54,44 |
| I ⁻ (aq) | 55,9 | 51,67 | 109,37 | |
| HI (k) | 25,9 | 1,30 | 206,3 | 29,16 |
| K (tt) | 0 | 0 | 63,6 | 29,96 |
| K ⁺ (aq) | -251,2 | -282,28 | 102,5 | |
| KOH (tt) | -425,85 | | | |
| KCl (tt) | -435,87 | -408,3 | 82,68 | 51,49 |
| KClO ₃ (tt) | -391,20 | -289,9 | 142,97 | 100,25 |
| KClO ₄ (tt) | -433,46 | -304,18 | 151,0 | |
| KBr (tt) | -392,17 | -379,2 | 96,4 | 53,62 |
| KI (tt) | -327,65 | -322,29 | 104,35 | 55,06 |
| KNO ₃ (tt) | -492,7 | -393,1 | 132,9 | 96,27 |
| Li (tt) | 0 | 0 | 28,0 | 23,64 |
| Li ⁺ (aq) | -278,46 | -293,8 | 14,2 | |
| Li ₂ O (tt) | -595,8 | | | |
| LiOH (tt) | -487,2 | -443,9 | 50,2 | 49,58 |
| Mg (tt) | 0 | 0 | 32,5 | 24,8 |
| Mg ²⁺ (aq) | -461,96 | -456,0 | -117,99 | |
| MgO (tt) | -601,8 | -569,6 | 26,78 | 37,41 |
| Mg(OH) ₂ (tt) | -924,66 | -833,75 | 63,1 | 76,99 |
| MgCl ₂ (tt) | -641,8 | -592,3 | 89,5 | 71,03 |
| MgSO ₄ (tt) | -1278,2 | -1173,6 | 91,6 | |
| MgCO ₃ (tt) | -1112,9 | -1029,3 | 65,69 | 75,52 |
| Mn (tt) | 0 | 0 | 31,76 | 26,32 |
| Mn ²⁺ (aq) | -218,8 | -223,4 | -83,68 | |
| MnO ₂ (tt) | -520,9 | -466,1 | 53,1 | 54,02 |

| Chất | ΔH_f° (kJ/mol) | ΔG_f° (kJ/mol) | S° (J/K.mol) | C_p° (J/K.mol) |
|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------|
| N_2 (k) | 0 | 0 | 191,5 | 29,10 |
| N_3^- (aq) | 245,18 | | | |
| NH_3 (k) | -46,3 | -16,6 | 193,0 | 35,65 |
| NH_4^+ (aq) | -132,80 | -79,5 | 112,8 | |
| NH_4Cl (tt) | -315,39 | -203,89 | 94,56 | 84,10 |
| NH_3 (aq) | -366,1 | -263,76 | 181,17 | |
| N_2H_4 (l) | 50,4 | | | |
| NO (k) | 90,4 | 86,7 | 210,6 | 29,83 |
| NO_2 (k) | 33,85 | 51,8 | 240,46 | 37,11 |
| N_2O_4 (k) | 9,66 | 98,29 | 304,3 | 78,99 |
| N_2O (k) | 81,56 | 103,6 | 219,99 | 38,71 |
| HNO_2 (aq) | -118,8 | -53,6 | | |
| HNO_3 (l) | -173,2 | -79,9 | 155,6 | 109,87 |
| NO_3^- (aq) | -206,57 | -110,5 | 146,4 | |
| Na (tt) | 0 | 0 | 51,05 | 28,22 |
| Na^+ (aq) | -239,66 | -261,87 | 60,25 | |
| Na_2O (tt) | -415,89 | -376,56 | 72,8 | 72,43 |
| $NaCl$ (tt) | -411,0 | -384,0 | 72,38 | 50,79 |
| NaI (tt) | -288,0 | | | 54,31 |
| Na_2SO_4 (tt) | -1384,49 | -1266,8 | 149,49 | 130,8 |
| $NaNO_3$ (tt) | -466,68 | -365,89 | 116,3 | 93,05 |
| Na_2CO_3 (tt) | -1130,9 | -1047,67 | 135,98 | 110,0, |
| $NaHCO_3$ (tt) | -947,68 | -851,86 | 102,09 | 87,72 |
| Ni (tt) | 0 | 0 | 30,1 | 26,05 |
| Ni^{2+} (aq) | -64,0 | -46,4 | 159,4 | |
| NiO (tt) | -244,35 | -216,3 | 38,58 | 44,27 |
| $Ni(OH)_2$ (tt) | -538,06 | -453,1 | 79,5 | |
| O (k) | 249,4 | 230,1 | 160,95 | 21,90 |
| O_2 (k) | 0 | 0 | 205,0 | 29,36 |
| O_3 (aq) | -12,09 | 16,3 | 110,88 | |
| O_3 (k) | 142,2 | 163,4 | 237,6 | 39,20 |

| Chất | ΔH_f° (kJ/mol) | ΔG_f° (kJ/mol) | S° (J/K.mol) | C_p° (J/K.mol) |
|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------|
| P (trắng) | 0 | 0 | 44,0 | 23,22 |
| P (đỏ) | -18,4 | 13,8 | 29,3 | 20,83 |
| PO_4^{3-} (aq) | -1284,07 | -1025,59 | -217,57 | |
| P_4O_{10} (tt) | -3012,48 | | | 204,8 |
| PH_3 (k) | 9,25 | 18,2 | 210,0 | |
| HPO_4^{2-} (aq) | -1298,7 | -1094,1 | -35,98 | |
| $H_2PO_4^-$ (aq) | -1302,48 | -1135,1 | 89,1 | |
| Pb (tt) | 0 | 0 | 64,89 | 26,82 |
| Pb^{2+} (aq) | 1,6 | 24,3 | 21,3 | |
| PbO (tt) | -217,86 | -188,49 | 69,45 | 45,86 |
| PbO_2 (tt) | -276,65 | -218,99 | 76,57 | 62,89 |
| $PbCl_2$ (tt) | -359,2 | -313,97 | 136,4 | 76,78 |
| PbS (tt) | -94,3 | -92,68 | 91,2 | 35,02 |
| $PbSO_4$ (tt) | -918,4 | -811,2 | 147,28 | 104,3 |
| Pt (tt) | 0 | 0 | 41,84 | 26,57 |
| $PtCl_4^{2-}$ (aq) | -516,3 | -384,5 | 175,7 | |
| Rb (tt) | 0 | 0 | 69,45 | 30,42 |
| Rb^+ (aq) | -246,4 | -282,2 | 124,27 | |
| S (trục thoi) | 0 | 0 | 31,88 | 22,60 |
| S (một nghiêng) | 0,30 | 0,10 | 32,55 | 23,64 |
| SO_2 (k) | -296,1 | -300,4 | 248,5 | 39,87 |
| SO_3 (k) | -395,2 | -370,4 | 256,2 | 50,63 |
| SO_3^{2-} (aq) | -624,25 | -497,06 | 43,5 | |
| SO_4^{2-} (aq) | -907,5 | -741,99 | 17,15 | |
| H_2S (k) | -20,15 | -33,0 | 205,64 | 33,97 |
| HSO_3^- (aq) | -627,98, | -527,3 | 132,38 | |
| HSO_4^- (aq) | -885,75 | -752,87 | 126,86 | |
| H_2SO_4 (l) | -811,3 | | | |
| SF_6 (k) | -1096,2 | | | |
| Se (tt) | 0 | 0 | 42,44 | 25,36 |
| SeO_2 (tt) | -225,35 | | | |
| H_2Se (k) | 29,7 | 15,90 | 218,9 | |

