

## **PHẦN I: NHIỆT ĐỘNG HOÁ HỌC**

Muốn xét một phản ứng hoá học có thực hiện được hay không cần biết:

- Ở điều kiện nào thì phản ứng đó xảy ra và xảy ra đến mức độ nào?
- Phản ứng xảy ra như thế nào? Nhanh hay chậm? Những yếu tố nào ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng?

Khi trả lời được được hai câu hỏi này, người ta có thể điều khiển được phản ứng, tìm được điều kiện tối ưu để thực hiện phản ứng, nhằm đạt hiệu quả cao nhất.

Câu hỏi thứ nhất là đối tượng của ***nhiệt động hoá học***, còn câu hỏi thứ hai là đối tượng của của ***động hoá học***.

***Nhiệt động học*** là bộ phận của vật lý học, nghiên cứu các hiện tượng cơ và nhiệt, còn ***nhiệt động hoá học*** là bộ phận của nhiệt động học nghiên cứu những quan hệ năng lượng trong các quá trình hoá học.

## CHƯƠNG I: ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀO HOÁ HỌC

### I. MỘT SỐ KHÁI NIỆM MỞ ĐẦU

#### 1. Khí lý tưởng:

- Chất khí được coi là lý tưởng khi mà khoảng cách giữa các phân tử khí xa nhau, có thể bỏ qua sự tương tác giữa chúng và coi thể tích riêng của các phân tử khí là không đáng kể (khí có áp suất thấp).
- Phương trình trạng thái của khí lý tưởng: nếu có  $n$  mol khí ở áp suất  $P$ , nhiệt độ  $T$

$$\text{và chiếm thể tích } V \text{ thì: } PV = nRT = \frac{m}{M} RT \quad (1.1)$$

trong đó:  $m$ - khối lượng của khí, g

$M$ : Khối lượng mol của khí, g

$T$  Nhiệt độ tuyệt đối, K ( $T = t^{\circ}\text{C} + 273$ )

$R$ : Hằng số khí lý tưởng, tùy theo đơn vị của  $P$  và  $V$  mà có giá trị khác nhau:

- Nếu  $P$  (atm),  $V(\text{dm}^3=1) \rightarrow R = 0,082 \text{ atm.l.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

- Nếu  $P$  ( $\text{Pa}=\text{N/m}^2$ ),  $V(\text{m}^3) \rightarrow R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 = 760 \text{ mmHg}$$

- Nếu trong bình có một hỗn hợp khí thì mỗi khí gây nên một áp suất gọi là *áp suất riêng phần* của khí đó và được kí hiệu là  $P_i$ . Tổng tất cả các áp suất riêng phần bằng áp suất chung  $P$  của hỗn hợp. Nếu gọi  $V$  là thể tích chung của hỗn hợp khí (bằng dung tích bình đựng thì phương trình khí lý tưởng có dạng:

$$P = \sum P_i = \frac{\sum n_i RT}{V} \quad (1.2)$$

$\sum n_i$  : Tổng số mol khí trong hỗn hợp.

áp suất riêng phần  $P_i$  của khí  $i$  trong hỗn hợp có thể tính:

$$P_i = n_i \frac{RT}{V} \text{ hoặc } P_i = N_i P \text{ với } N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (1.3)$$

#### 2. Hệ và môi trường

- *Hệ*: Hệ là đối tượng cần nghiên cứu các tính chất nhiệt động học. Đi kèm với khái niệm hệ là khái niệm môi trường xung quanh, là toàn bộ phần còn lại của vũ trụ bao quanh hệ. Hệ được phân cách với môi trường xung quanh bằng một mặt thực hay tưởng tượng.

- Có 4 loại hệ:

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

- + Hệ kín là hệ chỉ trao đổi năng lượng với môi trường
- + Hệ không trao đổi nhiệt với môi trường được gọi là hệ đoạn nhiệt.

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

Năng lượng trao đổi giữa hệ và môi trường có thể là công, nhiệt, năng lượng điện.....

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

### **4. Trạng thái của hệ và các thông số trạng thái:**

- Trạng thái vĩ mô của một hệ được đặc trưng bằng những đại lượng xác định như:  $t^{\circ}\text{C}$ , P, V, C... Các thông số này có thể đo được, gọi là các thông số trạng thái.

ví dụ: giữa số mol khí n, nhiệt độ T và áp suất P của một hệ khí (giả sử là khí lý tưởng) có mối quan hệ chặt chẽ, được biểu diễn bằng phương trình trạng thái của khí lý tưởng  $PV=nRT$ .

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

+ Thông số trạng thái dung độ là những thông số trạng thái tỉ lệ với lượng chất, thí dụ thể tích, khối lượng.

+ Thông số trạng thái cường độ không tỉ lệ với lượng chất, ví dụ nhiệt độ áp suất, nồng độ, độ nhớt.

### **5. Trạng thái cân bằng của hệ**

Là trạng thái tại đó các thông số trạng thái của hệ không đổi theo thời gian. VD phản ứng thuận nghịch  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$  đạt trạng thái cân bằng khi nồng độ của 4 chất không biến đổi.

### **6. Biến đổi thuận nghịch và biến đổi bất thuận nghịch**

- Nếu hệ chuyển từ một trạng thái cân bằng này sang một trạng thái cân bằng khác vô cùng chậm qua liên tiếp các trạng thái cân bằng thì sự biến đổi được gọi là thuận nghịch. Đây là sự biến đổi lý tưởng không có trong thực tế.

- Khác với sự biến đổi thuận nghịch là sự biến đổi bất thuận nghịch. Đó là những biến đổi được tiến hành với vận tốc đáng kể. Những biến đổi xảy ra trong thực tế đều là bất thuận nghịch.

### **7. Hàm trạng thái**

- Một hàm  $F(P, V, T, \dots)$  được gọi là hàm trạng thái nếu giá trị của nó chỉ phụ thuộc vào các thông số trạng thái của hệ mà không phụ thuộc vào cách biến đổi của hệ.

- Ví dụ: n mol khí lý tưởng:

- + ở trạng thái 1 được đặc trưng bằng  $P_1V_1=nRT_1$
- + ở trạng thái 2 được đặc trưng bằng  $P_2V_2=nRT_2$

PV là một hàm trạng thái, nó không phụ thuộc vào cách biến đổi từ trạng thái 1 sang trạng thái 2.

**8. Công và nhiệt:** Là hai hình thức trao đổi năng lượng.

Công W (J, kJ)

Nhiệt Q (J, kJ)

Công và nhiệt nói chung không phải là những hàm trạng thái vì giá trị của chúng phụ thuộc vào cách biến đổi.

\* Công giãn nở ( công chuyển dịch)

$$\delta W = -P_{ngoài} dV = -P_n dV \quad (1.4)$$

→ W phụ thuộc vào P<sub>n</sub> ( vì hệ sinh công nên có dấu -).

$$\text{Nếu quá trình là hữu hạn } \Rightarrow W = -\int_1^2 P_n dV \quad (1.5)$$

Nếu giãn nở trong chân không → P<sub>n</sub> = 0 → W = 0.

Nếu giãn nở bất thuận nghịch: giãn nở chống lại P<sub>n</sub> không đổi:

$$P_n = \text{const} (P_n = P_{kq}) \Rightarrow W_{\text{btm}} = -P_n (V_2 - V_1) \quad (1.6)$$

Nếu giãn nở thuận nghịch: tức là P<sub>n</sub> = P<sub>hệ</sub>

$$W_{\text{tn}} = -\int_{V_1}^{V_2} P_n dV \quad (1.7)$$

Nếu khí là lý tưởng và giãn nở đẳng nhiệt có :

$$P_n = P_{\text{hệ}} = \frac{nRT}{V} \Rightarrow W_{\text{TN}} = -\int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{Vậy } W_{\text{TN}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (1.8)$$

## II. NGUYÊN LÝ I ÁP DỤNG VÀO HÓA HỌC

### 1. Khái niệm nội năng (U)

Năng lượng của hệ gồm 3 phần

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

Trong nhiệt động hoá học nghiên cứu chủ yếu nội năng.

Nội năng của hệ gồm:

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

Như thế nội năng (U) của hệ là một đại lượng dung độ, giá trị của nó chỉ phụ thuộc vào trạng thái vật lý mà không phụ thuộc vào cách chuyển chất tới trạng thái đó. Nó là một hàm trạng thái.

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

Đối với khí lý tưởng nội năng của hệ chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

## **2. Phát biểu nguyên lý I của nhiệt động học**

Nguyên lý I của nhiệt động học về thực chất là định luật bảo toàn năng lượng: Năng lượng của một hệ cô lập luôn luôn bảo toàn.

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

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

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W_A + Q_A = W_B + Q_B = \dots = \text{const}$$

trong đó  $W$  là  $Q$  là công và nhiệt lượng mà hệ trao đổi với môi trường.

Đối với một biến đổi vô cùng nhỏ

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

$dU$ : vi phân toàn phần

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

Đối với một biến đổi hữu hạn

$$\Delta U = \int_1^2 dU = W + Q \quad (1.9)$$

Nếu: + Trạng thái đầu và cuối như nhau  $\Delta U = \oint dU = 0 \rightarrow W + Q = 0$

+ Hệ cô lập:  $W = Q = 0 \rightarrow \Delta U = 0$

## **3. Nhiệt đẳng tích, nhiệt đẳng áp**

a. *Nhiệt đẳng tích.* ( $V = \text{const}$ )

Xét 1 hệ kín, cả  $T$ ,  $V = \text{const}$ , hệ chỉ sinh công cơ học:

$$\delta W = -pdV \text{ vì } V = \text{const} \rightarrow \delta W = -pdV = 0$$

Theo nguyên lý I:  $dU = \delta W + \delta Q$

$$\text{Do đó: } dU = \delta Q \text{ và } \Delta U = \int_{v=\text{const}} \delta Q = Q_v \quad (1.10)$$

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

b. *Nhiệt đẳng áp* ( $P = \text{const}$ )

Xét hệ kín, thực hiện ở cả  $T$ ,  $P = \text{const}$ , hệ chỉ sinh công cơ học:

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

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

$$U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1) \text{ hay } Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$Q_p$ : Gọi là nhiệt đẳng áp

Đặt  $H=U+PV$

Ta có:  $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$  (1.11)

H được gọi là entapi, nó là hàm trạng thái vì U và PV đều là những hàm trạng thái.

### III. NHIỆT PHẢN ỨNG HOÁ HỌC.

#### 1. Nhiệt phản ứng

Là nhiệt lượng thoát ra hay thu vào khi phản ứng xảy ra theo đúng hệ số tỷ lệ, chất tham gia và sản phẩm ở cùng một nhiệt độ T.

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

- Lượng các chất tham gia và sản phẩm tạo thành theo hệ số tỷ lệ.
- Trạng thái vật lý của các chất

Với mục đích này người ta đưa ra khái niệm trạng thái chuẩn. Trạng thái chuẩn của một chất nguyên chất là trạng thái lý học dưới áp suất 101,325kPa(1atm) và nhiệt độ khảo sát nó bền nhất.

Ví dụ: Cacbon tồn tại ở hai dạng thù hình là graphit và kim cương. ở 298K và dưới áp suất 101,325kPa, graphit là biến đổi thù hình bền nhất do đó trạng thái chuẩn ở 298K của cacbon là graphit.

- Nếu phản ứng được thực hiện ở  $P=\text{const}$  thì nhiệt phản ứng được gọi là nhiệt phản ứng đẳng áp  $Q_p = \Delta H$ .
- Nếu phản ứng được thực hiện ở  $V=\text{const}$  thì nhiệt phản ứng được gọi là nhiệt phản ứng đẳng tích  $Q_v = \Delta U$ .
- Phản ứng tỏa nhiệt và phản ứng thu nhiệt
- Phản ứng tỏa nhiệt: là phản ứng nhường nhiệt lượng cho môi trường. Khi đó  $\Delta H = Q_p < 0$  hoặc  $\Delta U = Q_v < 0$ . Ví dụ phản ứng tôi vôi.....
- Phản ứng thu nhiệt: là phản ứng nhận nhiệt lượng từ môi trường. Khi đó  $\Delta H = Q_p > 0$  hoặc  $\Delta U = Q_v > 0$ . Ví dụ phản ứng nung vôi..
- Quan hệ giữa nhiệt đẳng tích và nhiệt đẳng áp:

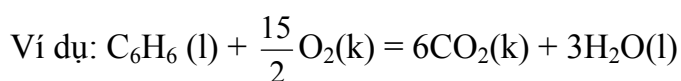
$$\Delta H = \Delta(U + pV)_p = \Delta U + p\Delta V$$

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT \quad (1.12)$$

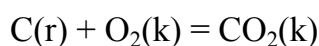
Trong đó:  $\Delta n$  = số mol sản phẩm khí – số mol chất khí tham gia phản ứng.

R = 8.314 J/mol.K: hằng số khí lý tưởng

T: K



$$\Delta n = 6 - 7,5 = -1,5.$$



$$\Delta n = 1 - 1 = 0$$

## 2. Nhiệt sinh chuẩn của một chất:

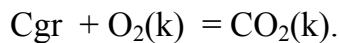
Là nhiệt của phản ứng tạo thành 1 mol chất đó từ các đơn chất bền ở điều kiện chuẩn (chất sản phẩm và chất phản ứng phải là các chất nguyên chất ở 1atm và giữ P, T=const, các số liệu nhiệt động chuẩn trong các tài liệu thường được xác định ở nhiệt độ T=298 K).

Kí hiệu  $\Delta H_{T,s}^0$  (kJ.mol<sup>-1</sup>)

$$\text{Nếu } T = 298 \Rightarrow \Delta H_{298,s}^0$$

Ví dụ:  $\Delta H_{298,s}^0(\text{CO}_2) = -393,51(\text{kJmol}^{-1})$ . Nó là nhiệt phản ứng của phản ứng sau ở 25<sup>0</sup>C

khi  $p_{\text{O}_2} = p_{\text{CO}_2} = 1\text{atm}$



C graphit là đơn chất bền nhất của cacbon ở 1 atm và 298K.

- Từ định nghĩa trên ta suy ra nhiệt sinh chuẩn của đơn chất bền bằng không.

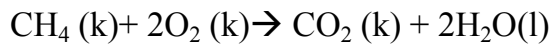
## 3. Nhiệt cháy chuẩn của một chất:

Là nhiệt của quá trình đốt cháy hoàn toàn 1 mol chất đó bằng O<sub>2</sub> tạo thành các ôxit bền nhất ( với hóa trị cao nhất của các nguyên tố), khi các chất trong phản ứng đều nguyên chất ở P=1atm và giữ T, P không đổi (thường T=298K).

$$\Delta H_{T,c}^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

Ví dụ:  $\Delta H_{298,c}^0(\text{CH}_4) = -890,34\text{kJ.mol}^{-1}$  ứng với nhiệt của phản ứng sau ở 25<sup>0</sup>C và p=const

khi  $p_{\text{CH}_4} = p_{\text{O}_2} = p_{\text{CO}_2} = 1\text{atm}$ .

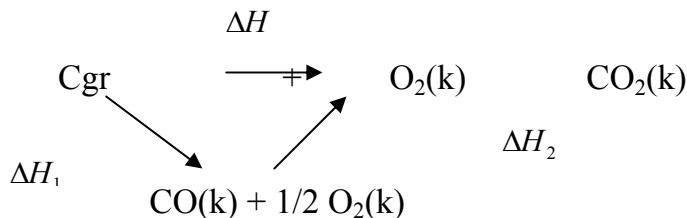


Tất cả các ôxit bền với hóa trị cao nhất của các nguyên tố đều không có nhiệt cháy.

## IV. ĐỊNH LUẬT HESS VÀ CÁC HỆ QUẢ

**1. Phát biểu:** Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của các chất tham gia và các chất tạo thành chứ không phụ thuộc vào các giai đoạn trung gian, nếu không thực hiện công nào khác ngoài công giãn nở.

Ví dụ:



$$\text{Theo định luật Hess: } \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad (1.13)$$

## 2. Các hệ quả

Hệ quả 1: Hiệu ứng nhiệt của phản ứng thuận bằng hiệu ứng nhiệt của phản ứng nghịch nhưng ngược dấu.:  $\Delta H_t = -\Delta H_n$  (1.14)

Hệ quả 2: Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt sinh của các chất cuối trừ đi tổng nhiệt sinh của các chất đầu.

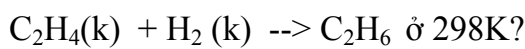
$$\Delta H = \sum \Delta H_s(\text{sản phẩm}) - \sum \Delta H_s(\text{tham gia}) \quad (1.15)$$

Nếu điều kiện chuẩn và  $T=298\text{K}$  thì

$$\Delta H^0_{298,pu} = \sum \Delta H^0_{298,s}(\text{sản phẩm}) - \sum \Delta H^0_{298,s}(\text{tham gia}) \quad (1.16)$$

Từ định nghĩa này suy ra: nhiệt sinh của một đơn chất bền vững ở điều kiện chuẩn bằng không:  $\Delta H^0_{T,s}(\text{đơn chất}) = 0$ .