| Chất | ΔH_f° (kJ/mol) | ΔG_f° (kJ/mol) | S° (J/K.mol) | C_p° (J/K.mol) |
|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------|
| Si (tt) | 0 | 0 | 18,70 | 19,8 |
| SiO ₂ (tt) | -859,3 | -805,0 | 41,84 | 44,48 |
| Sr (tt) | 0 | 0 | 54,39 | 25,1 |
| Sr ²⁺ (aq) | -545,5 | -557,3 | 39,33 | |
| SrCl ₂ (tt) | -828,4 | -781,15 | 117,15 | |
| SrSO ₄ (tt) | -1444,74 | -1334,28 | 121,75 | 107,8 |
| SrCO ₃ (tt) | -1218,38 | -1137,6 | 97,07 | |
| W (tt) | 0 | 0 | 33,47 | 24,8 |
| WO ₃ (tt) | -840,3 | -763,45 | 83,26 | |
| WO ₄ ⁻ (aq) | -1115,45 | | | |
| Zn (tt) | 0 | 0 | 41,6 | 25,48 |
| Zn ²⁺ (aq) | -152,4 | -147,2 | 106,48 | |
| ZnO (tt) | -348,0 | -318,2 | 43,9 | 40,25 |
| ZnCl ₂ (tt) | -415,89 | -369,26 | 108,37 | |
| ZnS (tt) | -202,9 | -198,3 | 57,7 | 46,02 |
| ZnSO ₄ (tt) | -978,6 | -871,6 | 124,7 | 97,35 |

| Chất | Công thức | ΔH_f° (kJ/mol) | ΔG_f° (kJ/mol) | S° (J/K.mol) | C_p° (J/K.mol) |
|--------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|--------------------------|
| Axit axetic (l) | CH ₃ COOH | -484,2 | -389,45 | 159,83 | 123,4 |
| Andehit axetic (k) | CH ₃ CHO | -166,35 | -139,08 | 264,2 | 54,64 |
| Axeton (l) | CH ₃ COCH ₃ | -246,8 | -153,55 | 198,74 | 125 |
| Axetilen (k) | C ₂ H ₂ | 226,6 | 209,2 | 200,8 | 43,93 |
| Benzen (l) | C ₆ H ₆ | 49,04 | 124,5 | 124,5 | 136,1 |
| Etanol (l) | C ₂ H ₅ OH | -276,98 | -174,18 | 161,04 | 111,4 |
| Etan (k) | C ₂ H ₆ | -84,7 | -32,89 | 229,49 | 52,70 |
| Etilen (k) | C ₂ H ₄ | 52,3 | 68,1 | 219,45 | 43,63 |
| Axit fomic (l) | HCOOH | -409,2 | -346,0 | 128,95 | 48,7 |
| Glucosơ (tt) | C ₆ H ₁₂ O ₆ | -1274,5 | -910,56 | 212,1 | |
| Metan (k) | CH ₄ | -74,85 | -50,8 | 186,19 | 35,79 |
| Metanol (l) | CH ₃ OH | -238,7 | -166,3 | 126,78 | 81,6 |
| Saccarozơ (tt) | C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ | -2221,7 | -1544,3 | 360,24 | 425 |

PHỤ LỤC 9

Thế khử chuẩn của các cặp oxi hoá – khử ở 25 °C

(Trong môi trường axit)

| Cặp oxi hoá – khử | E°(V) | Cặp oxi hoá – khử | E°(V) |
|--|---------|--|---------|
| AgI/Ag | - 0,151 | As/AsH ₃ | -0,60 |
| Ag(S ₂ O ₃) ₂ ²⁻ / Ag | +0,01 | HAsO ₂ /As | +0,247 |
| AgBr/Ag | +0,095 | H ₃ AsO ₄ /HAsO ₂ | +0,559 |
| AgCl/Ag | +0,222 | Au(CNS) ₄ ⁻ / Au | +0,66 |
| AgIO ₃ /Ag | +0,35 | AuBr ₄ ⁻ / Au | +0,87 |
| Ag ₂ CrO ₄ /Ag | +0,446 | AuBr ₂ ⁻ / Au | +0,96 |
| Ag ₂ MoO ₄ /Ag | +0,49 | AuCl ₄ ⁻ / Au | +1,00 |
| AgBrO ₃ /Ag | +0,55 | Au(OH) ₃ /Au | +1,45 |
| AgNO ₂ /Ag | +0,564 | Au ³⁺ /Au | +1,50 |
| AgCH ₃ COO/Ag | +0,643 | Au ⁺ /Au | +1,68* |
| Ag ₂ SO ₄ /Ag | +0,653 | H ₃ BO ₃ /B | -0,87 |
| Ag ⁺ /Ag | +0,7991 | Ba ²⁺ /Ba | -2,90 |
| Ag ²⁺ /Ag ⁺ | +1,98 | Be ²⁺ /Be | - 1,85 |
| AlF ₆ ³⁻ / Al | -2,07 | BiOCl/Bi | +0,16 |
| Al ³⁺ /Al | -1,66 | BiO ⁺ /Bi | +0,32 |
| Am ³⁺ /Am | -2,32 | Bi ₂ O ₄ /BiO ⁺ | +1,59 |
| AmO ₂ ⁺ / Am ⁴⁺ | +1,26 | Bk ⁴⁺ /Bk ³⁺ | +1,6 |
| AmO ₂ ²⁺ / AmO ₂ ⁺ | +1,64 | Br ₂ /Br ⁻ | +1,0652 |
| AmO ₂ ²⁺ / Am ³⁺ | +1,69 | BrO ₃ ⁻ / Br ₂ | +1,52 |
| AmO ₂ ⁺ / Am ³⁺ | +1,725 | HBrO/Br ₂ | +1,59 |
| Am ⁴⁺ /Am ³⁺ | +2,18 | | |

| Cặp oxi hoá – khử | E°(V) | Cặp oxi hoá – khử | E°(V) |
|---|---------|---|--------|
| HCNO/C ₂ N ₂ | -0,33 | CuI/Cu | -0,185 |
| CO ₂ /HCOOH | -0,196 | CuBr/Cu | +0,033 |
| HCOOH/HCHO | +0,056 | CuCl/Cu | +0,137 |
| C/CH ₄ | +0,13 | Cu ²⁺ /Cu ⁺ | +0,153 |
| C ₂ N ₂ /HCN | +0,37 | Cu ²⁺ /Cu | +0,337 |
| C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆ | +0,52 | Cu ⁺ /Cu | +0,521 |
| CH ₃ OH/CH ₄ | +0,586 | Cu ²⁺ /CuCl | +0,538 |
| C ₂ H ₂ /C ₂ H ₄ | +0,73 | Cu ²⁺ /CuBr | +0,640 |
| CCl ₄ /C | +1,18 | Cu ²⁺ /CuI | +0,86 |
| Ca ²⁺ /Ca | -2,87 | Cu ²⁺ /Cu(CN) ₂ ⁻ | +1,12 |
| Cd ²⁺ /Cd | -0,403 | Eu ³⁺ /Eu ²⁺ | -0,43 |
| Ce ³⁺ /Ce | -2,48 | F ₂ O/H ₂ O | +2,1 |
| Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ | +1,61 | F ₂ /F ⁻ | +2,87 |
| ClO ₄ ⁻ / ClO ₃ ⁻ | +1,19 | F ₂ /HF | +3,06 |
| ClO ₃ ⁻ / HClO ₂ | +1,21 | Fe ²⁺ /Fe | -0,440 |
| ClO ₂ /HClO ₂ | +1,275 | Fe(CN) ₆ ³⁻ / Fe(CN) ₆ ⁴⁻ | +0,36 |
| Cl ₂ /Cl ⁻ | +1,3595 | Fe ³⁺ /Fe ²⁺ | +0,771 |
| HClO/Cl ₂ | +1,63 | FeO ₄ ²⁻ / Fe ³⁺ | +1,9 |
| HClO ₂ /HClO | +1,64 | Ga ³⁺ /Ga | -0,53 |
| Co ²⁺ /Co | -0,277 | Gd ³⁺ /Gd | -2,40 |
| Co ³⁺ /Co ²⁺ | +1,82 | | |
| Cr ³⁺ /Cr | -0,74 | GeO ₂ /Ge | -0,15 |
| Cr ³⁺ /Cr ²⁺ | -0,41 | H ₂ /H ⁻ | -2,25 |
| Cr ₂ O ₇ ²⁻ / Cr ³⁺ | +1,33 | H ⁺ /H | -2,10 |
| Cs ⁺ /Cs | -2,923 | H ⁺ /H ₂ | 0,00 |

| Cặp oxi hoá - khử | E°(V) | Cặp oxi hoá - khử | E°(V) |
|---|---------|---|--------|
| Hf ⁴⁺ /Hf | -1,70 | Mn ²⁺ /Mn | -1,18 |
| HgI ₄ ²⁻ /Hg | -0,04 | Mn ³⁺ /Mn | -0,2* |
| HgBr ₄ ²⁻ /Hg | +0,21 | MnO ₄ ⁻ /MnO ₄ ²⁻ | +0,564 |
| Hg ₂ ²⁺ /Hg | +0,789 | MnO ₂ /Mn ²⁺ | +1,23 |
| Hg ²⁺ /Hg ₂ ²⁺ | +0,920 | Mn ³⁺ /Mn ²⁺ | +1,51 |
| | | MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺ | +1,51 |
| | | MnO ₄ ⁻ /MnO ₂ | +1,695 |
| I ₂ /I ⁻ | +0,5355 | N ₂ /HN ₃ | -3,09 |
| I ₃ ⁻ /I ⁻ | +0,536 | N ₂ /N ₂ H ₅ ⁺ | -0,23 |
| IGI ₂ ⁻ /I ₂ | +1,06 | H ₂ N ₂ O ₂ /NH ₃ OH ⁺ | +0,496 |
| IO ₃ ⁻ /I ₂ | +1,195 | HN ₃ /NH ₄ ⁺ | +0,69 |
| | | NO/H ₂ N ₂ O ₂ | +0,71 |
| HIO/I ₂ | +1,45 | NO ₃ ⁻ /N ₂ O ₄ | +0,80 |
| H ₃ IO ₆ ⁻ /IO ₃ ⁻ | +1,6 | HNO ₂ /H ₂ N ₂ O ₂ | +0,86 |
| | | NO ₃ ⁻ /HNO ₂ | +0,94 |
| In ³⁺ /In | -0,342 | NO ₃ ⁻ /NO | +0,96 |
| | | HNO ₂ /NO | +1,00 |
| IrCl ₆ ³⁻ /Ir | +0,77 | N ₂ O ₄ /NO | +1,03 |
| IrBr ₆ ³⁻ /IrBr ₆ ⁴⁻ | +0,99 | N ₂ O ₄ /HNO ₂ | +1,07 |
| IrCl ₆ ²⁻ /IrCl ₆ ³⁻ | +1,017 | N ₂ H ₅ ⁺ /NH ₄ ⁺ | +1,275 |
| | | HNO ₂ /N ₂ O | +1,29 |
| K ⁺ /K | -2,925 | NH ₃ OH ⁺ /NH ₄ ⁺ | +1,35 |
| | | NH ₃ OH ⁺ /N ₂ H ₅ ⁺ | +1,42 |
| La ³⁺ /La | -2,52 | HN ₃ /NH ₄ ⁺ + N ₂ | +1,96 |
| Li ⁺ /Li | -3,045 | H ₂ N ₂ O ₂ /N ₂ | +2,85 |
| | | Na ⁺ /Na | -2,714 |
| Lu ³⁺ /Lu | -2,25 | Nb ³⁺ /Nb | -1,1* |
| | | Nb ₂ O ₅ /Nb | -0,65 |
| Mg ²⁺ /Mg | -2,37 | | |

| Cặp oxi hoá – khử | E°(V) | Cặp oxi hoá – khử | E°(V) |
|--|--------|---|--------|
| Nd ³⁺ /Nd | -2,714 | Pb ²⁺ /Pb | -0,126 |
| Ni ²⁺ /Ni | -0,250 | PbO ₂ /Pb ²⁺ | +1,455 |
| NiO ₂ /Ni ²⁺ | +1,68 | PbO ₂ /PbSO ₄ | +1,685 |
| Np ³⁺ /Np | -1,68 | PdBr ₄ ²⁻ / Pd | +0,6 |
| Np ⁴⁺ /Np ³⁺ | +0,147 | PdCl ₄ ²⁻ / Pd | +0,62 |
| NpO ₂ ⁺ / Np ⁴⁺ | +0,75 | Pd ²⁺ /Pd | +0,987 |
| NpO ₂ ²⁺ / NpO ₂ ⁺ | +1,15 | PdCl ₆ ²⁻ / PdCl ₄ ²⁻ | +1,288 |
| O ₂ /HO ₂ | -0,13 | PtS/Pt | -0,30 |
| O ₂ /H ₂ O ₂ | +0,682 | PtBr ₄ ²⁻ / Pt | +0,58 |
| H ₂ O ₂ /OH + H ₂ O | +0,72 | PtCl ₆ ²⁻ / PtCl ₄ ²⁻ | +0,68 |
| O ₂ /H ₂ O | +1,229 | PtCl ₄ ²⁻ / Pt | +0,73 |
| HO ₂ /H ₂ O ₂ | +1,5 | Pt(OH) ₂ /Pt | +0,98 |
| H ₂ O ₂ /H ₂ O | +1,77 | Pu ³⁺ /Pu | -2,07 |
| O ₃ /O ₂ + H ₂ O | +2,07 | PuO ₂ ²⁺ / PuO ₂ ⁺ | +0,93 |
| O/H ₂ O | +2,42 | Pu ⁴⁺ /Pu ³⁺ | +0,97 |
| OH/H ₂ O | +2,8 | PuO ₂ ²⁺ / Pu ⁴⁺ | +1,04 |
| OsO ₄ /Os | +0,85 | PuO ₂ ⁺ / Pu ⁴⁺ | +1,15 |
| H ₃ PO ₂ /P | -0,51 | Ra ²⁺ /Ra | -2,92 |
| H ₃ PO ₃ /H ₃ PO ₂ | -0,50 | Rb ⁺ /Rb | -2,925 |
| H ₃ PO ₄ /H ₃ PO ₃ | -0,276 | ReO ₂ /Re | +0,252 |
| P/PH ₃ | +0,06 | ReO ₄ ⁻ / Re | +0,363 |
| PbI ₂ /Pb | -0,365 | ReO ₄ ⁻ / ReO ₂ | +0,51 |
| PbSO ₄ /Pb | -0,356 | RhCl ₆ ³⁻ / Rh | +0,44 |
| PbBr ₂ /Pb | -0,280 | Rh ³⁺ /Rh | +0,8* |
| PbCl ₂ /Pb | -0,268 | RuCl ₅ ²⁻ / Ru | +0,60 |