Ví dụ: Tính  $\Delta H^0$  của phản ứng:



Cho biết  $\Delta H^0_{298,s}$  của các chất ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) như sau:

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

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

Giải:

Ta có:

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

Hệ quả 3: Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt cháy của các chất đầu trừ đi tổng nhiệt cháy của các chất cuối.

$$\Delta H_{pu} = \sum \Delta H_c(tg) - \sum \Delta H_c(sp) \quad (1.17)$$

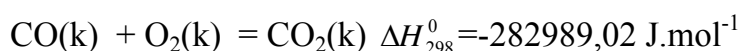
Nếu điều kiện chuẩn và  $T=298\text{K}$  thì

$$\Delta H^0_{298,pu} = \sum \Delta H^0_{298,c}(tg) - \sum \Delta H^0_{298,c}(sp) \quad (1.18)$$

### **3. Các ứng dụng**

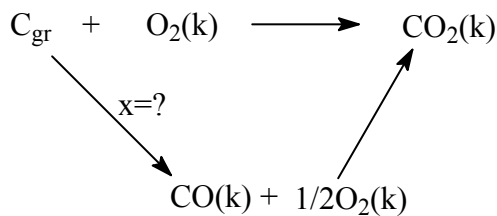
\* Định luật Hess và các hệ quả của nó có một ứng dụng rất lớn trong Hoá học, nó cho phép tính hiệu ứng nhiệt của nhiều phản ứng trong thực tế không thể đo được.

Ví dụ 1: không thể đo được nhiệt của phản ứng  $\text{Cgr} + 1/2 \text{O}_2(\text{k}) = \text{CO}(\text{k})$  vì khi đốt cháy Cgr ngoài CO (k) ra còn tạo thành  $\text{CO}_2(\text{k})$  nhưng nhiệt của các phản ứng sau đây đo được:



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





Trạng thái đầu ( $\text{C}_{\text{gr}} + \text{O}_2$ ) và trạng thái cuối ( $\text{CO}_2(\text{k})$ ) của cả hai cách biến đổi là như nhau, do đó theo định luật Hess:

$$\begin{aligned}
 -393.513,57 &= x - 282.989,02 \\
 \Rightarrow x &= -110507,81 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Ví dụ 2: Xác định năng lượng mạng lưới tinh thể của  $\text{NaCl}(\text{r})$  biết

+ Nhiệt nguyên tử hóa  $\text{Na}(\text{r})$



+ Nhiệt phân ly  $\text{Cl}_2(\text{k})$



+ Năng lượng ion hóa  $\text{Na}(\text{h})$



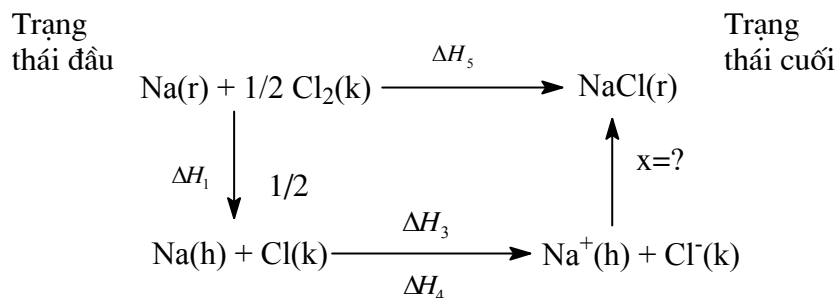
+ ái lực đối với electron của  $\text{Cl}(\text{k})$



+ Nhiệt của phản ứng



Để xác định năng lượng mạng lưới tinh thể  $\text{NaCl}$  ta dùng chu trình nhiệt động Born – Haber:



Theo định luật Hess ta có:

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

$$\Rightarrow x = \Delta H_5 - (\Delta H_1 + 1/2\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4)$$

$$\Rightarrow x = -765.612 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## V. SỰ PHỤ THUỘC HIỆU ỨNG NHIỆT VÀO NHIỆT ĐỘ. ĐỊNH LUẬT KIRCHHOFF

### 1. Nhiệt dung mol của 1 chất

Là nhiệt lượng cần thiết để nâng nhiệt độ của 1 mol chất lên 1K và trong suốt quá trình này không có sự biến đổi trạng thái (nóng chảy, sôi, biến đổi thù hình...)

- Đơn vị thường dùng của C là:  $J.K^{-1}mol^{-1}$

- Nhiệt dung mol đẳng áp. Quá trình được thực hiện ở  $P=const.$

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT} \Rightarrow dH = C_p dT \Rightarrow \int_1^2 dH = \int_1^2 C_p dT$$

$$\Rightarrow \Delta H = \int_1^2 C_p dT$$

-Nhiệt dung mol đẳng tích. Quá trình được thực hiện ở  $V=const.$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{dU}{dT} \Rightarrow dU = C_v dT \Rightarrow \Delta U = \int_1^2 C_v dT$$

$$\Rightarrow \Delta U = \int_1^2 C_v dT$$

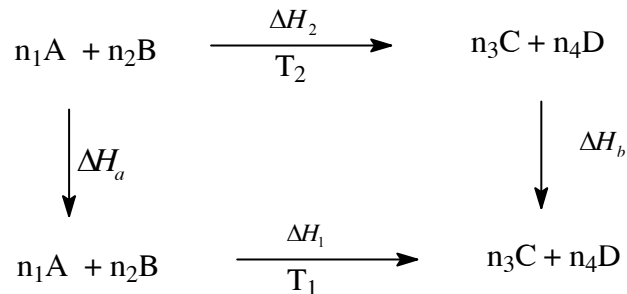
## 2. Nhiệt chuyển pha

-Chuyển pha: bay hơi, nóng chảy, đông đặc, thăng hoa...

- $\Delta H_f$  là nhiệt lượng trao đổi với môi trường khi 1 mol chất chuyển pha. ở  $P=const.$  khi một chất nguyên chất chuyển pha thì trong suốt quá trình chuyển pha, nhiệt độ không thay đổi.

## 3. Định luật Kirchhoff

Xét 1 hệ kín,  $P=const.$ . Xét phản ứng sau thực hiện bằng hai con đường:



Theo định luật Hess ta có  $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_a + \Delta H_b$

$$\Rightarrow \Delta H_a = \int_{T_2}^{T_1} (n_1 C_{p_A} + n_2 C_{p_B}) dT = - \int_{T_1}^{T_2} (n_1 C_{p_A} + n_2 C_{p_B}) dT$$

$$\Delta H_b = \int_{T_1}^{T_2} (n_3 C_{p_C} + n_4 C_{p_D}) dT$$

$$\text{Từ đó } \Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} [(n_3 C_{p_C} + n_4 C_{p_D}) - (n_1 C_{p_A} + n_2 C_{p_B})] dT$$

$$\Rightarrow \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \Rightarrow \text{Công thức định luật Kirchhoff}$$

$$\text{Với: } \Delta C_p = \sum C_p(sp) - \sum C_p(tg)$$

ở điều kiện chuẩn ( $P=1\text{atm}$ ) và  $T_1=298\text{K}$  có:

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

Nếu trong khoảng hẹp của nhiệt độ  $\Rightarrow$  coi  $\Delta C_p^0 = \text{const}$  thì

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p^0 (T - 298)$$

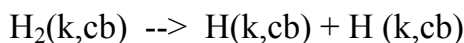
#### 4. Mối quan hệ giữa năng lượng liên kết và nhiệt phản ứng

Có thể quy ước năng lượng liên kết (Elk) tương ứng với năng lượng phá vỡ liên kết hoặc hình thành liên kết.

ở đây ta quy ước  $E_{lk}$  ứng với quá trình phá vỡ liên kết: năng lượng liên kết là năng lượng ứng với quá trình phá vỡ liên kết do đó năng lượng liên kết càng lớn thì liên kết càng bền.

- Một phản ứng hoá học bất kì về bản chất là phá vỡ liên kết cũ và hình thành các liên kết mới do đó  $\Delta H_{pứ}$  có thể được tính qua Elk của các liên kết hoá học.

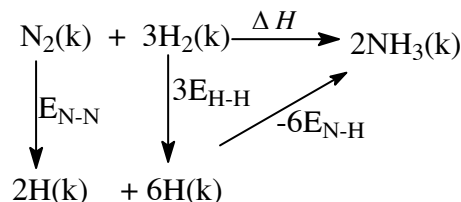
Ví dụ 1: Phá vỡ 1 mol thành các nguyên tử cô lập:



$$\text{ở } 298\text{K}, p=1\text{atm} \Rightarrow E_{\text{H-H}} = +432\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = \Delta H_{298}^0$$

Trong trường hợp này Elk coi như hiệu ứng nhiệt của quá trình.

Ví dụ 2: Xét phản ứng  $\text{N}_2(\text{k}) + 3\text{H}_2(\text{k}) \Rightarrow 2\text{NH}_3(\text{k})$ . Thực hiện bằng 2 con đường



$$\rightarrow \Delta H = E_{\text{N-N}} + 3E_{\text{H-H}} - 6E_{\text{N-H}}$$

### Tài liệu tham khảo:

1. Nguyễn Đình Chi, Cơ Sở Lý Thuyết Hóa Học, NXB GD, 2004.
2. Nguyễn Hạnh, , Cơ Sở Lý Thuyết Hóa Học, Tập 2, NXB GD 1997.
3. Lê Mậu Quyền, Cơ Sở Lý Thuyết Hóa Học - Phân Bài Tập, NXB KHKT, 2000.

## CHƯƠNG II: NGUYÊN LÝ II CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC CHIỀU VÀ GIỚI HẠN TỰ DIỄN BIẾN CỦA QUÁ TRÌNH

### MỞ ĐẦU

Trong tự nhiên, các quá trình lý học và hoá học xảy ra theo chiều hoàn toàn xác định.

- Nhiệt tự truyền từ vật nóng sang vật lạnh hơn
- Khí tự truyền từ nơi có áp suất cao đến nơi có áp suất thấp
- Các phản ứng hoá học tự xảy ra, ví dụ:  $Zn + HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$

Còn các quá trình ngược lại thì không tự xảy ra được.

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

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

### I. NGUYÊN LÝ II. HÀM ENTROPY

#### 1. Nguyên lý II (Tiêu chuẩn để xét chiều của quá trình)

- Tồn tại một hàm trạng thái gọi là entropi (S).
- ở nhiệt độ T không đổi, trong sự biến đổi vô cùng nhỏ, hệ trao đổi với môi trường một nhiệt lượng  $\delta Q$  thì biến thiên entropi của quá trình được xác định:

- Nếu là biến đổi thuận nghịch:  $dS = \frac{\delta Q_{TN}}{T}$
- Nếu là biến đổi bất thuận nghịch:  $dS > \frac{\delta Q_{BTN}}{T}$

Tổng quát

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{Dấu “>”}: \text{quá trình bất thuận nghịch}$$

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad \text{Dấu “=”}: \text{quá trình thuận nghịch}$$

\* Chú ý:

Vì S là hàm trạng thái  $\rightarrow \Delta S$  chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối, tức

$$\text{là: } \Delta S_{BTN} = \Delta S_{TN} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{TN}}{T}$$

$$\Delta S_{TN} = \Delta S_{BTN} > \int_1^2 \frac{\delta Q_{btn}}{T}$$

$\Rightarrow Q_{TN} > Q_{BTN}$  : Nhiệt quá trình thuận nghịch lớn hơn nhiệt quá trình bất thuận nghịch.

+ Để xác định  $\Delta S_{btn}$ , trước hết hình dung một quá trình thuận nghịch có cùng trạng thái đầu và trạng thái cuối với quá trình bất thuận nghịch, sau đó tính  $\Delta S$  theo công thức:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{TN}}{T} \quad (\text{không xác định được trực tiếp } \Delta S_{btn})$$

## 2. Nguyên lý II áp dụng trong hệ cô lập

Đối với hệ cô lập:

$$Q_{tn}=0 \rightarrow \Delta S = 0$$

$$Q_{btn}=0 \rightarrow \Delta S > 0$$

Như vậy đối với hệ cô lập:

- Trong quá trình thuận nghịch (cân bằng), entropi của hệ là không đổi.
- Trong quá trình bất thuận nghịch nghĩa là tự xảy ra, entropi của hệ tăng.

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

Trong hệ cô lập:

- Nếu  $dS > 0$  ( S tăng)            hệ tự diễn biến
- Nếu  $dS=0, d^2S < 0$  ( S max) hệ ở trạng thái cân bằng.

## 3. ý nghĩa hàm entropi

### a. Entropi là thước đo độ hỗn độn của hệ

Xét 1 hệ cô lập ở  $T=const$ , hệ gồm 2 bình có thể tích bằng nhau, đựng 2 khí lý tưởng A và B có  $p_A=p_B$  đều thấp. Hai bình được nối với nhau bằng một dây dẫn có khoá K. Mở K--> 2 khí khuếch tán vào nhau cho đến khi có sự phân bố đồng đều trong toàn bộ thể tích của 2 bình.

Sự khuếch tán các khí lý tưởng vào nhau là quá trình có  $T=const(Q=0) \rightarrow \Delta S > 0$  ( $S_2 > S_1$ ) --> độ hỗn độn của trạng thái cuối (hỗn hợp 2 khí) đặc trưng bằng  $S_2$  lớn hơn độ hỗn độn của trạng thái đầu ( mỗi khí ở 1 bình riêng biệt) đặc trưng bằng  $S_1$ .

Vậy trong hệ cô lập, quá trình tự xảy ra theo chiều tăng độ hỗn độn của hệ (tăng entropi,  $\Delta S > 0$  ). Quá trình ngược lại: Mỗi khí tự tách ra khỏi hỗn hợp khí để trở lại trạng thái đầu không thể tự xảy ra.

\* Kết luận:

- Entropi đặc trưng cho độ hỗn độn: độ hỗn độn của hệ càng lớn thì S càng lớn.
- Nếu số hạt trong hệ càng lớn--> độ hỗn độn càng lớn--> S lớn
- Liên kết giữa các hạt trong hệ càng yếu --> độ hỗn độn càng lớn--> S lớn. Ví dụ:  
 $S_{H_2O(r)}, S_{H_2O(l)} < S_{H_2O(k)}$ .
- S là hàm trạng thái và là đại lượng dung độ.

### b. ý nghĩa thống kê của S

Trạng thái của một tập hợp bất kì có thể được đặc trưng bằng 2 cách:

- Bằng giá trị của các tính chất đo được : T, P, C...--> được gọi là các thông số trạng thái vĩ mô.
- Những đặc trưng nhất thời của các phần tử tạo nên hệ được gọi là các thông số vi mô.

\* Số thông số trạng thái vi mô ứng với một trạng thái vĩ mô được gọi là xác suất nhiệt động  $\Omega$

Nếu số phần tử trong hệ tăng thì S tăng-->  $\Omega$  tăng. Giữa S và  $\Omega$  có quan hệ với nhau thông qua hệ thức Boltzmann.

Hệ thức Boltzmann (là cơ sở của nguyên lý III)

$$S = k \ln \Omega$$

k: hằng số Boltzmann

Nhận xét: Trong hệ cô lập, quá trình tự diễn biến theo chiều tăng xác suất nhiệt động  $\Omega$ .

#### 4. Biến thiên entropi của một số quá trình

##### a. Biến thiên entropi của quá trình biến đổi trạng thái của chất nguyên chất

Trong suốt quá trình này  $T = \text{const} \implies \Delta S$  của một mol chất nguyên chất trong quá trình biến đổi trạng thái xảy ra ở  $P = \text{const}$  là

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{\Delta H_{cf}}{T_{cf}} \quad \Delta H_{cf} \text{ nhiệt chuyển trạng thái}$$

##### b. Biến thiên entropi của quá trình giãn nở đẳng nhiệt khí lý tưởng

ở  $T = \text{const}$ , giãn nở n mol khí lý tưởng từ  $V_1 \rightarrow V_2$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{TN}}{T} = \frac{Q_{TN}}{T} \text{ vì } T = \text{const}$$

$$\text{Vì } T = \text{const} \rightarrow \Delta U = 0 \quad W_{TN} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{Theo nguyên lý I: } \Delta U = Q_{TN} + W_{TN} = 0 \quad \rightarrow Q_{TN} = -W_{TN} = +nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

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

Nếu  $P_1 > P_2 \rightarrow \Delta S > 0$  : quá trình giãn nở này tự diễn biến

$\implies$  Cách phát biểu khác của nguyên lý II: Các chất khí có thể tự chuyển dời từ nơi có áp suất cao đến nơi có áp suất thấp.