| Cặp oxi hoá - khử | E°(V) | Cặp oxi hoá - khử | E°(V) |
|---|--------|--|---------|
| $\text{SO}_4^{2-} / \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ | -0,22 | Sr^{2+}/Sr | -2,89 |
| $\text{H}_2\text{SO}_3 / \text{HS}_2\text{O}_4^-$ | -0,08 | $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ | -0,81 |
| $\text{S}/\text{H}_2\text{S}$ | +0,141 | $\text{Te}/\text{H}_2\text{Te}$ | -0,72 |
| $\text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{SO}_3$ | +0,17 | TeO_2/Te | +0,529 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2/(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ | +0,23 | TeOOH^+/Te | +0,559 |
| $\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}$ | +0,45 | $\text{H}_6\text{TeO}_6(\text{tt})/\text{TeO}_2$ | +1,02 |
| $\text{H}_2\text{SO}_3 / \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ | +0,51 | Th^{4+}/Th | -1,90 |
| $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} / \text{H}_2\text{SO}_3$ | +0,57 | TlI/Tl | -0,753 |
| $(\text{CNS})_2/\text{CNS}^-$ | +0,77 | TlBr/Tl | -0,658 |
| $\text{S}_2\text{Cl}_2/\text{S}$ | +1,23 | TlCl/Tl | -0,557 |
| $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$ | +2,01 | Tl^+/Tl | -0,3363 |
| Sb/SbH_3 | -0,51 | $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$ | +1,25 |
| $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}$ | +0,152 | U^{3+}/U | -1,80 |
| $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_4$ | +0,48 | $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ | -0,61 |
| $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SbO}^+$ | +0,581 | $\text{UO}_2^+ / \text{UO}_2^{2+}$ | +0,05 |
| Sc^{3+}/Sc | -2,08 | $\text{UO}_2^{2+} / \text{U}^{4+}$ | +0,334 |
| $\text{Se}/\text{H}_2\text{Se}$ | -0,40 | $\text{UO}_2^+ / \text{U}^{4+}$ | +0,62 |
| $\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{Se}$ | +0,74 | V^{2+}/V | -1,18* |
| $\text{SeO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{SeO}_3$ | +1,15 | $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ | -0,255 |
| $\text{SiF}_6^{2-} / \text{Si}$ | -1,2 | $\text{V}(\text{OH})_4^+ / \text{V}$ | -0,253 |
| SiO_2/Si | -0,86 | $\text{VO}_2^{2+} / \text{V}^{3+}$ | +0,361 |
| Si/SiH_4 | +0,102 | $\text{V}(\text{OH})_4^+ / \text{VO}_2^{2+}$ | +1,00 |
| Sm^{3+}/Sm | -2,41 | Y^{3+}/Y | -2,37 |
| $\text{SnF}_6^{2-} / \text{Sn}$ | -0,25 | WO_3/W | -0,09 |
| Sn^{2+}/Sn | -0,136 | Zn^{2+}/Zn | -0,763 |
| $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ | +0,15 | Zr^{4+}/Zr | -1,53 |

(Trong môi trường kiềm)

| Cặp oxi hoá - khử | E°(V) | Cặp oxi hoá - khử | E°(V) |
|---|--------|--|--------|
| Ag ₂ S/Ag | -0,69 | Co(OH) ₂ /Co | -0,73 |
| Ag(CN) ₂ ⁻ /Ag | -0,31 | CoCO ₃ /Co | -0,64 |
| AgCN/Ag | -0,017 | Co(NH ₃) ₆ ³⁺ /Co(NH ₃) ₆ ²⁺ | +0,1 |
| Ag(SO ₃) ₂ /Ag | +0,30 | Co(OH) ₃ /Co(OH) ₂ | +0,17 |
| Ag ₂ O/Ag | +0,344 | Cu ₂ S/Cu | -0,54 |
| Ag(NH ₃) ₂ ⁺ /Ag | +0,373 | Cu(CN) ₂ ⁻ /Cu | -0,43 |
| Ag ₂ CO ₃ /Ag | +0,47 | Cu ₂ O/Cu | -0,358 |
| AgO/Ag ₂ O | +0,57 | Cu(CNS)/Cu | -0,27 |
| Ag ₂ O ₃ /AgO | +0,74 | Cu(NH ₃) ₂ ⁺ /Cu | -0,12 |
| H ₂ AlO ₃ ⁻ /Al | -2,35 | Cu(OH) ₂ /Cu ₂ O | -0,080 |
| AsO ₂ ⁻ /As | -0,68 | FeS/Fe | -1,01 |
| AsO ₄ ³⁻ /AsO ₂ ⁻ | -0,67 | Fe(OH) ₂ /Fe | -0,877 |
| H ₂ BO ₃ ⁻ /B | -1,79 | FeCO ₃ /Fe | -0,756 |
| Ba(OH) ₂ .8H ₂ O/Ba | -2,97 | Fe ₂ S ₃ /FeS | -0,67 |
| Be ₂ O ₃ ²⁻ /Be | -2,62 | Fe(OH) ₃ /Fe(OH) ₂ | -0,56 |
| Bi ₂ O ₃ /Bi | -0,44 | FeO ₄ ²⁻ /FeO ₂ ⁻ | +0,9 |
| BrO ₃ ⁻ /Br ⁻ | +0,61 | H ₂ GaO ₃ ⁻ /Ga | -1,22 |
| BrO ⁻ /Br ⁻ | +0,76 | HGeO ₃ ⁻ /Ge | -0,9 |
| CNO ⁻ /CN ⁻ | -0,97 | H ₂ O/H | -2,93 |
| Ca(OH) ₂ /Ca | -3,03 | H ₂ O/OH ⁻ | -0,828 |
| CdS/Cd | -1,21 | HfO(OH) ₂ /Hf | -2,50 |
| Cd(CN) ₄ ²⁻ /Cd | -1,03 | HgS/Hg | -0,72 |
| Cd(OH) ₂ /Cd | -0,809 | Hg(CN) ₄ ²⁻ /Hg | -0,37 |
| CdCO ₃ /Cd | -0,74 | HgO (đỏ)/Hg | +0,098 |
| Cd(NH ₃) ₄ ²⁺ /Cd | -0,597 | IO ₃ ⁻ /I ⁻ | +0,26 |
| ClO ₃ ⁻ /ClO ₂ ⁻ | +0,33 | IO ⁻ /I ⁻ | +0,49 |
| ClO ₄ ⁻ /ClO ₃ ⁻ | +0,36 | H ₃ IO ₆ ²⁻ /IO ₃ ⁻ | +0,7 |
| ClO ₂ ⁻ /ClO ⁻ | +0,66 | In(OH) ₃ /In | -1,0 |
| ClO ⁻ /Cl ⁻ | +0,89 | | |
| ClO ₂ /ClO ₂ ⁻ | +1,16 | Ir ₂ O ₃ /Ir | +0,1 |

| | | | |
|--|--------|---|--------|
| $\text{La(OH)}_3/\text{La}$ | -2,90 | $\text{HPO}_3^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_2^-$ | -1,57 |
| $\text{Lu(OH)}_3/\text{Lu}$ | -2,72 | $\text{PO}_4^{3-} / \text{HPO}_3^{2-}$ | -1,12 |
| $\text{Mg(OH)}_2/\text{Mg}$ | -2,69 | P/PH_3 | -0,89 |
| $\text{Mn(OH)}_2/\text{Mn}$ | -1,55 | PbS/Pb | -0,95 |
| MnCO_3/Mn | -1,48 | $\text{HPbO}_2^- / \text{Pb}$ | -0,54 |
| $\text{MnO}_2/\text{Mn(OH)}_2$ | -0,05 | PbCO_3/Pb | -0,506 |
| $\text{Mn(OH)}_3/\text{Mn(OH)}_2$ | +0,1 | $\text{PbO}_2/\text{PbO (đỏ)}$ | +0,248 |
| $\text{MnO}_4^{2-} / \text{MnO}_2$ | +0,60 | $\text{Pd(OH)}_2/\text{Pd}$ | +0,07 |
| $\text{MoO}_4^{2-} / \text{Mo}$ | -1,05 | $\text{Pt(OH)}_2/\text{Pt}$ | +0,15 |
| $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$ | +0,01 | $\text{Pu(OH)}_3/\text{Pu}$ | -2,42 |
| $\text{N}_2\text{H}_4/\text{NH}_3\text{.aq}$ | +0,1 | $\text{Pu(OH)}_4/\text{Pu(OH)}_3$ | -0,95 |
| $\text{NH}_2\text{OH}/\text{N}_2\text{H}_4$ | +0,73 | $\text{PuO}_2(\text{OH})_2/\text{PuO}_2\text{OH}^-$ | +0,26 |
| NiS/Ni | -0,83 | $\text{ReO}_4^- / \text{ReO}_2$ | -0,594 |
| $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni}$ | -0,72 | $\text{ReO}_4^- / \text{Re}$ | -0,584 |
| $\text{Ni(NH}_3)_6^{2+} / \text{Ni}$ | -0,47 | ReO_2/Re | -0,576 |
| NiCO_3/Ni | -0,45 | $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Rh}$ | +0,04 |
| $\text{NiO}_2/\text{Ni(OH)}_2$ | +0,49 | $\text{RuO}_4^- / \text{RuO}_4^{2-}$ | +0,60 |
| $\text{O}_2 / \text{O}_2^-$ | -0,56 | $\text{SO}_3^{2-} / \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ | -1,12 |
| $\text{HO}_2^- / \text{OH} + 2\text{OH}^-$ | -0,24 | $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$ | -0,93 |
| $\text{O}_2 / \text{HO}_2^-$ | -0,076 | $\text{SO}_3^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | -0,58 |
| $\text{O}_2^- / \text{HO}_2^-$ | +0,4 | S/S^{2-} | -0,48 |
| O_2/OH^- | +0,401 | $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | +0,08 |
| $\text{HO}_2^- / \text{OH}^-$ | +0,88 | $\text{SbO}_2^- / \text{Sb}$ | -0,66 |
| $\text{O}_3/\text{O}_2 + \text{OH}^-$ | +1,24 | $\text{Sc(OH)}_3/\text{Sc}$ | -2,6* |
| OH/OH^- | +2,0 | Se/Se^{2-} | -0,92 |
| $\text{HOsO}_3^- / \text{Os}$ | +0,02 | $\text{SeO}_3^{2-} / \text{Se}$ | -0,366 |
| $\text{H}_2\text{PO}_2^- / \text{P}$ | -2,05 | $\text{SeO}_4^{2-} / \text{SeO}_3^{2-}$ | +0,05 |

| | | | |
|---|---------|---|--------|
| $\text{SiO}_3^{2-} / \text{Si}$ | -1,70 | ZnS/Zn | -1,44 |
| SnS/Sn | -0,94 | $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} / \text{Zn}$ | -1,26 |
| $\text{HSnO}_3^- / \text{Sn}$ | -0,91 | $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}$ | -1,245 |
| $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} / \text{HSnO}_2^-$ | -0,90 | $\text{ZnO}_2^{2-} / \text{Zn}$ | -1,216 |
| Te/Te^{2-} | -1,14 | ZnCO_3/Zn | -1,06 |
| $\text{TeO}_3^{2-} / \text{Te}$ | -0,57 | $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Zn}$ | -1,03 |
| $\text{TeO}_4^{2-} / \text{TeO}_3^{2-}$ | +0,4 | $\text{H}_2\text{ZrO}_3/\text{Zr}$ | -2,36 |
| $\text{Th}(\text{OH})_4/\text{Th}$ | -2,48 | $\text{WO}_4^{2-} / \text{W}$ | -1,05 |
| $\text{Tl}_2\text{S}/\text{Tl}$ | -0,96 | | |
| TlOH/Tl | -0,3445 | | |
| $\text{Tl}(\text{OH})_3/\text{TlOH}$ | -0,05 | | |
| UO_2/U | -2,39 | | |
| $\text{U}(\text{OH})_4/\text{U}(\text{OH})_3$ | -2,2 | | |
| $\text{U}(\text{OH})_3/\text{U}$ | -2,17 | | |
| $\text{Na}_2\text{UO}_4/\text{U}(\text{OH})_4$ | -1,61 | | |
| $\text{HV}_6\text{O}_{17}^{3-} / \text{V}$ | -1,15 | | |

* Số liệu gần đúng

PHỤ LỤC 10

**Số liệu pK_a ($pK_a = -\lg K_a$) của một số cặp axit - bazơ
trong dung dịch nước ở 25°C**

1. Axit và bazơ vô cơ

| Cặp axit - bazơ | pK_a | Cặp axit - bazơ | pK_a |
|--------------------------|--------|------------------------|--------|
| $Ag^+/AgOH$ | 11,7 | Hg_2^{2+}/Hg_2OH^+ | 5,0 |
| $AgOH/AgO^-$ | 15,2 | $Hg^{2+}/HgOH^+$ | 2,5 |
| $Al^{3+}/AlOH^{2+}$ | 5,0 | I^-/HIO | 5,0 |
| $H_3AsO_3/H_2AsO_3^-$ | 8,1 | HIO/IO^- | 12,4 |
| $H_3AsO_4/H_2AsO_4^-$ | 2,2 | HIO_3/IO_3^- | 0,8 |
| $H_2AsO_4^-/HASO_4^{2-}$ | 6,9 | NH_4^+/NH_3 | 9,2 |
| $HASO_4^{2-}/AsO_4^{3-}$ | 11,5 | HNO_2/NO_2^- | 3,3 |
| HBO_2/BO_2^- | 9,2 | H_2O/OH^- | 14,0 |
| HCN/CN^- | 9,3 | H_2O_2/HO_2^- | 11,7 |
| $CO_2.aq/HCO_3^-$ | 6,4 | $H_3PO_3/H_2PO_3^-$ | 2,1 |
| HCO_3^-/CO_3^{2-} | 10,3 | $H_2PO_3^-/HPO_3^{2-}$ | 6,7 |
| $Ca^{2+}/CaOH^+$ | 12,6 | $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ | 2,2 |
| $HClO/ClO^-$ | 7,5 | $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ | 7,2 |
| $HClO_2/ClO_2^-$ | 2,0 | HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} | 12,3 |
| $Cr^{3+}/CrOH^{2+}$ | 3,8 | H_2S/HS^- | 7,0 |
| $CrOH^{2+}/Cr(OH)_2^+$ | 6,2 | HS^-/S^{2-} | 13,0 |
| $H_2CrO_4/HCrO_4^-$ | 1,0 | $SO_2.aq/HSO_3^-$ | 1,9 |
| $HCrO_4^-/CrO_4^{2-}$ | 6,5 | HSO_3^-/SO_3^{2-} | 7,2 |
| $Cu^{2+}/CuOH^+$ | 8,7 | HSO_4^-/SO_4^{2-} | 1,9 |
| HF/F^- | 3,2 | $Sn^{2+}/SnOH^+$ | 3,9 |
| $Fe^{2+}/FeOH^+$ | 8,3 | $Sr^{2+}/SrOH^+$ | 13,2 |
| $Fe^{3+}/FeOH^{2+}$ | 2,2 | $Zn^{2+}/ZnOH^+$ | 7,6 |
| $FeOH^{2+}/Fe(OH)_2^+$ | 3,4 | | |