##### c. Biến thiên entropi của chất nguyên chất theo nhiệt độ:

Đun nóng n mol 1 chất nguyên chất từ nhiệt độ  $T_1 \rightarrow T_2$  với điều kiện trong khoảng nhiệt độ đó chất này không thay đổi trạng thái

- Trong điều kiện  $P = \text{const}$ :

$$\Delta S_p = \int_1^2 \frac{\delta Q_p}{T} = \int_1^2 \frac{dH}{T} = \int_1^2 nC_p \frac{dT}{T}$$

$$\text{Vậy } \Delta S_p = \int_1^2 nC_p \frac{dT}{T}$$

- Trong điều kiện  $V = \text{const}$

$$\Delta S_v = \int_1^2 \frac{\delta Q_v}{T} = \int_1^2 \frac{dU}{T} = \int_1^2 nC_v \frac{dT}{T} \implies \text{Vậy } \Delta S_v = \int_1^2 nC_v \frac{dT}{T}$$

Nếu coi  $C_p$  hoặc  $C_v$  không đổi theo  $T$  thì:

$$\Delta S_p = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_v = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

## II. Nguyên lý III của nhiệt động học

Nhận xét: ở dạng tinh thể hoàn hảo của một chất nguyên chất ở OK ứng với 1 trạng thái vĩ mô chỉ có 1 trạng thái vi mô  $\implies$  ở OK thì  $\Omega = 1$

### 1. Nguyên lý III (tiên đề Nernst)

Entropi của một chất nguyên chất dưới dạng tinh thể hoàn hảo ở OK bằng không:

$$S_{(OK)} = 0 = k \ln \Omega \quad (\Omega = 1)$$

### 2. Entropi tuyệt đối của các chất nguyên chất ở các nhiệt độ $T$

Ví dụ: đun nóng  $n$  mol 1 chất nguyên chất ở OK  $\rightarrow$   $T$  K, trong khoảng này xảy ra các quá trình biến đổi trạng thái và ở điều kiện  $P = \text{const}$ . Tính  $\Delta S$ ?

$$0 \text{ K} \rightarrow T_{nc} \rightarrow T_s \rightarrow T$$

$$\Delta S = S_T - S_{T=0} = S_T = \int_{T=0}^T nC_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = S_T - S_{T=0} = \int_{OK}^{T_{nc}} nC_{p(r)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{nc}}{T_{nc}} + \int_{T_{nc}}^{T_s} nC_{p(l)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_s}{T_s} + \int_{T_s}^T nC_{p(h)} \frac{dT}{T}$$

thường thì  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $n = 1 \text{ mol} \implies S_{298}^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})$

$\rightarrow$  Bảng entropi chuẩn của các chất ở  $25^\circ\text{C}$

\* Nhận xét: Giá trị  $S$  chất nguyên chất luôn  $> 0$ , trừ khi xét cho ion trong dung dịch, có thể có  $S_{ion} < 0$ .

### 3. Biến thiên entropy của các phản ứng hoá học

Vì  $S$  là hàm trạng thái và là đại lượng dung độ nên:

$$\Delta S = \sum S_{(sp)} - \sum S_{(tg)} \quad (\text{ở } T, P = \text{const})$$

Nếu ở điều kiện chuẩn ( $P = 1 \text{ atm}$ ) và  $T = 298 \text{ K}$  thì:

$$\Delta S = \sum S_{298}^0 (sp) - \sum S_{298}^0 (tg)$$

Vì  $S_{khí} \gg S_{lỏng}, S_{rắn} \implies$  có thể căn cứ vào số mol khí ở 2 vế của phản ứng để đánh giá độ lớn cũng như là dấu của  $\Delta S$  của phản ứng.

$$\Delta n = 0 \implies \Delta S \text{ nhỏ}$$

$$\Delta n > 0 \implies \Delta S > 0 \implies \text{phản ứng tăng } S$$

$\Delta n < 0 \implies \Delta S$  nhỏ  $\implies$  phản ứng giảm S

Ví dụ:  $\text{SO}_2(\text{k}) + 1/2 \text{O}_2(\text{k}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{k})$  có  $\Delta n < 0 \implies \Delta S < 0$

$\text{C}(\text{gr}) + \text{O}_2(\text{k}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{k})$  có  $\Delta n = 0 \implies \Delta S \approx 0$

### III. HÀM THỂ NHIỆT ĐỘNG. TIÊU CHUẨN ĐỂ XÉT CHIỀU CỦA QUÁ TRÌNH

- Hệ cô lập:  $\Delta S \geq 0 \rightarrow$  tiêu chuẩn tự diễn biến và giới hạn của quá trình
- Hệ không cô lập: gồm hệ + Môi trường  $\rightarrow$  Đuravê 1 hệ cô lập mới bằng cách gộp hệ và môi trường thành 1 hệ cô lập.

$\implies$  tiêu chuẩn tự diễn biến và giới hạn của hệ mới là :  $\Delta S + \Delta S_{mt} \geq 0$

$\Delta S_{mt}$  chưa xác định nhưng có thể đưa về các thông số của hệ bằng cách tìm 1 hàm thay thế cho cả ( $\Delta S + \Delta S_{mt}$ ), hàm thay thế này gọi là hàm thể nhiệt động. Thường gặp hệ:

+ Đẳng nhiệt, đẳng áp  $\implies$  có hàm thể đẳng nhiệt đẳng áp

+ Đẳng nhiệt, đẳng tích  $\implies$  có hàm thể đẳng nhiệt đẳng tích

#### 1. Hàm thể đẳng nhiệt đẳng áp

a. Định nghĩa: Xét 1 hệ: T, P = const

Hệ thực hiện một biến đổi nào đó

$$\Delta S + \Delta S_{mt} = \Delta S + \frac{\Delta H_{mt}}{T} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T}$$

Hệ  
 $\Delta H$  \_ Nhiệt lượng trao đổi với môi trường  
 $\Delta S$  \_ Biến thiên entropi của hệ.

Môi trường  
 $\Delta H_{mt} = -\Delta H_{hệ} = -\Delta H$   
 $\Delta S_{mt} = \frac{\Delta H_{mt}}{T} = -\frac{\Delta H}{T}$

$\implies$  tiêu chuẩn tự diễn biến và giới hạn của quá trình là:

$$\Delta S + \Delta S_{mt} \geq 0$$

$$\Leftrightarrow \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \geq 0$$

$$\Leftrightarrow \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

$$\Leftrightarrow \Delta(H - TS) \leq 0 \quad \text{Đặt } H - TS = G \implies G \text{ là hàm trạng thái}$$

$$\Leftrightarrow \Delta G \leq 0$$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$  : ở P, T=const  $\implies$  quá trình tự xảy ra theo chiều  $\Delta G < 0$  và đạt cân bằng khi  $\Delta G = 0$

G được gọi là : Năng lượng Gibbs, Entanpi tự do hay thể đẳng áp.

b. ý nghĩa vật lý của  $\Delta G$

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

$$dG = dU + pdV + VdP - TdS - SdT$$

Nguyên lý I  $\implies dU = \delta Q + \delta W$ , mà  $dW = -pdV + \delta W'$  ( $\delta W'$ : công hữu ích)



$$\Rightarrow dG = \delta Q - PdV + \delta W' + VdP + PdV - TdS - SdT$$

$$dG = \delta Q + \delta W' + VdP - TdS - SdT$$

Nguyên lý II  $\Rightarrow \delta Q \leq TdS$  ;  $dU \leq TdS - PdV + \delta W'$

$$\Rightarrow dG \leq TdS + \delta W' + VdP - TdS - SdT$$

hay:  $dG \leq \delta W' + VdP - SdT$

Đó là phương trình cơ bản của nhiệt động học.

- Nếu quá trình là thuận nghịch--> công là lớn nhất --> dấu “=”

$$dG = \delta W'_{\max} + VdP - SdT$$

- ở T và P =const  $\Rightarrow dT=0$  và  $dP=0$  có:

$$dG_{T,P} = \delta W'_{\max}$$

$$\Delta G_{T,P} = W'_{\max}$$

ý nghĩa của  $\Delta G$ :  $\Delta G$  biểu thị công hữu ích của quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt đẳng áp.

## 2. Hàm thế đẳng nhiệt đẳng tích (làm tương tự $\Delta G$ )

a. Định nghĩa: Xét 1 hệ ở T, V =const, hệ thực hiện 1 biến đổi nào đó

Hệ	Môi trường
$\Delta U$ _ Năng lượng trao đổi với môi trường	$\Delta U_{mt} = -\Delta U_{hệ} = -\Delta U$
$\Delta S$ _ Biến thiên entropi của quá trình	$\Delta S = \frac{\Delta U_{Mt}}{T} = -\frac{\Delta U}{T}$

Tiêu chuẩn tự diễn biến và giới hạn của quá trình là:

$$\Delta S_{hệ} + \Delta S_{mt} \geq 0$$

$$\Leftrightarrow \Delta S - \frac{\Delta U}{T} \geq 0$$

$$\Leftrightarrow \Delta U - T\Delta S \leq 0$$

$$\Leftrightarrow \Delta(U - TS) \leq 0 \text{ Đặt } U - TS = A \Rightarrow A \text{ là thế đẳng tích ( năng lượng Helmholtz).}$$

$$\Leftrightarrow \Delta A \leq 0$$

b. ý nghĩa  $\Delta A$

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS - SdT \quad ; \quad dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV + \delta W'$$

$$\delta Q \leq TdS \quad \Rightarrow \quad dA \leq TdS - PdV + \delta W' - TdS - SdT$$

$$\Rightarrow dA \leq \delta W' - PdV - SdT$$

- Nếu quá trình là thuận nghịch--> công là lớn nhất --> dấu “=”

$$dA = \delta W'_{\max} - PdV - SdT$$

- T và V =const  $\Rightarrow dT=0$  và  $dV=0$  có:

$$dA = \delta W'_{\max}$$

$$\Delta A = W'_{\max}$$

- ý nghĩa của  $\Delta A$ : Biến thiên thế đẳng tích  $\Delta A$  biểu thị công có ích của quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt đẳng tích.
- Tóm lại tiêu chuẩn tự diễn biến và giới hạn của quá trình là

$$T, P = \text{const} \Rightarrow dG \leq 0$$

$$T, V = \text{const} \Rightarrow dA \leq 0$$

- Mối liên hệ giữa G và A

$$G = H - TS - U + PV - TS = (U - TS) + PV = A + PV$$

$$\text{Vậy } G = A + PV$$

### 3. Biến thiên thế đẳng áp:

$$dG \leq \delta W' + VdP - SdT$$

$$dG \leq 0 \quad \text{--> điều kiện tự diễn biến và giới hạn}$$

=> Quá trình tự diễn biến theo chiều làm giảm G cho tới khi đạt giá trị G<sub>min</sub>: dG=0 (G'=0)

$$d^2G > 0 \quad (G'' > 0)$$

#### a. Thế đẳng áp sinh chuẩn của 1 chất ở nhiệt độ T:

Là sự biến thiên thế đẳng áp của phản ứng tạo thành 1 mol chất đó từ các đơn chất bền ở điều kiện chuẩn và nhiệt độ T của phản ứng.

Kí hiệu:  $\Delta G_{T,s}^0$  (J.mol<sup>-1</sup> hoặc kJ.mol<sup>-1</sup>)

Thường T=298K =>  $\Delta G_{298,s}^0$  --> có bảng thế đẳng áp sinh chuẩn của các chất ở 25°C.

VD:

$$\Delta G_{298,s}^0(NH_3) = -16,65 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ ứng với quá trình } \frac{3}{2}H_2(k) + \frac{1}{2}N_2(k) \rightarrow NH_3(k)$$

$$\Delta G_{298,s}^0(HCl) = -95,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ ứng với quá trình } \frac{1}{2}H_2(k) + \frac{1}{2}Cl_2(k) \rightarrow HCl(k)$$

=> HCl(k) bền hơn NH<sub>3</sub>(k) vì năng lượng tỏa ra nhỏ hơn.

- Từ định nghĩa =>  $\Delta G_{T,s}^0$  (đơn chất) = 0

#### b. Tính biến thiên thế đẳng áp của phản ứng hoá học

Vì G là hàm trạng thái và là đại lượng dung độ nên có:

$$\Delta G_{pư} = \sum \Delta G_s(sp) - \sum \Delta G_s(tg)$$

Nếu ở điều kiện chuẩn và 25°C có:

$$\Delta G_{pư} = \sum \Delta G_{s,298}^0(sp) - \sum \Delta G_{s,298}^0(tg)$$

$$\Delta G_{\text{thuận}} = -\Delta G_{\text{nghịch}}$$

$\Delta G < 0$ : phản ứng xảy ra theo chiều thuận

$\Delta G = 0$ : quá trình cân bằng

$\Delta G > 0$ ; phản ứng xảy ra theo chiều nghịch

$$- \Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298.\Delta S_{298}^0$$

$$- \Delta G_T = \sum \Delta G_T \text{ (các quá trình trung gian)}$$

#### IV. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN THỂ ĐẲNG ÁP

##### 1. ảnh hưởng của nhiệt độ

Xét hệ: chỉ có biến đổi thuận nghịch, không sinh công có ích, có  $P = \text{const}$ .

$dG = \delta W' + VdP - SdT$ , vì  $\delta W' = 0$  (không sinh công hữu ích) và  $P = \text{const}$

nên  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \Rightarrow \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$ , thay vào biểu thức  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  ta có:

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

$$\Rightarrow T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P - \Delta G = -\Delta H$$

Chia cả hai vế cho  $T^2$  ta có:

$$\frac{T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P - \Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

Phương trình Gibbs-Helmholtz

hoặc là  $\left(\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$

Phương trình Gibbs- Helmholtz cho phép xác định  $\Delta G$  theo T:

$$d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2} dT$$

thường xét ở điều kiện chuẩn ( $p = 1 \text{ atm}$ ) và  $T = 298 \text{ K}$ :

$d\left(\frac{\Delta G^0}{T}\right) = -\frac{\Delta H^0}{T^2} dT \rightarrow$  lấy tích phân từ 298  $\rightarrow$  T vì thông thường biết giá trị  $\Delta G_{298}^0$  và

$$\Delta H_T^0 = f(T)$$

$$\text{Có: } \int_{298}^T d\left(\frac{\Delta G^0}{T}\right) = -\int_{298}^T \frac{\Delta H_T^0}{T^2} dT$$

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

$$\Delta H_T^0 = f(T) = a + bT + \dots$$

$$\Rightarrow \Delta G^0 = f(T)$$

## 2. ảnh hưởng của áp suất:

Xét hệ: biến đổi thuận nghịch, không sinh công hữu ích,  $T = \text{const}$ .

Từ biểu thức:  $dG = \delta W' + VdP - SdT$ ,  $\delta W' = 0$ ,  $T = \text{const}$  nên có

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \Rightarrow \int_1^2 dG = \int_{P_1}^{P_2} V dp$$

$$\Rightarrow G_{T_{P_2}} - G_{T_{P_1}} = \int_{P_1}^{P_2} V dp$$

- Đối với chất rắn và chất lỏng --> coi  $V = \text{const}$  khi  $P$  biến đổi ( trừ miền  $P$  lớn) nên

$$: G_{T_{P_2}} - G_{T_{P_1}} = V(P_2 - P_1)$$

$$G_{T_{P_2}} = G_{T_{P_1}} + V(P_2 - P_1) \quad \text{hay} \quad \Delta G = V(P_2 - P_1)$$

- Đối với chất khí (coi là khí lý tưởng) -->  $V = \frac{nRT}{P}$

$$G_{T_{P_2}} - G_{T_{P_1}} = \int_{P_1}^{P_2} nRT \frac{dP}{P} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\text{Vậy: } \Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{hay} \quad G_{T_{P_2}} = G_{T_{P_1}} + nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Nếu ban đầu  $P_1 = 1 \text{ atm}$  (điều kiện chuẩn) thì  $G_{T_{P_2}} = G_T^0$

$$G_T = G_T^0 + nRT \ln P$$

VD: Nén 0,5 mol khí lý tưởng từ  $P = 1 \text{ atm}$  đến  $P = 2 \text{ atm}$  ở  $25^\circ \text{C}$ . Hỏi quá trình nén có tự xảy ra được không?

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = nRT \ln \frac{2}{1} > 0$$

==> quá trình nén không tự xảy ra.

## 3. ảnh hưởng của thành phần các chất. Khái niệm thế hoá

Xét hệ gồm  $i$  chất:  $i = \overline{1, n}$  với số mol tương ứng là  $n_1, n_2, \dots, n_i$ .

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, N} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_j \neq 1} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_j \neq 2} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \delta W'$$

Chỉ số  $N$  chỉ ra rằng  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$  là không đổi, chỉ số  $n_{j \neq i}$  chỉ ra rằng chỉ có  $n_i$  là biến đổi.

$$\text{Đặt: } \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i} = \overline{G}_i = \mu_i$$

Trong đó:  $\overline{G}_i$  thế đẳng áp mol riêng của chất  $i$  trong hệ

$\mu_i$  Thế hoá của chất i

$\Rightarrow \delta W' = \sum \mu_i dn_i \Rightarrow \mu_i dn_i$  là 1 dạng công hữu ích  $\Rightarrow$  gọi là công hoá

Từ đó:  $dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$

\* ý nghĩa vật lý của  $\mu_i$ :

- Thế hoá của chất i ( $\mu_i$ ) là thế đẳng áp mol riêng phần của i trong hỗn hợp  
 -  $\mu_i$  là độ tăng khả năng sinh công hữu ích của hệ khi thêm 1 lượng vô cùng nhỏ chất i vào hệ trong điều kiện P,T và thành phần (số mol) của các chất khác là không đổi.  $\mu_i$  được tính cho 1 mol chất.

-  $\mu_i$  là đại lượng cường độ nhưng  $dn_i$  là đại lượng dung độ  
 -  $\sum \mu_i dn_i$  có thể làm tiêu chuẩn xét chiều và giới hạn trong điều kiện T,P không đổi:

+  $\sum \mu_i dn_i < 0$ : Quá trình tự diễn biến

+  $\sum \mu_i dn_i = 0$ : Quá trình cân bằng

$\Rightarrow$  Phản ứng xảy ra theo chiều giảm thế hoá.

\* Một vài tính chất của thế hoá:

$\mu_i = \bar{G}_i \quad \rightarrow \mu_i$  phụ thuộc vào T, P (giống  $G_i$ )

- Nếu hệ chỉ gồm 1 chất khí thì thế hoá chính là thế đẳng áp của 1 mol chất:  $G = \mu$ .

do đó:  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V$

Từ đó làm tương tự như hàm G, sẽ thu được phương trình của  $\mu_T$  (giống GT):

$\mu_T = \mu_T^0 + RT \ln P \quad P(\text{atm})$  (đối với 1 mol khí).

$\mu_T^0$  : thế hoá chuẩn của chất khí ở nhiệt độ T, P=1atm và tính cho 1 mol.

- Nếu hệ gồm 1 hỗn hợp khí có áp suất chung là P thì áp suất riêng phần của khí i

trong hỗn hợp là  $P_i = N_i \cdot P$  ( với  $N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$  )

$\mu_{i(T)} = \mu_{i(T)}^0 + RT \ln P_i = \mu_{i(T)}^0 + RT \ln(N_i P)$

$\mu_{i(T)} = \mu_{i(T)}^0 + RT \ln P + RT \ln N_i$

$\Rightarrow \mu_{i(T)} = \mu_{i(T,P)}^0 + RT \ln N_i$

- Đối với phản ứng hoá học:  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$\Delta G_{p,T} = \sum \mu_i(sp) - \sum \mu_i(tg)$

Điều kiện chuẩn:  $\Delta G_{p,T}^0 = \sum \mu_i^0(sp) - \sum \mu_i^0(tg)$

Vậy trong điều kiện đẳng nhiệt, đẳng áp:

+ Nếu  $\sum \mu_i(sp) < \sum \mu_i(tg)$ : phản ứng tự diễn biến (từ trái qua phải)

+ Nếu  $\sum \mu_i(sp) = \sum \mu_i(tg)$  phản ứng ở trạng thái cân bằng

=> thế hoá cũng là tiêu chuẩn xét chiều và giới hạn của các quá trình (phản ứng xảy ra theo chiều giảm thế hoá)

#### 4. Mọi quan hệ giữa dấu $\Delta G$ và độ lớn $\Delta H, \Delta S$ và $T$ :

$$T = \text{const} \rightarrow \Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

$\Delta G < 0$  : Quá trình tự xảy ra

$\Leftrightarrow \Delta H < 0$ : chiều tăng độ bền liên kết

$\Delta S > 0$ : chiều tăng độ hỗn loạn

STT	Dấu $\Delta H$	Dấu $\Delta S$	Dấu $\Delta G$	Dự đoán chiều
1	-	+	-	Phản ứng tự xảy ra ở mọi nhiệt độ
2	+	-	+	Phản ứng không tự xảy ra ở mọi nhiệt độ
3	-	-	?	Phản ứng tự xảy ra ở nhiệt độ thấp
4	+	+	?	phản ứng tự xảy ra ở nhiệt độ cao

Ví dụ:

- phản ứng:  $\text{CaCO}_3(r) \Leftrightarrow \text{CaO}(r) + \text{CO}(k)$        $\Delta H_{pu}^0 = +178,22 \text{kJ}$

$\Delta n = 1 \rightarrow \Delta S > 0 \rightarrow$  phản ứng chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao

- phản ứng:  $\text{SO}_2(k) + 1/2 \text{O}_2(k) \rightarrow \text{SO}_3(k)$        $\Delta H_{pu}^0 = -99,12 \text{kJ}$

$\Delta n = -0,5 \rightarrow \Delta S < 0 \rightarrow$  phản ứng xảy ra ở nhiệt độ thấp, nhưng nếu thấp quá thì vận tốc không đủ lớn  $\rightarrow$  phản ứng không xảy ra ngay được

$\Rightarrow$  điều kiện: nhiệt độ không quá thấp

## Tài liệu tham khảo:

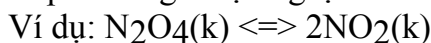
1. Nguyễn Đình Chi, Cơ Sở Lý Thuyết Hóa Học, NXB GD, 2004.
2. Nguyễn Hạnh, , Cơ Sở Lý Thuyết Hóa Học, Tập 2, NXB GD 1997.
3. Lê Mậu Quyền, Cơ Sở Lý Thuyết Hóa Học - Phần Bài Tập, NXB KHKT, 2000.

## CHƯƠNG III: CÂN BẰNG HOÁ HỌC

### I. PHẢN ỨNG THUẬN NGHỊCH VÀ PHẢN ỨNG 1 CHIỀU

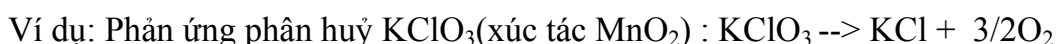
#### 1. Phản ứng thuận nghịch

Là phản ứng xảy ra theo hai chiều trái ngược nhau trong cùng một điều kiện (Đặc điểm của phản ứng thuận nghịch: không tiến hành đến cùng mà dẫn đến cân bằng)



Khi lấy khí  $\text{NO}_2$  (hoặc  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) nghiên cứu  $\rightarrow$  luôn thu được đồng thời cả khí  $\text{N}_2\text{O}_4$  (hoặc  $\text{NO}_2$ ) trong bình ngay ở nhiệt độ thường do tồn tại sự chuyển hoá giữa hai khí trên  $\rightarrow$  gọi phản ứng trên là phản ứng thuận nghịch.

**2. Phản ứng 1 chiều:** Là phản ứng chỉ xảy ra theo một chiều xác định



Đặc điểm: tiến hành tới cùng

#### 3. Trạng thái cân bằng hoá học

Một phản ứng khi đạt trạng thái cân bằng thì:

- Xét về mặt động học:  $v_t = v_n$
- Xét về mặt nhiệt động:  $\Delta G_{pu} = 0$

\* *Vậy trạng thái cân bằng hoá học:* là trạng thái của phản ứng thuận nghịch khi tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch (hoặc khi biến thiên thế đẳng áp bằng không).

\* *Đặc điểm của trạng thái cân bằng hoá học:*

- Là cân bằng động (phản ứng vẫn xảy ra theo 2 chiều ngược nhau nhưng  $v_t = v_n$ ).
- Tại trạng thái cân bằng thành phần của các chất không thay đổi: chất tham gia phản ứng mất đi bao nhiêu theo phản ứng thuận thì lại được sinh ra bấy nhiêu theo phản ứng nghịch).
- Trạng thái cân bằng chỉ tồn tại khi các điều kiện thực hiện phản ứng ( $C, t^0, p$ ) không đổi.

### II. PHƯƠNG TRÌNH ĐẲNG NHIỆT VAN'T HOFF. HẰNG SỐ CÂN BẰNG K

#### 1. Thiết lập phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff



ở  $T = \text{const}$  và A, B, C, D là các khí lý tưởng

$$\text{Ta có: } \Delta G_T = \sum \mu_i(\text{sp}) - \sum \mu_i(\text{tg}) = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$$

$$\text{Mà: } \mu_{i(T)} = \mu_{i(T)}^0 + RT \ln P_i \quad (\text{đối với 1 mol})$$

$$\Rightarrow c\mu_{C(T)} = c\mu_{C(T)}^0 + cRT \ln P_C = c\mu_{C(T)}^0 + RT \ln P_C^c \quad (\text{cho } c \text{ mol})$$

$$\text{Tương tự: } b\mu_{B(T)} = b\mu_{B(T)}^0 + RT \ln P_B^b : \quad d\mu_{D(T)} = d\mu_{D(T)}^0 + RT \ln P_D^d$$

$$a \mu_{A(T)} = a \mu_{A(T)}^0 + RT \ln P_A^a$$

=>

$$\Delta G_T = [(c\mu_{C(T)}^0 + RT \ln P_C^c) + (d\mu_{D(T)}^0 + RT \ln P_D^d)] - [(a\mu_{A(T)}^0 + RT \ln P_A^a) + (b\mu_{B(T)}^0 + RT \ln P_B^b)]$$

$$\Delta G_T = [(c\mu_T^0(C) + d\mu_T^0(D) - (a\mu_T^0(A) + b\mu_T^0(B))] + RT \ln \left( \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{bd}$$

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

Pi: áp suất riêng phần của các chất khí i= A,B,C,D)

$$\text{Đặt} \left( \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{bd} = \pi_p$$

$$\Rightarrow \Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \pi_p \quad (*)$$

- Tại trạng thái cân bằng  $\Rightarrow \Delta G_T = 0 \Rightarrow \Delta G_T^0 = -RT \ln \left( \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{cb}$

$$\text{Đặt:} \left( \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{cb} = K_p = \text{const ở } T = \text{const (vì ở trạng thái cân bằng, thành phần các}$$

chất không biến đổi nữa)

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

$$\text{và } \Delta G_T = RT \ln \frac{\pi_p}{K_p} \quad (***)$$

Trong đó:  $\Delta G_T, \Delta G_T^0$  (J)

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

P (atm)

Các phương trình (\*) (\*\*\*) và (\*\*\*) được gọi là các dạng khác nhau của phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff

## 2. Phương trình hằng số cân bằng K:

### a. Hằng số cân bằng $K_p$

$$K_p = \left( \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{cb} \quad \text{Pi: áp suất các khí ở trạng thái CB}$$

- $K_p$  không có đơn vị.
- $K_p$  chỉ phụ thuộc vào bản chất phản ứng và nhiệt độ.
- Đối với 1 phản ứng xác định,  $T = \text{const} \rightarrow K_p = \text{const} \rightarrow$  gọi là hằng số cân bằng của phản ứng.

### b. Các hằng số cân bằng khác



$$* K_C = \left( \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \right)_{cb} \quad \text{Ci: nồng độ mol/lit các chất ở trạng thái cân bằng}$$

- K<sub>C</sub> phụ thuộc vào bản chất phản ứng và nhiệt độ.
- Đối với 1 phản ứng xác định --> K<sub>C</sub> = f(T): K<sub>C</sub> chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ

$$* K_n = \left( \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \right)_{cb} \quad \text{ni; số mol khí i ở trạng thái cân bằng}$$

K<sub>n</sub> phụ thuộc vào bản chất các chất, T và P chung của hệ khí cân bằng và tổng số mol khí của hệ khí cân bằng

$$* K_N = \left( \frac{N_C^c \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b} \right)_{cb} \quad \text{Ni: nồng độ phần mol của khí i: } N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

K<sub>N</sub> phụ thuộc vào bản chất các chất, T và P chung của hệ khí cân bằng

### c. Mọi quan hệ giữa các hằng số cân bằng

- Ta có P<sub>i</sub>V = n<sub>i</sub>RT (V thể tích hỗn hợp khí (lít))

$$\Rightarrow P_i = \frac{n_i RT}{V} = C_i RT \quad \text{thay vào phương trình K<sub>p</sub> ta có}$$

$$K_p = \frac{(C_C RT)^c (C_D RT)^d}{(C_B RT)^b (C_A RT)^a} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_B^b \cdot C_A^a} RT^{[(c+d)-(b+a)]} = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

Δn = số mol khí sản phẩm - số mol khí tham gia (dựa vào phương trình phản ứng)

$$\text{Vậy } K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \quad (\text{với } R = 0,082 \text{ atm.l.mol}^{-1}\text{K}^{-1})$$

- Mặt khác ta có:

$$P_i = N_i \cdot P = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot P \quad \text{--> thay vào K<sub>p</sub> ta có:}$$

$$K_p = K_N \cdot P^{\Delta n} \quad \text{và} \quad K_p = K_n \cdot \left( \frac{P}{\sum n_i} \right)_{cb}^{\Delta n}$$

(∑ n<sub>i</sub>)<sub>cb</sub> tổng số mol khí có mặt trong hệ phản ứng khi cân bằng.

Vậy có:

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

\* Nhận xét:

- Khi Δn = 0 (tổng số mol khí ở 2 vế phản ứng bằng nhau) --> K<sub>p</sub> = K<sub>C</sub> = K<sub>n</sub> = K<sub>N</sub> = K = f(T)

- Đối với 1 phản ứng đã cho thì:

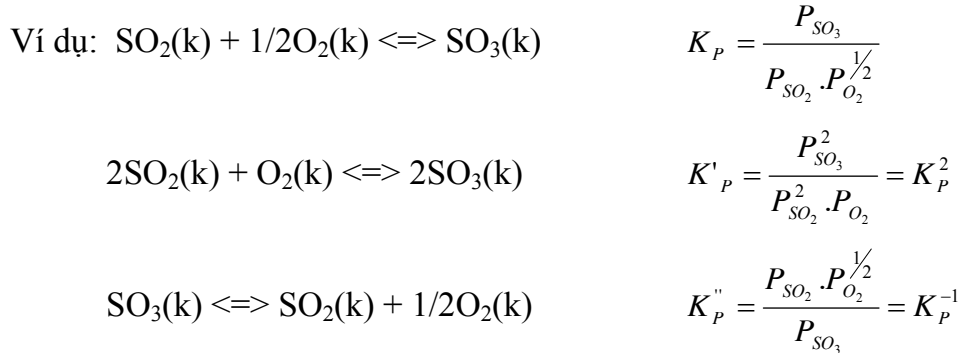
+ K<sub>p</sub>, K<sub>C</sub> chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ

+ K<sub>N</sub> phụ thuộc vào nhiệt độ, P chung của hệ khí cân bằng

+ $K_n$  phụ thuộc vào T,P chung của hệ khi cân bằng, tổng số mol khí của hệ khi cân bằng.

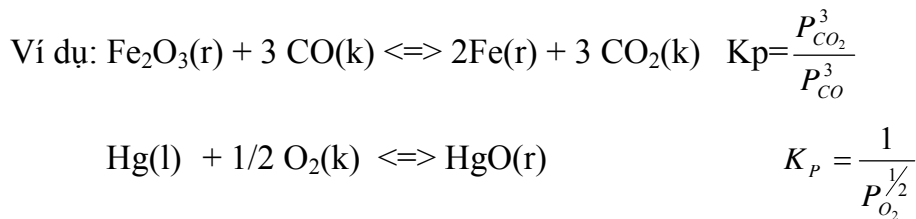
\* Chú ý:

- Giá trị hằng số cân bằng K của phản ứng đều phải gắn với 1 phản ứng cụ thể nào đó.



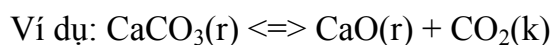
- Nếu K có giá trị khá lớn --> coi phản ứng xảy ra hoàn toàn, K nhỏ -> phản ứng thuận nghịch.