2. Axit và bazơ hữu cơ

| Tên axit | Cặp axit - bazơ | pK _a |
|--------------------|---|-----------------|
| axit fomic | HCOOH/HCO ₂ ⁻ | 3,8 |
| axit axetic | CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻ | 4,8 |
| axit monocloaxetic | CH ₂ ClCOOH/CH ₂ ClCOO ⁻ | 2,9 |
| axit dicloaxetic | CHCl ₂ COOH/CHCl ₂ COO ⁻ | 1,3 |
| axit oxalic | HOOC-COOH/HOOC-COO ⁻ | 1,2 |
| | HOOC-COO ⁻ /C ₂ O ₄ ²⁻ | 4,3 |
| ion anilini | C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺ /C ₆ H ₅ NH ₂ | 4,6 |
| phenol | C ₆ H ₅ OH/C ₆ H ₅ O ⁻ | 9,9 |
| ion etylamoni | C ₂ H ₅ NH ₃ ⁺ /C ₂ H ₅ NH ₂ | 10,8 |
| ion dietylamoni | (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ ⁺ /(C ₂ H ₅) ₂ NH | 11,1 |
| axit benzoic | C ₆ H ₅ COOH/C ₆ H ₅ COO ⁻ | 4,7 |
| axit picric | (NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ OH/(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ O ⁻ | 0,4 |
| axit salixilic | HO-C ₆ H ₄ -COOH/HO-C ₆ H ₄ COO ⁻ | 3,0 |
| axit phatalic | HOOC-C ₆ H ₄ -COOH/HOOC-C ₆ H ₄ -COO ⁻ | 2,9 |
| | HOOC-C ₆ H ₄ -COO ⁻ / ⁻ OOC-C ₆ H ₄ -COO ⁻ | 5,1 |

PHỤ LỤC 11

Số liệu pK_s ($pK_s = -\lg K_s$) của một số chất điện ly ít tan ở 25°C

| Chất | pK_s | Chất | pK_s | Chất | pK_s | Chất | pK_s |
|--------------------------------|--------|--------------------------------------|--------|--|--------|--|--------|
| AgOH | 7,7 | MnS (hồng) | 9,6 | CaCO ₃ | 8,2 | BiPO ₄ | 22,9 |
| Al(OH) ₃ | 32 | MnS (lục) | 12,6 | CdCO ₃ | 13,6 | Ca ₃ (PO ₄) ₂ | 28,9 |
| Ba(OH) ₂ | 2,3 | NiS-α | 18,5 | CoCO ₃ | 12,8 | Cd ₃ (PO ₄) ₂ | 32,6 |
| Ca(OH) ₂ | 5,2 | NiS-β | 24,0 | CuCO ₃ | 9,6 | Co ₃ (PO ₄) ₂ | 34,7 |
| Cd(OH) ₂ | 14 | NiS-γ | 25,7 | FeCO ₃ | 10,5 | Cu ₃ (PO ₄) ₂ | 36,9 |
| Co(OH) ₂ | 15,6 | PbS | 26,6 | Hg ₂ CO ₃ | 16 | Fe ₃ (PO ₄) ₂ | 26,4 |
| Cr(OH) ₃ | 31 | SnS | 25,0 | MgCO ₃ | 6,0 | FePO ₄ | 21,9 |
| Cu(OH) ₂ | 19,7 | ZnS-α | 23,8 | MnCO ₃ | 10,7 | Mg ₃ (PO ₄) ₂ | 27,2 |
| Fe(OH) ₂ | 15,1 | ZnS-β | 21,6 | NiCO ₃ | 8,2 | Ni ₃ (PO ₄) ₂ | 30,3 |
| Fe(OH) ₃ | 38 | AgCl | 9,7 | PbCO ₃ | 13,5 | Pb ₃ (PO ₄) ₂ | 43,5 |
| Hg(OH) ₂ | 25,5 | Hg ₂ Cl ₂ | 17,9 | ZnCO ₃ | 10,8 | Sr ₃ (PO ₄) ₂ | 27,4 |
| Mg(OH) ₂ | 10,9 | PbCl ₂ | 4,6 | BaC ₂ O ₄ .2H ₂ O | 7,0 | Zn ₃ (PO ₄) ₂ | 35,4 |
| Mn(OH) ₂ | 12,8 | AgBr | 12,3 | CaC ₂ O ₄ .H ₂ O | 8,6 | BaHPO ₄ | 7,4 |
| Ni(OH) ₂ | 14,7 | Hg ₂ Br ₂ | 22,2 | MgC ₂ O ₄ | 4,1 | CaHPO ₄ | 6,6 |
| Pb(OH) ₂ | 15,3 | PbBr ₂ | 4,4 | PbC ₂ O ₄ | 10,5 | CoHPO ₄ | 6,7 |
| Sb(OH) ₃ | 41,4 | AgI | 16,2 | SrC ₂ O ₄ .H ₂ O | 7,3 | Hg ₂ HPO ₄ | 12,4 |
| Sn(OH) ₂ | 26,2 | Hg ₂ I ₂ | 28,3 | ZnC ₂ O ₄ | 8,8 | MgHPO ₄ | 5,8 |
| Zn(OH) ₂ | 17,2 | HgI ₂ | 28,3 | Ag ₂ CrO ₄ | 12 | PbHPO ₄ | 9,9 |
| Ag ₂ S | 49,2 | CuI | 12,0 | BaCrO ₄ | 9,9 | SrHPO ₄ | 6,2 |
| Bi ₂ S ₃ | 71,8 | PbI ₂ | 8,2 | CaCrO ₄ | 3,2 | CuP ₂ O ₇ | 15,1 |
| CdS | 26,1 | Ag ₂ SO ₄ | 4,8 | CuCrO ₄ | 5,4 | Hg ₂ P ₂ O ₇ | 13,7 |
| CoS-α | 20,4 | BaSO ₄ | 9,9 | FeCrO ₄ | 5,6 | HgP ₂ O ₇ | 18,7 |
| CoS-β | 24,7 | CaSO ₄ .2H ₂ O | 4,6 | Hg ₂ CrO ₄ | 8,7 | NiP ₂ O ₇ | 12,8 |
| Cu ₂ S | 47,6 | Hg ₂ SO ₄ | 6,1 | PbCrO ₄ | 13,4 | Ag ₂ SO ₃ | 13,9 |
| CuS | 35,2 | PbSO ₄ | 7,7 | SrCrO ₄ | 4,5 | BaSO ₃ | 6,5 |
| FeS | 17,2 | SrSO ₄ | 6,5 | Ag ₃ PO ₄ | 17,6 | CaSO ₃ | 7,1 |
| HgS (đỏ) | 52,4 | Ag ₂ CO ₃ | 11 | AlPO ₄ | 18,2 | AgCH ₃ COO | 2,7 |
| HgS (đen) | 51,8 | BaCO ₃ | 8,3 | Ba ₃ (PO ₄) ₂ | 22,5 | Hg ₂ (CH ₃ COO) ₂ | 9,4 |

TÀI LIỆU THAM KHẢO CHÍNH

1. A. Durupthy, A. Casalot, A. Jaubert, C. Mesnil. Hoá học. Năm thứ nhất. MPSI và PTSI. Bản dịch của nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội, 2001.
2. A. Durupthy, A. Casalot, A. Jaubert. Hoá học. Năm thứ hai. MP-
MP*-PSI. PSI*-PT-PT*. Bản dịch của Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội, 2001.
3. PGS. Nguyễn Đình Chi. Hoá học đại cương. Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội, 2007.
4. Lê Mậu Quyền. Cơ sở lý thuyết hoá học. Phần bài tập. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 1995, 1996, 1999, 2001, 2004, 2007.
5. Lê Mậu Quyền. Bài tập hoá học vô cơ. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2000, 2001, 2004.
6. Nguyễn Hạnh. Cơ sở lý thuyết hoá học. Phần II. Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội, 1992.
7. N.L.Glinka. Hoá học đại cương. Tập 1. Nhà xuất bản Đại học và Trung học chuyên nghiệp. Nhà xuất bản Mir, Matxcova, 1988.
8. Nguyễn Tinh Dung. Hoá học phân tích. Cân bằng ion trong dung dịch. Nhà xuất bản Đại học Sư phạm, Hà Nội, 2005.
9. R. Didier. Exercices de chimie générale, 4^eéd., Technique et Documentation (Lavoisier), Paris, 1993.
10. Raymond Chang. Chemistry. Fifth Edition. International Edition. McGraw-Hill, New York, 1998.
11. Gary L. Miessler, Donald A. Tarr. Inorganic Chemistry. Third Edition. Pearson Education International, 2004.
12. P. Arnaud. Chimie physique. Exercices résolus, 2^e éd. Dunod, 2002.
13. Martin S. Silberberg. Chemistry. The Molecular Nature of Matter and Change. Second Edition. M^c Graw Hill, 2000.



BẢNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC

Số hiệu nguyên tử

Khối lượng nguyên tử

Ký hiệu nguyên tố

Tên nguyên tố

D.I. Mendelêp
(1834 - 1907)

| | | | | | | |
|----|------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIIIA |
| 5 | 13 B Bo | 14 C Carbon | 15 N Nitơ | 16 O Oxi | 17 F Flo | 18 Ne Neon |
| 13 | 26 Al Nhôm | 27 Si Silic | 28 P Phospho | 32 S Lưu huỳnh | 35 Cl Clo | 36 Ar Argon |
| 31 | 49 Ga Gali | 50 Ge Germani | 51 As Asen | 52 Se Selen | 53 Br Brom | 54 Kr Krypton |
| 49 | 81 In Indi | 82 Sn Thiếc | 83 Sb Antimon | 84 Te Telu | 85 I Iot | 86 Xe Xenon |
| 81 | 119 Tl Thủy ngân | 120 Pb Chì | 121 Bi Bismut | 122 Po Poloni | 123 At Astatin | 124 Rn Radon |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | Cs | Ba | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | 81 | 82 | 83 | 84 | 85 | 86 | 87 | 88 | 89 | 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 | 103 | 104 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 | 119 | 120 | 121 | 122 | 123 | 124 | 125 | 126 | 127 | 128 | 129 | 130 | 131 | 132 | 133 | 134 | 135 | 136 | 137 | 138 | 139 | 140 | 141 | 142 | 143 | 144 | 145 | 146 | 147 | 148 | 149 | 150 | 151 | 152 | 153 | 154 | 155 | 156 | 157 | 158 | 159 | 160 | 161 | 162 | 163 | 164 | 165 | 166 | 167 | 168 | 169 | 170 | 171 | 172 | 173 | 174 | 175 | 176 | 177 | 178 | 179 | 180 | 181 | 182 | 183 | 184 | 185 | 186 | 187 | 188 | 189 | 190 | 191 | 192 | 193 | 194 | 195 | 196 | 197 | 198 | 199 | 200 | 201 | 202 | 203 | 204 | 205 | 206 | 207 | 208 | 209 | 210 | 211 | 212 | 213 | 214 | 215 | 216 | 217 | 218 | 219 | 220 | 221 | 222 | 223 | 224 | 225 | 226 | 227 | 228 | 229 | 230 | 231 | 232 | 233 | 234 | 235 | 236 | 237 | 238 | 239 | 240 | 241 | 242 | 243 | 244 | 245 | 246 | 247 | 248 | 249 | 250 | 251 | 252 | 253 | 254 | 255 | 256 | 257 | 258 | 259 | 260 | 261 | 262 | 263 | 264 | 265 | 266 | 267 | 268 | 269 | 270 | 271 | 272 | 273 | 274 | 275 | 276 | 277 | 278 | 279 | 280 | 281 | 282 | 283 | 284 | 285 | 286 | 287 | 288 | 289 | 290 | 291 | 292 | 293 | 294 | 295 | 296 | 297 | 298 | 299 | 300 | 301 | 302 | 303 | 304 | 305 | 306 | 307 | 308 | 309 | 310 | 311 | 312 | 313 | 314 | 315 | 316 | 317 | 318 | 319 | 320 | 321 | 322 | 323 | 324 | 325 | 326 | 327 | 328 | 329 | 330 | 331 | 332 | 333 | 334 | 335 | 336 | 337 | 338 | 339 | 340 | 341 | 342 | 343 | 344 | 345 | 346 | 347 | 348 | 349 | 350 | 351 | 352 | 353 | 354 | 355 | 356 | 357 | 358 | 359 | 360 | 361 | 362 | 363 | 364 | 365 | 366 | 367 | 368 | 369 | 370 | 371 | 372 | 373 | 374 | 375 | 376 | 377 | 378 | 379 | 380 | 381 | 382 | 383 | 384 | 385 | 386 | 387 | 388 | 389 | 390 | 391 | 392 | 393 | 394 | 395 | 396 | 397 | 398 | 399 | 400 | 401 | 402 | 403 | 404 | 405 | 406 | 407 | 408 | 409 | 410 | 411 | 412 | 413 | 414 | 415 | 416 | 417 | 418 | 419 | 420 | 421 | 422 | 423 | 424 | 425 | 426 | 427 | 428 | 429 | 430 | 431 | 432 | 433 | 434 | 435 | 436 | 437 | 438 | 439 | 440 | 441 | 442 | 443 | 444 | 445 | 446 | 447 | 448 | 449 | 450 | 451 | 452 | 453 | 454 | 455 | 456 | 457 | 458 | 459 | 460 | 461 | 462 | 463 | 464 | 465 | 466 | 467 | 468 | 469 | 470 | 471 | 472 | 473 | 474 | 475 | 476 | 477 | 478 | 479 | 480 | 481 | 482 | 483 | 484 | 485 | 486 | 487 | 488 | 489 | 490 | 491 | 492 | 493 | 494 | 495 | 496 | 497 | 498 | 499 | 500 | 501 | 502 | 503 | 504 | 505 | 506 | 507 | 508 | 509 | 510 | 511 | 512 | 513 | 514 | 515 | 516 | 517 | 518 | 519 | 520 | 521 | 522 | 523 | 524 | 525 | 526 | 527 | 528 | 529 | 530 | 531 | 532 | 533 | 534 | 535 | 536 | 537 | 538 | 539 | 540 | 541 | 542 | 543 | 544 | 545 | 546 | 547 | 548 | 549 | 550 | 551 | 552 | 553 | 554 | 555 | 556 | 557 | 558 | 559 | 560 | 561 | 562 | 563 | 564 | 565 | 566 | 567 | 568 | 569 | 570 | 571 | 572 | 573 | 574 | 575 | 576 | 577 | 578 | 579 | 580 | 581 | 582 | 583 | 584 | 585 | 586 | 587 | 588 | 589 | 590 | 591 | 592 | 593 | 594 | 595 | 596 | 597 | 598 | 599 | 600 | 601 | 602 | 603 | 604 | 605 | 606 | 607 | 608 | 609 | 610 | 611 | 612 | 613 | 614 | 615 | 616 | 617 | 618 | 619 | 620 | 621 | 622 | 623 | 624 | 625 | 626 | 627 | 628 | 629 | 630 | 631 | 632 | 633 | 634 | 635 | 636 | 637 | 638 | 639 | 640 | 641 | 642 | 643 | 644 | 645 | 646 | 647 | 648 | 649 | 650 | 651 | 652 | 653 | 654 | 655 | 656 | 657 | 658 | 659 | 660 | 661 | 662 | 663 | 664 | 665 | 666 | 667 | 668 | 669 | 670 | 671 | 672 | 673 | 674 | 675 | 676 | 677 | 678 | 679 | 680 | 681 | 682 | 683 | 684 | 685 | 686 | 687 | 688 | 689 | 690 | 691 | 692 | 693 | 694 | 695 | 696 | 697 | 698 | 699 | 700 | 701 | 702 | 703 | 704 | 705 | 706 | 707 | 708 | 709 | 710 | 711 | 712 | 713 | 714 | 715 | 716 | 717 | 718 | 719 | 720 | 721 | 722 | 723 | 724 | 725 | 726 | 727 | 728 | 729 | 730 | 731 | 732 | 733 | 734 | 735 | 736 | 737 | 738 | 739 | 740 | 741 | 742 | 743 | 744 | 745 | 746 | 747 | 748 | 749 | 750 | 751 | 752 | 753 | 754 | 755 | 756 | 757 | 758 | 759 | 760 | 761 | 762 | 763 | 764 | 765 | 766 | 767 | 768 | 769 | 770 | 771 | 772 | 773 | 774 | 775 | 776 | 777 | 778 | 779 | 780 | 781 | 782 | 783 | 784 | 785 | 786 | 787 | 788 | 789 | 790 | 791 | 792 | 793 | 794 | 795 | 796 | 797 | 798 | 799 | 800 | 801 | 802 | 803 | 804 | 805 | 806 | 807 | 808 | 809 | 810 | 811 | 812 | 813 | 814 | 815 | 816 | 817 | 818 | 819 | 820 | 821 | 822 | 823 | 824 | 825 | 826 | 827 | 828 | 829 | 830 | 831 | 832 | 833 | 834 | 835 | 836 | 837 | 838 | 839 | 840 | 841 | 842 | 843 | 844 | 845 | 846 | 847 | 848 | 849 | 850 | 851 | 852 | 853 | 854 | 855 | 856 | 857 | 858 | 859 | 860 | 861 | 862 | 863 | 864 | 865 | 866 | 867 | 868 | 869 | 870 | 871 | 872 | 873 | 874 | 875 | 876 | 877 | 878 | 879 | 880 | 881 | 882 | 883 | 884 | 885 | 886 | 887 | 888 | 889 | 890 | 891 | 892 | 893 | 894 | 895 | 896 | 897 | 898 | 899 | 900 | 901 | 902 | 903 | 904 | 905 | 906 | 907 | 908 | 909 | 910 | 911 | 912 | 913 | 914 | 915 | 916 | 917 | 918 | 919 | 920 | 921 | 922 | 923 | 924 | 925 | 926 | 927 | 928 | 929 | 930 | 931 | 932 | 933 | 934 | 935 | 936 | 937 | 938 | 939 | 940 | 941 | 942 | 943 | 944 | 945 | 946 | 947 | 948 | 949 | 950 | 951 | 952 | 953 | 954 | 955 | 956 | 957 | 958 | 959 | 960 | 961 | 962 | 963 | 964 | 965 | 966 | 967 | 968 | 969 | 970 | 971 | 972 | 973 | 974 | 975 | 976 | 977 | 978 | 979 | 980 | 981 | 982 | 983 | 984 | 985 | 986 | 987 | 988 | 989 | 990 | 991 | 992 | 993 | 994 | 995 | 996 | 997 | 998 | 999 | 1000 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | 81 | 82 | 83 | 84 | 85 | 86 | 87 | 88 | 89 | 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 | 103 | 104 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 | 119 | 120 | 121 | 122 | 123 | 124 | 125 | 126 | 127 | 128 | 129 | 130 | 131 | 132 | 133 | 134 | 135 | 136 | 137 | 138 | 139 | 140 | 141 | 142 | 143 | 144 | 145 | 146 | 147 | 148 | 149 | 150 | 151 | 152 | 153 | 154 | 155 | 156 | 157 | 158 | 159 | 160 | 161 | 162 | 163 | 164 | 165 | 166 | 167 | 168 | 169 | 170 | 171 | 172 | 173 | 174 | 175 | 176 | 177 | 178 | 179 | 180 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|

MỤC LỤC

| | |
|---|-----|
| Chương 1. Cấu tạo nguyên tử | 5 |
| Tóm tắt lý thuyết | 5 |
| Bài tập..... | 20 |
| Chương 2. Bảng tuần hoàn các nguyên tố hoá học | 32 |
| Tóm tắt lý thuyết | 32 |
| Bài tập..... | 37 |
| Chương 3. Liên kết hoá học và cấu tạo phân tử | 45 |
| Tóm tắt lý thuyết | 45 |
| Bài tập..... | 70 |
| Chương 4. Cấu tạo tinh thể | 84 |
| Tóm tắt lý thuyết | 84 |
| Bài tập..... | 91 |
| Chương 5. Áp dụng nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học vào hoá học. Nhiệt hoá học | 99 |
| Tóm tắt lý thuyết | 99 |
| Bài tập..... | 107 |
| Chương 6. Áp dụng nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học vào hoá học. Chiều và giới hạn tự diễn biến của các quá trình | 120 |
| Tóm tắt lý thuyết | 120 |
| Bài tập..... | 128 |
| Chương 7. Cân bằng hoá học | 139 |
| Tóm tắt lý thuyết | 139 |
| Bài tập..... | 144 |
| Chương 8. Quy tắc pha Gibbs và trạng thái cân bằng | 165 |
| Tóm tắt lý thuyết | 165 |
| Bài tập..... | 169 |
| Chương 9. Dung dịch | 187 |
| Tóm tắt lý thuyết | 187 |
| Bài tập..... | 193 |
| Chương 10. Dung dịch chất điện ly | 197 |
| Tóm tắt lý thuyết | 197 |
| Bài tập..... | 211 |
| Chương 11. Động hoá học | 227 |
| Tóm tắt lý thuyết | 227 |
| Bài tập..... | 232 |
| Chương 12. Phản ứng oxi hoá – khử và các quá trình điện hóa | 245 |
| Tóm tắt lý thuyết | 245 |
| Bài tập..... | 258 |

| | |
|---|-----|
| <i>Phụ lục 1.</i> Những chữ số có nghĩa và quy tắc làm tròn số | 278 |
| <i>Phụ lục 2.</i> Sự biến thiên năng lượng E các AO theo điện tích hạt nhân Z tăng dần | 280 |
| <i>Phụ lục 3.</i> Các hằng số hoá lý. Quan hệ giữa các đơn vị năng lượng. Quan hệ giữa các đơn vị áp suất | 281 |
| <i>Phụ lục 4.</i> Một số đơn vị hệ SI | 282 |
| <i>Phụ lục 5.</i> Năng lượng ion hoá ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) của một số nguyên tử. Năng lượng gắn kết electron thứ nhất ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) của một số nguyên tử | 283 |
| <i>Phụ lục 6.</i> Độ âm điện của một số nguyên tử | 284 |
| <i>Phụ lục 7.</i> Bán kính (nm) của một số ion (theo Pauling). Bán kính cộng hoá trị và kim loại (nm) của các nguyên tố | 285 |
| <i>Phụ lục 8.</i> Số liệu nhiệt động ở 1atm và 25°C | 286 |
| <i>Phụ lục 9.</i> Thế khử chuẩn của các cặp oxi hoá – khử ở 25°C | 293 |
| <i>Phụ lục 10.</i> Số liệu pK_a ($\text{pK}_a = -\lg K_a$) của một số cặp axit – bazơ trong dung dịch nước ở 25°C | 301 |
| <i>Phụ lục 11.</i> Số liệu pK_s ($\text{pK}_s = -\lg K_s$) của một số chất điện ly ít tan ở 25°C | 303 |
| Tài liệu tham khảo chính | 304 |

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 :

Chủ tịch HĐQT kiêm Giám đốc Công ty CP Sách ĐH-ĐN TRẦN NHẬT TÂN

Biên tập nội dung và sửa bản in:

NGUYỄN VĂN THOẠI – NGÔ THỊ THANH BÌNH

Biên tập tái bản:

NGUYỄN HÀ XUÂN

Trình bày bìa:

ĐINH XUÂN DŨNG

Chế bản :

TRỊNH THỰC KIM DUNG

BÀI TẬP HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG

Mã số: 7K609y0 – DAI

In 1.500 bản (QĐ : 07), khổ 16 x 24 cm. In tại Công ty CP In Phú Thọ.

Địa chỉ : Phường Gia Cẩm, TP. Việt Trì, Phú Thọ.

Số ĐKKH xuất bản : 19 – 2010/CXB/415 – 2244/GD.

In xong và nộp lưu chiểu tháng 3 năm 2010.