- Nếu phản ứng có chất rắn hoặc chất lỏng tham gia (và không tan lẫn vào các chất khác) thì chúng đều không có mặt trong phương trình hằng số cân bằng ( vì  $\mu_{i(T)} = \mu_{i(T)}^0$  trong suốt quá trình phản ứng--> không còn  $RT \ln P_i$ )



### 3. Các phương pháp xác định hằng số cân bằng

#### a. Xác định theo thành phần các chất tại thời điểm cân bằng



Nung  $\text{CaCO}_3$  ở nhiệt độ T, khi cân bằng:  $P_{\text{CO}_2} = 740 \text{ mmHg}$ . Tính  $K_p$

Giải:

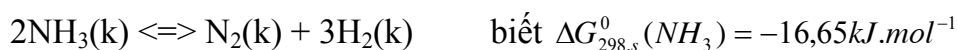
$$K_p = P_{\text{CO}_2} = \frac{740}{760}$$

b. Xác định thông qua 1 số đại lượng nhiệt động

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

$$\implies K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^0}{RT}\right)$$

Ví dụ: Tính  $K_p$  của phản ứng sau ở  $25^\circ\text{C}$ :



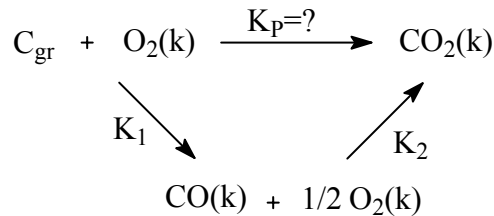
Giải:

$$\Delta G_{298}^0 = -2\Delta G_{298,s}^0(NH_3) = (-2)(-16,65) = +33,3kJ.mol^{-1}$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_{298}^0}{R.298}\right) = \exp\left(-\frac{33,3.10^3}{8,314.298}\right) = 1,45.10^{-6}$$

**c. Xác định theo phương pháp gián tiếp: Phân tích quá trình theo 1 chu trình kín**

Ví dụ:



$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$$

$$-RT \ln K_p = (-RT \ln K_1) + (-RT \ln K_2)$$

$$\ln K_p = \ln K_1 + \ln K_2 \quad \implies K = K_1 \cdot K_2$$

III. SỰ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG. NGUYÊN LÝ LE CHATIELIER

**1. Sự chuyển dịch cân bằng**

- Xét về mặt nhiệt động, khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng -->  $\Delta G = 0$  -->  $\frac{\pi_p}{K_p} = 1$  khi

hệ đang ở trạng thái cân bằng nếu ta thay đổi một trong các thông số trạng thái (P,T,C) của hệ -->  $\Delta G \neq 0 \implies$  cân bằng bị phá vỡ, quá trình sẽ tiến hành theo chiều  $\Delta G < 0$  để đạt tới trạng thái cân bằng mới ứng với các thông số mới (P,T,C).

- Xét về mặt động học, khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng -->  $v_t = v_n \implies \Delta v = 0$ . Khi hệ đạt trạng thái cân bằng, ta thay đổi 1 trong các thông số trạng thái (P,C,T)  $\implies v_t \neq v_n \implies$  quá trình tiến hành theo chiều  $\Delta v > 0$  để đạt trạng thái cân bằng mới ứng với các thông số mới.

$\implies$  gọi là sự chuyển dịch cân bằng.

**Định nghĩa:** Sự chuyển dịch cân bằng là sự chuyển từ trạng thái cân bằng này sang trạng thái cân bằng khác dưới ảnh hưởng của các tác động bên ngoài (P,T,C) lên hệ.

**2. ảnh hưởng của nhiệt độ tới sự chuyển dịch cân bằng. Phương trình đẳng áp Van't Hoff**

Xét phản ứng:  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  ở  $P = \text{const}$

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

Mặt khác:  $\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G_T^0}{T} \right)_P = -\frac{\Delta H_T^0}{T^2}$

do đó:  $\implies \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \implies$  phương trình đẳng áp Van't Hoff

- Nếu  $\Delta H_T^0 > 0$  (phản ứng thu nhiệt) --> hàm đồng biến

+ Khi nhiệt độ tăng -->  $K_p$  tăng --> cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận (chiều thu nhiệt)

+ Nếu T giảm -->  $K_p$  giảm ==> cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch (chiều tỏa nhiệt)

- Nếu  $\Delta H_T^0 < 0$  (phản ứng tỏa nhiệt) --> hàm nghịch biến:

+ Khi nhiệt độ tăng -->  $K_p$  giảm --> cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch (chiều thu nhiệt)

+ Nếu T giảm -->  $K_p$  tăng ==> cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận (chiều tỏa nhiệt)

\* Nhận xét: Kết quả của sự chuyển dịch cân bằng là chống lại sự thay đổi bên ngoài:

+ Khi nhiệt độ tăng thì cân bằng chuyển dịch theo chiều làm giảm nhiệt độ của hệ là chiều thu nhiệt có  $\Delta H_T > 0$

+ Khi nhiệt độ giảm thì cân bằng chuyển dịch theo chiều làm tăng nhiệt độ của hệ là chiều tỏa nhiệt có  $\Delta H_T < 0$

\* Từ phương trình Van't Hoff suy ra:

$$\partial \ln K_p = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \cdot \partial T$$

Nếu trong khoảng nhiệt độ  $T_1 \rightarrow T_2$  hẹp --> có thể coi  $\Delta H_T^0 = const$  thì:

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln K_p = \frac{\Delta H^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$
$$\Rightarrow \ln \frac{K_{p_{T_2}}}{K_{p_{T_1}}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

với  $\Delta H^0$  (J) và  $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

### **3. ảnh hưởng của áp suất đến sự chuyển dịch cân bằng**

Ta có:  $K_p = K_N \cdot P_{cb}^{\Delta n}$

Vì  $K_p$  không phụ thuộc vào P --> thay đổi P thì  $K_p = const$  nên:

- Nếu  $\Delta n > 0$ : khi tăng P -->  $K_N$  giảm (để giữ  $K_p = const$ ) => chuyển dịch cân bằng theo chiều nghịch (làm giảm số mol khí) và ngược lại

- Nếu  $\Delta n < 0$ : khi tăng P -->  $K_N$  tăng (để giữ  $K_p = const$ ) => chuyển dịch cân bằng theo chiều thuận (làm giảm số mol khí) và ngược lại khi P giảm -->  $K_N$  giảm --> cân bằng dịch chuyển theo chiều nghịch (làm tăng số mol khí)

- Nếu  $\Delta n = 0$  => P không ảnh hưởng tới sự chuyển dịch cân bằng

\* Nhận xét: Kết quả của sự chuyển dịch cân bằng là chống lại sự thay đổi bên ngoài:

- Nếu P tăng  $\Rightarrow$  cân bằng chuyển dịch theo chiều P giảm (giảm số mol khí  $\Delta n < 0$ )
- Nếu P giảm  $\Rightarrow$  cân bằng chuyển dịch theo chiều tăng P (tăng số mol khí  $\Delta n > 0$ )

#### **4. ảnh hưởng của nồng độ**

Xét phản ứng:  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  có  $K_C = \left( \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \right)_{cb} = const$  ở  $T=const$

- Nếu tăng  $C_A, C_B \Rightarrow$  cân bằng chuyển dịch theo chiều tăng  $C_C, C_D$  (để giữ  $K_C=const$ )  $\Rightarrow$  cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận làm giảm  $C_A, C_B$
- Nếu giảm  $C_A, C_B \Rightarrow$  cân bằng chuyển dịch theo chiều giảm  $C_C, C_D$  (để giữ  $K_C=const$ )  $\Rightarrow$  cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch làm tăng  $C_A, C_B$

\* Nhận xét: Kết quả của sự chuyển dịch cân bằng là chống lại thay đổi bên ngoài. Nếu tăng  $C_i$  thì cân bằng chuyển dịch theo chiều làm giảm  $C_i$  và ngược lại.

#### **5. Nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier**

Khi một hệ đang ở trạng thái cân bằng, nếu ta thay đổi 1 trong các thông số trạng thái của hệ ( T, P hoặc C) thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều chống lại sự thay đổi đó.

## **Tài liệu tham khảo:**

1. Nguyễn Đình Chi, Cơ Sở Lý Thuyết Hóa Học, NXB GD, 2004.
2. Nguyễn Hạnh, , Cơ Sở Lý Thuyết Hóa Học, Tập 2, NXB GD 1997.
3. Lê Mậu Quyền, Cơ Sở Lý Thuyết Hóa Học - Phần Bài Tập, NXB KHKT, 2000.

## CHƯƠNG IV: CÂN BẰNG PHA

### I. MỘT SỐ KHÁI NIỆM

1. **Pha** ( $\Phi$ ) là phân đồng thể của hệ có thành phần, tính chất lý học, tính chất hoá học giống nhau ở mọi điểm của phân đồng thể đó và có bề mặt phân chia với các phần khác của hệ.

- Pha chỉ gồm 1 chất gọi là pha nguyên chất (pha đơn) còn pha gồm 2 chất trở lên--> gọi là pha phức tạp.

- Hệ gồm 1 pha --> hệ đồng thể.

- Hệ  $\geq 2$  pha -> hệ dị thể.

Ví dụ: Hệ gồm  $H_2O$  đá +  $H_2O$  lỏng +  $H_2O$  hơi => gồm 3 pha: rắn, lỏng, hơi.

Hệ gồm  $CaCO_3(r)$ ,  $CaO(r)$ ,  $CO_2(k)$  --> 3 pha: 2 pha rắn + 1 pha khí

2. **Cấu tử**: Là phân hợp thành của hệ có thể được tách ra khỏi hệ và tồn tại được bên ngoài hệ.

Số cấu tử trong hệ kí hiệu là R

Ví dụ: dung dịch NaCl gồm 2 cấu tử là NaCl và  $H_2O$  -->  $R=2$

3. **Số cấu tử độc lập** (K): Là số tối thiểu các cấu tử đủ để xác định thành phần của tất cả các pha trong hệ.

- Nếu các cấu tử không phản ứng với nhau và nếu pha có thành phần khác nhau thì  $K=R$  (trong hệ không có phương trình liên hệ nồng độ các cấu tử)

Ví dụ: dung dịch NaCl =>  $R=K=2$ .

- Nếu các cấu tử tương tác với nhau và nằm cân bằng với nhau--> chúng không còn độc lập với nhau nữa-->  $K=R-q$

q: số hệ thức liên hệ giữa các nồng độ ( q có thể là phương trình hằng số cân bằng, điều kiện đầu về nồng độ của các cấu tử)

Ví dụ: Hệ gồm 3 cấu tử HCl,  $Cl_2$ ,  $H_2$  đều là các chất khí có tương tác, nằm cân bằng với nhau:  $2HCl(k) \rightleftharpoons H_2(k) + Cl_2(k)$

$$K_c = \frac{[H_2][Cl_2]}{[HCl]^2} \Rightarrow \text{biết được nồng độ của 2 cấu tử sẽ biết được nồng}$$

độ của cấu tử còn lại.

Vậy hệ có:  $R=3$ ,  $q=1$ ,  $\Rightarrow K= R-q=2$

Nếu giả thiết ban đầu hệ chỉ có HCl ( hoặc cho tỉ lệ mol  $H_2:Cl_2$  ban đầu)  $\Rightarrow q=2 \Rightarrow K=1$

**4. Bậc tự do của hệ** (C): Là số tối thiểu các thông số trạng thái cường độ (P,T,C) đủ để xác định trạng thái cân bằng của 1 hệ ( là số thông số trạng thái cường độ có thể thay đổi 1 cách độc lập mà không làm biến đổi số pha của hệ)

Ví dụ:  $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(k)$

$\Rightarrow$  cân bằng có 2 pha  $\Rightarrow C=1$  vì

+ Có thể thay đổi 1 trong 2 thông số P hoặc T mà không làm thay đổi số pha của hệ.

+ Hoặc: ở một nhiệt độ xác định thì P hơi H<sub>2</sub>O nằm cân bằng với H<sub>2</sub>O lỏng là xác định, tức là chỉ cần biết 1 trong 2 thông số T hoặc P thì xác định được trạng thái cân bằng của hệ.

**5. Cân bằng pha:** Cân bằng trong các hệ dị thể, ở đó các cấu tử không phản ứng hoá học với nhau nhưng xảy ra các quá trình biến đổi pha của các cấu tử => cân bằng pha.

## II. QUY TẮC PHA GIBBS.

Xét hệ gồm R cấu tử 1,2,...,R được phân bố trong  $\phi$  pha ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots, \phi$  pha)

**1. Điều kiện để các pha nằm cân bằng với nhau:** Đảm bảo các cân bằng sau:

- Cân bằng nhiệt: nhiệt độ ở các pha bằng nhau

$$T_{\alpha} = T_{\beta} = T_{\gamma} = \dots = T_{\phi}$$

-Cân bằng cơ: áp suất ở các pha bằng nhau

$$P_{\alpha} = P_{\beta} = P_{\gamma} = \dots = P_{\phi}$$

-Cân bằng hoá: thế hoá của mỗi cấu tử trong các pha bằng nhau:

$$\mu_{\alpha}^i = \mu_{\beta}^i = \mu_{\gamma}^i = \dots = \mu_{\phi}^i$$

### 2. Quy tắc pha Gibbs

- Các thông số trạng thái cường độ xác định trạng thái của hệ là T,P, C

Gọi N<sub>i</sub> là nồng độ mol phần của cấu tử i trong 1 pha thì N<sub>1</sub>+N<sub>2</sub>+N<sub>3</sub>+...+N<sub>i</sub>=1

=> Vậy để xác định nồng độ của R cấu tử trong 1 pha cần biết nồng độ của (R-1) cấu tử.

Vì có  $\phi$  pha => để xác định nồng độ của R cấu tử trong  $\phi$  pha thì số nồng độ cần biết là  $\phi(R-1)$ .

Từ đó số thông số trạng thái cường độ xác định trạng thái của hệ là

$$\phi(R-1) + 2$$

trong đó số 2: biểu thị 2 thông số bên ngoài là T và P xác định trạng thái của hệ

Vì các pha nằm cân bằng với nhau => các thông số không độc lập với nhau nữa:  $\mu$  có liên hệ với nồng độ mà khi cân bằng thì  $\mu$  của mỗi cấu tử trong các pha phải bằng nhau (điều kiện cân bằng hoá)

$$\mu_1(\alpha) = \mu_1(\beta) = \dots = \mu_1(\phi)$$

$$\mu_2(\alpha) = \mu_2(\beta) = \dots = \mu_2(\phi)$$

$$\mu_R(\alpha) = \mu_R(\beta) = \dots = \mu_R(\phi)$$

=> Mỗi cấu tử có ( $\phi-1$ ) phương trình liên hệ ==> R cấu tử có có R( $\phi-1$ ) phương trình liên hệ giữa các thông số.

Nếu có thêm q phương trình liên hệ nồng độ các cấu tử, ví dụ: khi có phản ứng hoá học giữa các cấu tử thì số phương trình liên hệ các thông số trạng thái cường độ của hệ là: R( $\phi-1$ ) + q

Bậc tự do của hệ = Các thông số trạng thái — số phương trình liên hệ giữa các thông số

$$\Rightarrow C = [\phi(R-1)+2]-[R(\phi-1)+q]$$

$$\Rightarrow C = R - q - \phi + 2$$

$$\Rightarrow C = K - q + 2 \quad \Rightarrow \text{Biểu thức toán học của quy tắc pha Gibbs}$$

\* Nhận xét:

+ Khi K tăng,  $\Rightarrow$  C tăng,  $\phi$  tăng và C giảm.

+ Bậc tự do  $C \geq 0 \Rightarrow \phi \leq K + 2$

+ Nếu trong điều kiện đẳng nhiệt hoặc đẳng áp thì:  $C = K - \phi + 1$  (Nếu phương trình có  $\Delta n = 0 \Rightarrow$  P không ảnh hưởng tới phản ứng  $\rightarrow$  dùng phương trình này)

+ Nếu hệ vừa đẳng nhiệt vừa đẳng áp thì  $C = K - \phi$

Ví dụ 1: Xét hệ 1 cấu tử ( $R=K=1$ ), ví dụ nước nguyên chất

- Nếu ở trạng thái hơi  $\Rightarrow \phi = 1 \Rightarrow C = K - \phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2 \Rightarrow$  trạng thái của hơi nước được xác định bởi 2 thông số trạng thái cường độ là T và P

- Nếu hơi nước nằm cân bằng với nước lỏng thì  $\phi = 2 \Rightarrow C = 1 - 2 + 2 = 1 \Rightarrow$  trạng thái của hệ gồm  $H_2O$  lỏng và hơi được xác định bởi 1 trong 2 thông số là T hoặc P ( vì ở 1 nhiệt độ xác định thì P của hơi nước là xác định)

Ví dụ 2: Xét hệ gồm:  $Mg(OH)_2 (r) \rightleftharpoons MgO (r) + H_2O(k)$

$\phi = 2$  pha rắn + 1 pha khí = 3 pha

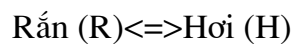
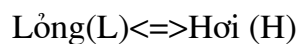
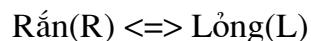
$$C = R - q + 2 = 3 - 1 - 3 + 2 = 1$$

$\Rightarrow$  được phép thay đổi 1 trong 2 thông số là T hoặc P mà không làm thay đổi số pha của hệ hoặc trạng thái cân bằng được xác định bằng 1 trong 2 thông số T hoặc  $P_{H_2O(h)}$

### III. CÂN BẰNG PHA TRONG HỆ 1 CẤU TỬ

#### 1. Cân bằng pha trong hệ 1 cấu tử

Xét hệ gồm 1 chất nguyên chất, khi trong hệ có 2 pha nằm cân bằng nhau:



$(R^{(\alpha)} \rightleftharpoons R^{(\beta)}) \Rightarrow$  vì hệ 1 cấu tử, số pha  $\leq 3 (3 \leq K + 2)$

$\Rightarrow C = K - \phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1 (R=K-1)$  trạng thái cân bằng giữa hai pha được đặc trưng bởi hoặc T hoặc P, tức là nếu 1 trong 2 thông số trạng thái là P hoặc T biến đổi thì thông số kia phải biến đổi theo:  $p=f(T)$  hoặc  $T=f(P)$ . Cụ thể là :

- ở  $P = \text{const} \Rightarrow$  chất nguyên chất nóng chảy, sôi hoặc chuyển trạng thái tinh thể ở 1 nhiệt độ nhất định, được gọi là nhiệt độ chuyển pha  $T_{cf}$ , nhiệt độ này không bị biến đổi trong suốt quá trình chuyển pha. Khi áp suất thay đổi  $\Rightarrow T_{cf}$  thay đổi theo.

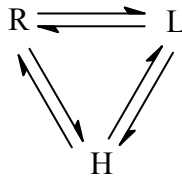
Ví dụ: ở  $P = 1 \text{ atm}$ , nước nguyên chất đông đặc ở  $0^\circ\text{C}$  và sôi ở  $100^\circ\text{C}$

ở  $P = 2 \text{ atm}$ , nước nguyên chất đông đặc ở  $-0,0076^\circ\text{C}$  và sôi ở  $120^\circ\text{C}$



-ở  $T=\text{const}$ , hơi nằm cân bằng với lỏng và rắn có  $P$  nhất định gọi là  $P$  hơi bão hoà (hơi đó được gọi là hơi bão hoà)

Các đường cong biểu thị sự phụ thuộc của  $P_{\text{hơi bão hoà}}$  của pha rắn vào nhiệt độ, của pha lỏng vào nhiệt độ và nhiệt độ nóng chảy vào  $P$  cắt nhau tại 1 điểm gọi là điểm ba, ở điểm ba này ba pha rắn lỏng hơi (R, L, H) nằm cân bằng với nhau:



Khi đó  $C=1-3+2=0 \Rightarrow$  vị trí điểm ba không phụ thuộc vào  $T$  và  $P$  mà chỉ phụ thuộc vào bản chất chất nghiên cứu.

## 2. Ảnh hưởng của áp suất đến nhiệt độ nóng chảy, sôi và chuyển dạng tinh thể của chất nguyên chất

Vì hệ 1 cấu tử nên thế hóa đồng nhất với thế đẳng áp mol ( $G_i=\mu_i$ ). Khi  $T, P$  không đổi điều kiện cân bằng giữa hai pha  $\alpha$  và  $\beta$  là:

$$G^{(\alpha)} = G^{(\beta)}$$

Vì hệ có  $C=1$  nên nếu một thông số biến đổi, ví dụ, áp suất biến đổi một lượng  $dP$  thì muốn hai pha tồn tại cân bằng, nhiệt độ cũng phải biến đổi một lượng  $dT$ . Khi đó thế đẳng áp mol phải biến đổi:

$$G^{(\alpha)} \rightarrow G^{(\alpha)} + dG^{(\alpha)}$$

$$G^{(\beta)} \rightarrow G^{(\beta)} + dG^{(\beta)}$$

$$\text{Sao cho: } G^{(\alpha)} + dG^{(\alpha)} = G^{(\beta)} + dG^{(\beta)} \Rightarrow dG^{(\alpha)} = dG^{(\beta)}$$

Thay vào công thức:  $dG = VdP - SdT$  ta có:

$$V^{(\alpha)}dP - S^{(\alpha)}dT = V^{(\beta)}dP - S^{(\beta)}dT$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{dP} = \frac{V^{(\alpha)} - V^{(\beta)}}{S^{(\alpha)} - S^{(\beta)}} = \frac{\Delta V}{\Delta S}$$

$$\text{Có } \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \text{ suy ra:}$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{cf} \Delta V}{\Delta H_{cf}} \rightarrow \text{phương trình Clapeyron}$$

Trong đó  $\Delta H$  được tính bằng J thì  $\Delta V$  tính bằng  $\text{m}^3$ ,  $T$  bằng K và  $P$  bằng Pa.

- Khi một chất sôi thì  $\Delta V = V_h - V_l > 0$  và  $\Delta H_{hh} > 0$  (hh: hóa hơi), nên áp suất bên ngoài tăng thì nhiệt độ sôi tăng theo.
- Khi nóng chảy  $\Delta H_{nc} > 0$  và đa số trường hợp  $\Delta V = V_l - V_r > 0$ , do đó  $P$  tăng thì nhiệt độ nóng chảy tăng. Đối với nước  $V_l < V_r$  nên  $\Delta V < 0$  nghĩa là áp suất tăng thì nhiệt độ nóng chảy của nước giảm.

### 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến áp suất hơi bão hoà của chất nguyên chất

Xét các trường hợp: L  $\rightleftharpoons$  H

$$R \rightleftharpoons H$$

Vì  $V_r, V_l \ll V_h \Rightarrow \Delta V = V_h - V_l \approx V_h$  và  $\Delta V = V_h - V_r \approx V_h$

Nếu hơi được coi là khí lý tưởng, xét đối với 1 mol có:

$$V_h = \frac{RT}{P} \text{ thay vào phương trình Clayperon có:}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{cf}}{T_{cf} \cdot \Delta V} = \frac{\Delta H_{cf}}{T_{cf} \cdot V} = \frac{\Delta H_{cf}}{T_{cf}^2 \cdot R} \cdot P$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (\text{vì } \frac{dP}{P} = d \ln P) \text{ nên có:}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \rightarrow \text{phương trình Claypeyron-Clausius}$$

Trong khoảng nhiệt độ hẹp  $\rightarrow$  có thể coi  $\Delta H = \text{const}$  khi đó có

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (*)$$

$P_1, P_2$  : cùng đơn vị  
 $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\Delta H$  : J

Biểu thức (\*) cho biết có thể:

- Tính áp suất hơi bão hoà ở nhiệt độ  $T_2$  (hoặc  $T_1$ ) khi biết  $P$  ở nhiệt độ  $T_1$  và  $\Delta H_{cf}$
- Tính nhiệt độ sôi ở  $P$  bất kì khi biết nhiệt độ sôi ở một áp suất nào đó và  $\Delta H_{\text{bay hơi}}$

Tính  $\Delta H$  bằng cách đo  $P_1$  và  $P_2$  ở 2 nhiệt độ khác nhau.

### Tài liệu tham khảo:

1. Nguyễn Đình Chi, Cơ Sở Lí Thuyết Hóa Học, NXB GD, 2004.
2. Nguyễn Hạnh, , Cơ Sở Lí Thuyết Hóa Học, Tập 2, NXB GD 1997.
3. Lê Mậu Quyền, Cơ Sở Lí Thuyết Hóa Học - Phần Bài Tập, NXB KHKT, 2000.

## CHƯƠNG V DUNG DỊCH

### I. HỆ PHÂN TÁN

**1. Định nghĩa:** Là hệ gồm 2 hay nhiều chất trong đó chất này được phân bố trong chất kia dưới dạng những hạt rất nhỏ.

- Chất phân bố được gọi là chất phân tán, chất kia là môi trường phân tán. Chất phân tán và môi trường phân tán có thể ở 1 trong 3 trạng thái: rắn, lỏng hay hơi.

Ví dụ: Đường tan trong nước => đường là chất phân tán, H<sub>2</sub>O là môi trường phân tán

- Dựa vào kích thước của hạt phân tán, chia làm 3 hệ phân tán:

**a. Hệ phân tán thô:** Kích thước hạt từ 10<sup>-7</sup>-10<sup>-4</sup>m

-Đặc điểm: Không bền, chất phân tán dễ tách ra khỏi môi trường phân tán.

-Có 2 dạng:

+ Huyền phù: chất phân tán là rắn, pha phân tán là lỏng. ví dụ: nước phù sa

+ Nhũ tương: chất phân tán là lỏng, môi trường phân tán cũng là lỏng ví dụ: sữa có lẫn những hạt mỡ lơ lửng

**b. Dung dịch keo:** (Hệ keo): Kích thước hạt từ 10<sup>-7</sup> —10<sup>-9</sup>m

- Đặc điểm: tương đối bền

**c. Dung dịch thực (dung dịch):** Kích thước hạt 10<sup>-10</sup>m (bằng kích thước phân tử hoặc ion), trong đó chất phân tán và môi trường phân tán được phân bố vào nhau dưới dạng phân tử hoặc ion, giữa chúng không còn bề mặt phân chia, tạo thành 1 khối đồng thể gọi là dung dịch thực

Chất phân tán được gọi là chất tan, môi trường phân tán được gọi là dung môi

-Đặc điểm: Hệ này rất bền

### 2. Các loại nồng độ

-Nồng độ % (C%): là tỉ lệ % khối lượng chất tan so với khối lượng dung dịch (C% chính là lượng chất tan có trong 100g(100kg) dung dịch)

$$C\% = \frac{a}{a+b} \cdot 100\% \quad a, b \text{ lượng chất tan và lượng dung môi, tính bằng g (kg)}$$

-Nồng độ mol/lit (C<sub>M</sub>): là số mol chất tan có trong 1 lit dung dịch

-Nồng độ đương lượng (C<sub>N</sub>): Số mol đương lượng chất tan có trong 1 lít dung dịch

-Nồng độ molan (ζ) là số mol chất tan có trong 1000gam dung môi

-Nồng độ phân mol:  $N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$

### II. ĐƯƠNG LƯỢNG (Đ)

Trong các phản ứng hoá học, các chất tác dụng vừa đủ với nhau theo những số phần khối lượng tương đương gọi là đương lượng.

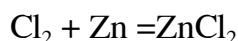
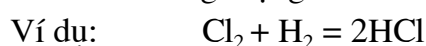
Chọn đương lượng của H làm đơn vị Đ<sub>H</sub>=1

#### 1. Định nghĩa đương lượng

- Đương lượng của một chất hoặc của 1 nguyên tố là phần khối lượng của chất hoặc nguyên tố đó tác dụng vừa đủ với 1 đương lượng của H.

Vì không phải mọi chất đều phản ứng với H => định nghĩa được mở rộng như sau:

Đương lượng của 1 nguyên tố hay 1 hợp chất là số phần khối lượng của nó tác dụng vừa đủ với 1 đương lượng của 1 chất bất kì



=> 71 phần khối lượng của  $\text{Cl}_2$  tác dụng với 2 phần khối lượng của H

Vậy để kết hợp với 1 đương lượng của H chỉ cần 1 khối lượng của  $\text{Cl}_2$  bằng khối lượng nguyên tử của nó =>  $D_{\text{Cl}}=35,5$ ,  $D_{\text{Zn}}= 32,5$

-Mol đương lượng của một chất: là khối lượng tính ra g có giá trị đúng bằng đương lượng

Ví dụ:  $D_{\text{O}}=8\text{g}$

## 2.Cách tính đương lượng

### a.Đương lượng của nguyên tố

$$D = \frac{A}{n}$$

A: khối lượng nguyên tử nguyên tố  
n: hoá trị nguyên tố

Với nguyên tố có nhiều hoá trị khác nhau sẽ có nhiều đương lượng và đương lượng của chúng gắn với 1 phản ứng cụ thể mà chúng tham gia.

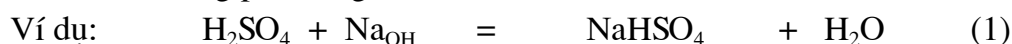
### b.Đương lượng của hợp chất

$$D = \frac{M}{n}$$

M: khối lượng phân  
n: tùy từng trường hợp

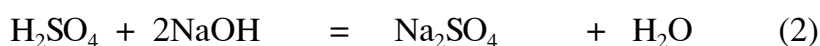
Cách xác định n

- Đối với phản ứng oxi hoá khử: n là số e trao đổi ứng với 1 phân tử chất đó (n là số e mà 1 phân tử trao đổi trong phản ứng)
- Đối với phản ứng trao đổi: n là số điện tích (+) hoặc (-) mà 1 phân tử chất đó trao đổi trong phản ứng



$$D_{\text{H}_2\text{SO}_4(1)} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1} = \frac{98}{1} = 98$$

$$D_{\text{NaOH}(1)} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{1} = \frac{40}{1} = 40$$



$$D_{\text{H}_2\text{SO}_4(2)} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49$$

$$D_{\text{NaOH}(2)} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{1} = \frac{40}{1} = 40$$

- Đối với trường hợp tính đương lượng của một chất không có phản ứng cụ thể thì:

$$D = \frac{M}{n}$$

+ Đối với axit: n là số H axit trong phân tử

+ Đối với bazơ: n là số nhóm  $\text{OH}^-$  bazơ trong phân tử

+ Đối với muối: n là số điện tích (+) hoặc điện tích (-) mà các ion mang trong 1 phân tử.

$$\text{Ví dụ: } \mathfrak{D}_{Na_2SO_4} = \frac{M_{Na_2SO_4}}{2}; \quad \mathfrak{D}_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{M_{Al_2(SO_4)_3}}{6}$$

+Mối quan hệ giữa  $C_M$  và  $C_N$ :  $C_M = \frac{C_N}{n}$

### 3. Định luật đương lượng

Các chất tác dụng vừa đủ với nhau theo các khối lượng tỉ lệ với đương lượng của chúng.

$$\Rightarrow \frac{m_A}{m_B} = \frac{\mathfrak{D}_A}{\mathfrak{D}_B} \quad m_A \text{ là khối lượng chất A tác dụng vừa đủ với khối lượng } m_B \text{ chất B}$$

$\Rightarrow \frac{m_A}{\mathfrak{D}_A} = \frac{m_B}{\mathfrak{D}_B} \Rightarrow n$  đương lượng chất A phản ứng vừa đủ với n đương lượng chất B ( Số đương lượng chất A bằng số đương lượng chất B)

$\Rightarrow$  Nếu có  $V_A(l)$  chất A nồng độ mol đương lượng là  $C_{N_A}$  phản ứng vừa đủ với  $V_B(l)$  chất B nồng độ mol đương lượng là  $C_{N_B}$  thì

$$V_A \cdot C_{N_A} = V_B \cdot C_{N_B} \quad \rightarrow \text{ ứng dụng nhiều trong chuẩn độ thể tích}$$

Ví dụ: Để trung hoà 25ml NaOH cần 28ml dung dịch axit 0,1N  $\Rightarrow$  tính lượng NaOH có trong 1l dung dịch đó?

Giải

Gọi x là nồng độ đương lượng mol của NaOH

$$\Rightarrow x \cdot 25 = 0,1 \cdot 28 \quad \Rightarrow x = 28 \cdot 0,1 / 25$$

$\mathfrak{D}_{NaOH} = 40 \Rightarrow$  số g NaOH có trong 1 lít dung dịch là

$$m = 40 \cdot x = 40 \cdot 28 \cdot 0,1 / 25 = 4,48g$$

## III. ĐỘ HOÀ TAN

### 1. Quá trình hoà tan. Nhiệt hoà tan của một chất

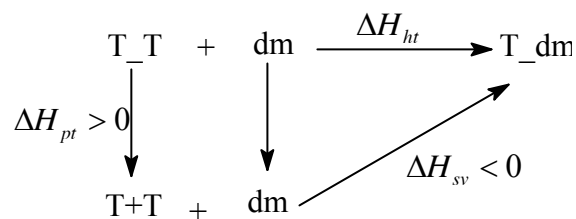
Quá trình hoà tan (không phải là quá trình trộn lẫn) gồm quá trình

+ Quá trình phân tán chất tan( dưới dạng nguyên tử, phân tử, ion) vào trong khắp thể tích dung môi.

+ Quá trình tương tác giữa các phân tử của dung môi với các phân tử của chất tan  $\Rightarrow$  tạo thành dung dịch (hợp chất hoá học)

Hợp chất hoá học tạo thành gọi là hợp chất sonvat, nếu dung môi là nước thì gọi là hợp chất hydrat.

$\Rightarrow$  Quá trình hoà tan có sự phá vỡ liên kết cùng loại để tạo liên kết khác loại và có thể biểu diễn bằng sơ đồ:



Trong đó: T chất tan

dm dung môi

$\Delta H_{pt}$  năng lượng phân tán ( cần tiêu tốn  $\rightarrow \Delta H_{pt} > 0$  )

$\Delta H_{sv}$  năng lượng quá trình sovat (Quá trình là tỏa nhiệt  $\rightarrow \Delta H_{sv} < 0$  )

(Nếu dung môi là nước  $\rightarrow \Delta H_{sv} = \Delta H_h$  nhiệt hidrat hoá)

$\Delta H_{ht}$  nhiệt hoà tan

Theo sơ đồ trên ta có:

$\Delta H_{ht} = \Delta H_{pt} + \Delta H_{sv}$  (do  $\Delta H_{sv} < 0, \Delta H_{pt} > 0 \rightarrow \Delta H_{ht}$  có thể âm hoặc dương)

+Nếu  $\Delta H_{pt} > \Delta H_{sv} \Rightarrow \Delta H_{ht} > 0$ : quá trình hoà tan thu nhiệt, đó là quá trình hoà tan của đa số chất rắn vào trong nước.

+Nếu  $\Delta H_{pt} < \Delta H_{sv} \Rightarrow \Delta H_{ht} < 0$ : quá trình hoà tan tỏa nhiệt, đó là quá trình hoà tan của đa số chất khí vào trong nước.

+Nếu  $\Delta H_{pt} = \Delta H_{sv} \Rightarrow \Delta H_{ht} = 0$ : Trộn lẫn lý tưởng ( đối với dung dịch lý tưởng)

- Định nghĩa nhiệt hoà tan của một chất: Là lượng nhiệt tỏa ra hay thu vào khi hoà tan 1 mol chất đó vào 1 lượng dung môi đủ lớn ở nhiệt độ và P xác định.

Ví dụ: Khi hoà tan 1 mol  $\text{CaCl}_2$  vào  $\text{H}_2\text{O}$  thoát ra 1 nhiệt lượng là 72,802 kJ, vậy  $\Delta H_{ht}(\text{CaCl}_2) = -72,802 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Độ hòa tan: Quá trình hòa tan: chất tan + dm  $\leftrightarrow$  dung dịch là một quá trình thuận nghịch, khi đạt cân bằng chất tan không tan thêm nữa tạo thành dung dịch bão hòa.

- Độ hòa tan của một chất được tính bằng nồng độ của dung dịch bão hòa chất đó ở điều kiện đã cho và kí hiệu là s.
- S có thể biểu diễn bằng mọi cách biểu diễn nồng độ.
- Độ hòa tan s của một chất phụ thuộc vào:
  - + Bản chất của dung môi và chất tan.
  - + Nhiệt độ
  - + Áp suất: (nếu chất tan là chất khí).

### a. Ảnh hưởng của bản chất chất tan và dung môi đến s

- Các chất có cấu tạo phân tử tương tự nhau dễ hòa tan vào nhau, phân tử dung môi phân cực lớn thì hòa tan tốt các chất phân cực và ngược lại.
- VD: Dung môi là  $\text{H}_2\text{O}$  là phân tử phân cực  $\rightarrow$  chỉ hòa tan các chất mà phân tử phân cực hoặc hợp chất ion như HCl, NaCl..
  - $\text{H}_2\text{O}$  ít hòa tan  $\text{I}_2$  vì  $\text{I}_2$  không phân cực
  - Benzen không phân cực  $\rightarrow$  benzen thực tế không tan trong  $\text{H}_2\text{O}$ .
  - $\text{I}_2$  tan tốt trong benzen  $\rightarrow$  có màu tím.

Có thể ứng dụng tính chất này trong tách, chiết hữu cơ.

### b. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới độ tan

$\text{CT} + \text{Dm} \rightleftharpoons \text{Dd}$ ,  $\Delta H_{ht}$

- Nếu  $\Delta H_{ht} > 0$  (hòa tan đa số các chất rắn):

+ Khi nhiệt độ tăng  $\rightarrow$  cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận  $\rightarrow$  độ tan tăng.

+ Khi nhiệt độ giảm  $\rightarrow$  cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch  $\rightarrow$  độ tan giảm.

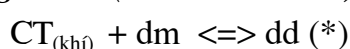
Trong một số trường hợp có thể điều chế dung dịch quá bão hòa có nồng độ lớn hơn độ hòa tan  $s$  ở nhiệt độ  $T \rightarrow$  dung dịch quá bão hòa không bền.

- Nếu  $\Delta H_{ht} < 0$  (hòa tan đa số chất khí)

+ Khi nhiệt độ tăng  $\rightarrow$  cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch  $\rightarrow$  độ tan giảm.

+ Khi nhiệt độ giảm  $\rightarrow$  cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận  $\rightarrow$  độ tan tăng.

### c. Ảnh hưởng của $P$ (đối với chất khí). Định luật Henry



$\Rightarrow$  quá trình hòa tan chất khí làm giảm  $\Delta n$  nên:

+ Khi  $P$  tăng  $\Rightarrow$  độ hòa tan  $s$  tăng

+ Khi  $P$  giảm  $\Rightarrow$  độ hòa tan  $s$  giảm

Từ cân bằng (\*) thấy rằng: Sự tăng  $P$  sẽ dẫn đến sự chuyển dịch cân bằng sang phải. Nếu tăng  $P$  lên  $n$  lần thì độ hòa tan của chất khí cũng tăng lên  $n$  lần.

- Định luật Henry: ở một nhiệt độ không đổi, khối lượng chất khí hòa tan trong 1 thể tích chất lỏng xác định tỉ lệ thuận với  $P$  của nó trên bề mặt chất lỏng.

$$m = k \cdot P$$

trong đó:  $k$ - hệ số tỉ lệ phụ thuộc vào bản chất của chất khí, dung môi và nhiệt độ  $\rightarrow$  gọi là hệ số Henry.

$P$  áp suất riêng phần của chất khí trên mặt chất lỏng.

Nếu trên mặt chất lỏng có 1 hỗn hợp khí thì  $s$  của mỗi khí tỉ lệ với  $P$  riêng phần của từng khí. Định luật Henry chỉ đúng cho chất khí có  $s$  nhỏ, ở  $P$  không lớn và khí không tác dụng hóa học với dung môi.

## IV. TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH.

- Chỉ xét dung dịch: + loãng

+ chất tan không bay hơi

+ chất tan không tạo dung dịch rắn với dung môi.

VD: dd muối hoặc dd đường  $\rightarrow$  khi đun chỉ có  $H_2O$  bay hơi.

- Dung dịch lý tưởng: là dung dịch mà  $\mu$  của nó tuân theo định luật tương tự như đối với khí lý tưởng. Các dung dịch rất loãng được coi như dung dịch lý tưởng.  $\mu$  của cấu tử  $i$  trong dung dịch lý tưởng được tính theo công thức giống như đối với khí lý tưởng:  $\mu_{i(T)} = \mu_{i(T,P)}^0 + RT \ln N_i$ .

Tuy nhiên vì  $P$  ảnh hưởng rất ít đến tính chất của chất lỏng nên ở đây  $\mu_i^0$  và  $\mu$  hầu như chỉ phụ thuộc vào  $T$ .

$\Rightarrow$  dung dịch xét ở đây là (rất) loãng  $\rightarrow$  coi là dung dịch lý tưởng.

### 1. Áp suất hơi bão hòa của dung dịch. Định luật Raoult I.

Khảo sát hệ 2 cấu tử: dung môi chỉ chứa 1 chất tan ( các kết luận rút ra cũng đúng cho hệ nhiều cấu tử).

Kí hiệu: 2 là chất tan, 1 là dung môi

$\mu_1^0$  : thế hóa của dung môi nguyên chất.

$\mu_i$  : thế hóa của dung môi trong dung dịch.

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln N_1$$

Vì  $N_1 < 1 \Rightarrow$  khi có mặt chất tan,  $\mu$  của dung dịch sẽ giảm đi 1 lượng là  $(RT \ln N_1)$ .

### a. Áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất ( $P_1^0$ )

$L \Leftrightarrow H(dm)$  ( với chất lỏng L là dung môi nguyên chất)

Hơi nằm cân bằng với lỏng gọi là hơi bão hòa, hơi bão hòa gây P hơi bão hòa  $\rightarrow C=1-2+2=1$ : áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. ở cùng 1 nhiệt độ, chất nào càng dễ bay hơi thì P hơi bão hòa càng lớn

Quá trình bay hơi là quá trình có  $\Delta H > 0 \Rightarrow$  khi nhiệt độ tăng thì  $P_{\text{hơi bão hòa}}$  cũng tăng.

### b. Áp suất hơi bão hòa của dung dịch ( $P_1$ )

Chỉ xét dung dịch chứa 1 chất tan và 1 dung môi: dd (L)  $\Leftrightarrow$  H

$$C=2-2+2=2$$

$\Rightarrow P_{\text{hơi bão hòa}}$  của dung dịch phụ thuộc vào cả T và C.

Điều kiện cân bằng pha (của chất lỏng và hơi của nó) ở  $t^0C$ , P xác định là:

$$\mu_i^h = \mu_i^l$$

mà  $\mu_i^h = \mu_i^{0h} + RT \ln P_i$  (tính cho 1 mol).

$$\mu_i^l = \mu_i^{0l} + RT \ln N_i$$

$$\mu_i^h = \mu_i^l \Rightarrow 0 = \mu_i^{0h} - \mu_i^{0l} + RT \ln \frac{P_i}{N_i}$$

$$R \ln \frac{P_i}{N_i} = \frac{\mu_i^{0l} - \mu_i^{0h}}{RT} = \text{const} \quad \text{ở } t^0C \text{ xác định.}$$

$$\text{Nghĩa là } \frac{P_i}{N_i} = k_i = \text{const} \Rightarrow P_i = k_i \cdot N_i$$

Khi  $N_i = 1$  (chất nguyên chất) thì  $k_i = P_i^0$  là áp suất hơi của cấu tử i nguyên chất. Từ đó có:

$$P_i = P_i^0 \cdot N_i$$

Kết luận:

- Khi  $N_i < 1$  (thêm chất tan vào dung dịch)  $\Rightarrow P_i < P_i^0$ : dung dịch chứa chất tan không bay hơi thì  $P_{\text{áp suất hơi bão hòa}}$  của dung dịch luôn nhỏ hơn  $P_{\text{áp suất hơi bão hòa}}$  của dung môi nguyên chất ở cùng nhiệt độ.
- Nếu nồng độ dung dịch càng lớn  $\Rightarrow P_{\text{áp suất hơi bão hòa}}$  của dung dịch càng nhỏ.

### c. Định luật Raoult I

Gọi  $N_1$  là nồng độ phân mol của dung dịch

$P_1$  và  $P_{1,0}$  lần lượt là  $P_{\text{áp suất hơi bão hòa}}$  của dung dịch và dung môi nguyên chất ở cùng một  $t^0C$ .

$$\text{Thì: } P_1 = N_1 \cdot P_{1,0}$$



Vì  $N_1 = 1 - N_2$

$$\Rightarrow \frac{P_{1,0} - P_1}{P_{1,0}} = \frac{\Delta P}{P_{1,0}} = N_2 \Rightarrow \frac{\Delta P}{P_{1,0}} = N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Trong đó:  $\Delta P$ : độ giảm áp suất hơi bão hòa của dung dịch so với dung môi.

$\frac{\Delta P}{P_{1,0}}$  là độ giảm áp suất hơi bão hòa tương đối của dung dịch

$n_2$ : số mol chất hoà tan

$n_1$ : số mol dung môi.

Nếu dung dịch loãng ( $N_1 \rightarrow 1$ )  $\Rightarrow n_1 \gg n_2$  thì:

$$\frac{\Delta P}{P_{1,0}} = \frac{n_2}{n_1} \Rightarrow \text{Biểu thức của định luật Raoult I}$$

Phát biểu: Độ giảm tương đối của dung dịch chứa chất hoà tan không bay hơi tỉ lệ với số mol chất tan có trong 1 lượng dung môi xác định.

## 2. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch. Định luật Raoult II

### a. Nhiệt độ sôi của dung dịch

\* *Nhiệt độ sôi của chất lỏng*: Là nhiệt độ ở đó áp suất hơi bão hòa của chất lỏng bằng áp suất bên ngoài.

Xét cân bằng L  $\Leftrightarrow$  H

$$C = 2 + 2 - 2 = 2$$

Vậy nhiệt độ sôi của dung dịch ngoài sự phụ thuộc vào áp suất bên ngoài còn phụ thuộc vào nồng độ chất hòa tan.

- ở áp suất bên ngoài như nhau, khi dung môi nguyên chất sôi thì dung dịch chứa chất tan không bay hơi sẽ chưa sôi vì áp suất hơi bão hòa của dung dịch luôn luôn nhỏ hơn áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất ở cùng 1 nhiệt độ. Vậy dung dịch chứa chất tan không bay hơi có nhiệt độ sôi cao hơn dung môi nguyên chất.

- Độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch so với dung môi nguyên chất  $\Delta t_s$  được tính theo công thức Raoult 2:

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

trong đó  $\Delta t_s = t_{s,dd} - t_{s,dm}$  ( $t_{s,dd}$ : nhiệt độ sôi dung dịch,  $t_{s,dm}$ : nhiệt độ sôi dung môi nguyên chất,  $\xi$  nồng độ molan;  $k_s$ : hằng số nghiệm sôi (chỉ phụ thuộc vào bản chất dung môi).

- Khi dung dịch sôi thì hơi bay ra là của dung môi nên nồng độ dung dịch tăng dần, do đó nhiệt độ sôi của dung dịch tăng dần, nhưng khi đạt đến dung dịch bão hòa thì hơi dung môi bay ra làm cho chất hòa tan kết tinh lại, lúc này nồng độ dung dịch không thay đổi và nhiệt độ sôi của dung dịch không biến đổi nữa. Vận dụng quy tắc pha ta có:  $C = 2 - 3 + 2 = 1$ . Nghĩa là khi xuất hiện tinh thể chất tan thì nhiệt độ sôi của dung dịch chỉ còn phụ thuộc vào áp suất bên ngoài.

### b. Nhiệt độ đông đặc của dung dịch chứa chất tan không bay hơi

Nhiệt độ đông đặc của chất lỏng là nhiệt độ ở đó có cân bằng sau: R  $\Leftrightarrow$  L

Đối với dung dịch ta có:  $C=2+2-2=2$

Vậy độ đông đặc của dung dịch ngoài sự phụ thuộc vào áp suất bên ngoài còn phụ thuộc vào nồng độ chất hòa tan.

Nhiệt độ đông đặc của dung dịch chứa chất tan không bay hơi luôn thấp hơn dung môi nguyên chất. Và tuân theo định luật Raoult 2:

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

trong đó  $\Delta t_s = t_{s,dd} - t_{s,dm}$ ,  $k_s$ : hằng số nghiệm đông (chỉ phụ thuộc vào bản chất dung môi).

### 3. Sự thẩm thấu và áp suất thẩm thấu:

#### a. Sự thẩm thấu

Là sự khuếch tán một chiều của 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 hòa tan lọt qua). Hiện tượng này thấy rất rõ khi hai bên của màng bán thấm chứa dung dịch có nồng độ khác nhau hoặc 1 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 loãng hoặc từ dung môi nguyên chất sang phía bên kia nhiều hơn sự khuếch tán theo quá trình ngược lại, do đó làm tăng thể tích của dung dịch phía bên kia.

#### b. Áp suất thẩm thấu

Hiện tượng thẩm thấu làm cho mực dung dịch ở một phía của màng bán thấm dâng lên cao. Chiều cao của cột dung dịch này tạo nên một áp suất làm cho hiện tượng thẩm thấu ngừng lại. áp suất được tạo ra bởi cột dung dịch này đặc trưng định lượng cho sự thẩm thấu và được gọi là áp suất thẩm thấu P. Nó được tính theo công thức:

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT$$

Trong đó: V là thể tích của dung dịch

$$n = \frac{m}{M} : \text{số mol chất hòa tan.}$$

R: Hằng số khí lí tưởng.

## CHƯƠNG IX: DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY

### I. TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH ĐIỆN LI

#### 1. Chất điện ly

Là chất khi hòa tan trong nước, các phân tử của nó phân ly nhiều hay ít thành các ion.

Nguyên nhân cơ bản của sự phân ly phân tử thành ion là do tương tác giữa các chất điện li và các phân tử dung môi để tạo thành các ion bị hidrat hóa.

Ví dụ:  $\text{NaCl} + m\text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-(m-n)\text{H}_2\text{O}$ .

Các giá trị  $m, n$  thường không xác định được và phụ thuộc vào nồng độ và nhiệt độ nên thường được viết:



aq: Lượng nước không xác định

**2. Chất điện li mạnh:** Là chất khi tan trong nước, tất cả các phân tử của nó phân ly thành ion.

Ví dụ: chất điện ly mạnh bao gồm:

+ các muối trung tính:  $\text{NaCl}, \text{NaBr}, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{NaNO}_3, \dots$ ;

+ Các axit mạnh:  $\text{HCl}, \text{HBr}, \text{HI}, \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HClO}_4$ ;

+ Các bazơ mạnh:  $\text{NaOH}, \text{KOH}, \dots$

Để chỉ sự điện li mạnh, trong phương trình điện li được ghi bằng dấu “ $\rightarrow$ ”

Ví dụ:  $\text{NaCl} + \text{aq} \rightarrow \text{Na}^+ \cdot \text{aq} + \text{Cl}^- \cdot \text{aq}$

Người ta thường viết phương trình này một cách đơn giản như sau:



**3. Chất điện li yếu:** các axit hữu cơ  $\text{HCOOH}, \text{CH}_3\text{COOH}$ , một số axit vô cơ:  $\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{HClO}, \text{HClO}_2, \text{HClO}_3, \text{H}_2\text{SiO}_3, \text{HF}, \dots$ , các bazơ yếu và bazơ ít tan:  $\text{NH}_3, \text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Fe}(\text{OH})_3$ , các muối ít tan:  $\text{HgCl}_2, \text{Hg}(\text{CN})_2, \text{CdCl}_2, \dots$

Là chất khi hoà tan chỉ có một phần các phân tử bị phân ly thành ion, trong dung dịch chất điện ly yếu tồn tại cân bằng động giữa các ion và các phân tử không bị phân ly. Để biểu thị sự điện ly không hoàn toàn, trong phương trình điện ly của chất điện ly yếu dùng dấu “ $\square$ ”

Ví dụ: Trong dung dịch axit acetic tồn tại cân bằng



**4. Tính chất bất thường của dung dịch chất điện li so với dung dịch chất không điện li**

- Dung dịch chất điện li dẫn điện tốt, đó là do trong dung dịch có các phân tử mang điện là ion.

- Dung dịch chất điện li có độ giảm áp suất hơi  $\Delta P'$ , độ tăng nhiệt độ sôi  $\Delta t'_s$ , độ giảm nhiệt độ đông đặc  $\Delta t'_d$  và áp suất thẩm thấu  $P'$  đều lớn hơn so với dung dịch chất không điện li cùng nồng độ:

$$\frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta t'_s}{\Delta t} = \frac{P'}{P} = i > 1$$

Tính chất bất thường này do các phân tử chất điện li phân li thành các ion làm số phân tử trong dung dịch tăng lên. Các tính chất trên của dung dịch phụ thuộc vào nồng độ các phân tử này. Từ đó có thể tính  $i$  bằng cách sau:

$$i = \frac{\text{Số phân tử có trong dung dịch}}{\text{Số phân tử hoà tan}}$$

Số phân tử trong dung dịch bằng số ion được tạo thành cộng với số phân tử chưa bị phân li thành ion.

## II. ĐỘ ĐIỆN LY

Để đánh giá mức độ điện ly của từng chất  $\rightarrow$  đưa ra khái niệm độ điện ly  $\alpha$ .

### 1. Định nghĩa:

$$\alpha = \frac{\text{Số phân tử bị phân ly}}{\text{Tổng số phân tử bị hoà tan}} \quad (0 < \alpha \leq 1)$$

- Đối với chất điện ly yếu:  $\alpha < 1$ .
- Đối với chất điện ly mạnh: theo lý thuyết  $\Rightarrow \alpha = 1$  nhưng trong thực tế  $\alpha$  đo được bằng thực nghiệm luôn  $< 1$  (chỉ dung dịch rất loãng mới có  $\alpha = 1$ ). Giá trị đo được bằng thực nghiệm luôn  $< 1$  được gọi là độ điện ly biểu kiến.

\* Giải thích:

- Đối với chất điện ly yếu  $\Rightarrow$  số ion có mặt trong dung dịch ít  $\Rightarrow$  khoảng cách giữa các ion lớn  $\Rightarrow$  bỏ qua lực tương tác tĩnh điện giữa các ion.
- Đối với chất điện ly mạnh:
  - + Trong dung dịch loãng  $\rightarrow$  khoảng cách giữa các ion lớn  $\Rightarrow$  bỏ qua tương tác tĩnh điện giữa các ion.
  - + Trong dung dịch đặc  $\rightarrow$  số ion có mặt trong dung dịch nhiều  $\Rightarrow$  khoảng cách giữa các ion nhỏ  $\Rightarrow$  Không bỏ qua tương tác tĩnh điện giữa các ion, các ion hút hoặc đẩy nhau dẫn đến hiện tượng bao quanh 1 ion có thể có nhiều ion trái dấu tạo "khí quyển ion"  $\Rightarrow$  có hiện tượng như 1 số phân tử không điện ly.

### 2. Cách xác định $\alpha$

Gọi  $N$  là số phân tử hoà tan,  $q$  là số ion mà 1 phân tử phân ly ra.

Số phân tử bị phân ly là  $\alpha N$ , do đó số ion tạo thành là  $\alpha \cdot N \cdot q$

Số phân tử còn lại không phân ly là  $N - \alpha \cdot N$

Số phân tử có trong dung dịch là  $N' = \text{Số ion} + \text{số phân tử không phân ly}$   
 $= q \alpha N + (N - \alpha N)$

$$\Rightarrow i = \frac{q \cdot \alpha \cdot N + N - \alpha \cdot N}{N} = \frac{q \cdot \alpha - \alpha + 1}{1}$$

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

Dựa vào công thức này ta có thể tính được  $\alpha$

I có thể xác định bằng thực nghiệm từ việc đo độ giảm nhiệt độ đông đặc hoặc độ giảm  $P_{\text{hơi bão hòa}}$  hoặc từ  $\Delta t_s$

$$i = \frac{\Delta t'_s}{\Delta t_s} = \frac{\Delta t'_d}{\Delta t_d} = \frac{\Delta P'}{\Delta P}$$

nhưng  $i$  đo được từ việc đo  $\Delta t_s$  hoặc  $\Delta P$  cho kết quả kém chính xác so với việc đo  $\Delta t'_d$

nên thường xác định  $i$  từ việc đo  $\Delta t'_d$ :  $i = \frac{\Delta t'_d}{\Delta t_d}$ . Biết  $i$  tính được  $\alpha$  và ngược lại.

Ví dụ: Một dung dịch chứa 8g NaOH hoà tan trong 1000g nước đông đặc ở  $-0,677^\circ\text{C}$ .  
Hãy xác định  $\alpha$ .

Giải:

Vì  $q=2$

$$i = \frac{\Delta t'_d}{\Delta t_d} \quad \Delta t'_d = t_d(\text{dm}) - t_d(\text{dd}) = 0 - (-0,677) = 0,677^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_d = k_d \cdot C = 1,86 \cdot \frac{8}{40} = 0,372 \rightarrow \alpha = \frac{1,82-1}{2-1} = 0,82 \text{ hay } 82\%$$

### III. CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY YẾU

#### 1. Hằng số điện ly

Trong dung dịch chất điện ly yếu AB tồn tại cân bằng sau:



Hằng số điện ly của phản ứng  $K = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]}$

$K$  phụ thuộc vào bản chất của chất AB và nhiệt độ. Đối với mỗi chất nhất định ở  $T = \text{const}$  thì  $K$  là hằng số.  $K$  đặc trưng cho khả năng điện ly của chất điện ly yếu,  $K$  càng lớn thì khả năng điện ly của chất điện ly càng mạnh và ngược lại.

#### 2. Mối liên hệ giữa $K$ và $\alpha$ . Định luật pha loãng Ostwald



Ban đầu:        C        0        0

Cân bằng:      C- C $\alpha$     C $\alpha$     C $\alpha$

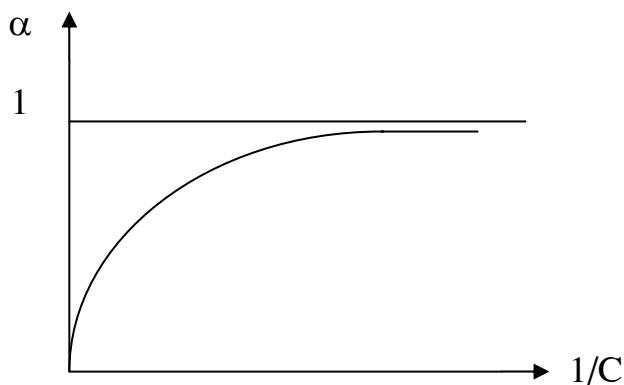
$$K = \frac{(C\alpha)^2}{C - C\alpha} \rightarrow K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \quad \text{Công thức toán học của định luật pha loãng}$$

Ostwald

Từ công thức này nhận thấy rằng  $C$  càng nhỏ thì  $\alpha$  càng lớn, có nghĩa là dung dịch càng loãng thì độ điện ly càng lớn.

Khi độ loãng  $1/C \rightarrow \infty$  thì  $\alpha \rightarrow$  đối với chất điện ly yếu ở nồng độ vô cùng loãng thì có thể coi quá trình điện ly là hoàn toàn.

Có thể xác định được  $\alpha$  ở các  $C$  khác nhau nếu biết  $K$  và ngược lại



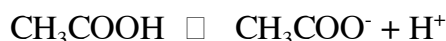
Nếu  $\alpha < 0,05$  thì  $1 - \alpha \approx 1 \rightarrow \alpha^2 \cdot C = K$

$$\rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

### 3. Dịch chuyển cân bằng trong dung dịch chất điện ly yếu

- Sự điện ly của chất điện ly yếu là phản ứng thuận nghịch  $\Rightarrow$  cân bằng trong dung dịch chất điện ly yếu cũng tuân theo mọi qui luật của cân bằng hoá học.

VD: xét cân bằng trong dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$



Nếu tăng thêm nồng độ của ion axetat bằng cách thêm một vài tinh thể muối axetat natri thì theo nguyên lý dịch chuyển cân bằng cân bằng sẽ dịch chuyển từ phải sang trái, sao cho nồng độ của ion axetat giảm đi, nghĩa là làm giảm độ điện ly của axit.

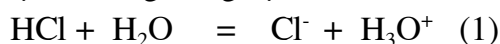
\* Kết luận: Khi tăng nồng độ của ion đồng loại với ion của chất điện ly thì độ điện ly của chất điện ly yếu giảm đi.

## IV. THUYẾT AXIT- BAZƠ CỦA BRONSTED

### 1. Định nghĩa axit-bazơ

- Axit là tiểu phân (ion hay phân tử) có khả năng cho  $\text{H}^+$  (proton).
- Bazơ là chất có khả năng nhận  $\text{H}^+$ .

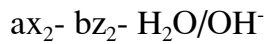
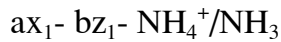
Ví dụ 1: Trong dung dịch  $\text{HCl}$



$\text{ax}_1 - \text{bz}_1$ :  $\text{HCl}/\text{Cl}^-$

$ax_2 - bz_2$ :  $H_3O^+/H_2O$  là 2 cặp axit bazơ liên hợp

Ví dụ 2: Trong dung dịch  $NH_3$



Nhận xét:

- Định nghĩa axit —bazơ chỉ có tính chất tương đối:  $H_2O$  ở (1) là 1 bazơ nhưng ở (2) thì  $H_2O$  lại là 1 axit.
- Độ mạnh của 1 cặp axit —bazơ ngoài sự phụ thuộc vào bản chất của cặp đó còn phụ thuộc vào độ mạnh của cặp cùng tồn tại với nó trong dung dịch.
- Đối với một cặp axit —bazơ liên hợp nếu axit càng mạnh thì bazơ liên hợp của nó càng yếu và ngược lại.

## 2. Tích số ion của nước - chỉ số hydro (pH)

Nước là chất điện ly rất yếu, vừa có tính axit và vừa có tính bazơ:



$$\Rightarrow K_c = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Vì  $H_2O$  là chất điện ly rất yếu  $\Rightarrow [H_2O]_{cb} \approx C_{H_2O}$  ban đầu.

$$\Rightarrow K_c [H_2O] = [H_3O^+][OH^-] = \text{const} = K_{H_2O} = \text{Tích số ion của } H_2O.$$

$$\Rightarrow \text{Trong nước nguyên chất: } [H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}}$$

$K_{H_2O}$  chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ:  $K_{H_2O} = 10^{-14}$  ở  $25^\circ C$ .

$$\text{Trong nước nguyên chất (môi trường trung tính): } [H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}}$$

$$\text{ở } 25^\circ C \quad [H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ (mol/l)}$$

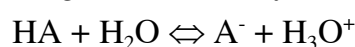
Vậy: - Môi trường trung tính là môi trường trong đó  $[H_3O^+] = [OH^-]$  và ở  $25^\circ C$   $[H_3O^+] = 10^{-7} M$ .

- Môi trường axit là môi trường trong đó  $[H_3O^+] > [OH^-]$  và ở  $25^\circ C$   $[H_3O^+] > 10^{-7} M$ .
- Môi trường bazơ là môi trường trong đó  $[H_3O^+] < [OH^-]$  và ở  $25^\circ C$   $[H_3O^+] < 10^{-7} M$ .

## 3. Hằng số điện ly axit-bazơ

### a. Hằng số điện ly của axit $K_a$

Trong dung dịch của axit yếu HA tồn tại cân bằng động sau:



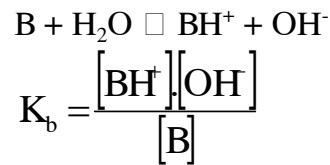
$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \text{const ở } T = \text{const}$$

$K_a$  là hằng số điện ly của axit trong nước, đặc trưng cho độ mạnh của axit.  $K_a$  càng cao thì axit càng mạnh.  $K_a$  phụ thuộc vào bản chất của axit và phụ thuộc vào nhiệt độ.

- Axit mạnh : không dùng  $K_a$  vì coi  $\alpha \approx 1$ .
- Axit yếu ( $0 < \alpha < 1$ ) có hằng số cân bằng  $K_a$ .

#### b. Hằng số điện ly của bazơ $K_b$

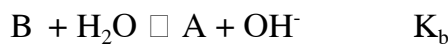
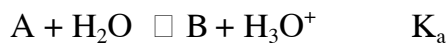
Trong dung dịch của bazơ yếu B tồn tại cân bằng động sau



$K_b$  là hằng số điện ly của bazơ B, phụ thuộc vào bản chất của bazơ và nhiệt độ. Ở T=const thì  $K_b = \text{const}$ .

#### 4. Mối liên hệ giữa $K_a$ , $K_b$ của 1 cặp axit-bazơ liên hợp

Xét một cặp A/B liên hợp. Khi hoà tan trong nước xảy ra quá trình điện ly như sau:



$$K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[A]} \quad K_b = \frac{[A][OH^-]}{[B]}$$

$$K_a \cdot K_b = \frac{[B][H_3O^+]}{[A]} \cdot \frac{[A][OH^-]}{[B]} = [H_3O^+][OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14} \text{ ở } 25^\circ\text{C}$$

Vậy đối với 1 cặp A-B liên hợp thì  $K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14}$

Trong 1 cặp axit - bazơ liên hợp nếu axit càng mạnh thì bazơ càng yếu và ngược lại.

VD:  $K_{a(CH_3COOH)} = 1,75 \cdot 10^{-5}$

$$K_{b(CH_3COO^-)} = 10^{-14} / 1,75 \cdot 10^{-5} = 5,71 \cdot 10^{-10} > K_{b(H_2O)}$$

⇒  $CH_3COO^-$  trong nước thể hiện tính bazơ (yếu):



#### 5. Chỉ số hydro - độ pH

$$pH = -\lg[H_3O^+]$$

- Môi trường trung tính  $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow pH = 7 \text{ ở } 25^\circ\text{C}$
- Môi trường axit có  $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow pH < 7 \text{ ở } 25^\circ\text{C}$
- Môi trường bazơ  $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow pH > 7 \text{ ở } 25^\circ\text{C}$

- Cách xác định pH: + Xác định bằng máy đo pH.  
+ Sử dụng giấy đo pH.
- Chất chỉ thị màu: Là chất thay đổi màu theo giá trị pH. Thường gặp các chỉ thị màu trong phòng thí nghiệm.
  - +Quì tím.
  - +Metyl da cam: chỉ thị môi trường axit yếu.
  - +Phenol phatalein: chỉ thị môi trường kiềm.



- Khoảng chuyển màu: là khoảng pH trong đó màu của chỉ thị biến đổi được. Đối với chỉ thị màu có 1 khoảng chuyển màu xác định.

VD: phenolphthalein: + pH =0 —8: không màu.

+ pH =8-10 : hồng

+pH =10-14 đỏ thắm

Metyl da cam: + pH =0 —3: hồng

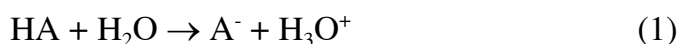
+ pH =3-4,4 : da cam

+ pH =4,4-14 vàng.

## V. TÍNH pH CỦA CÁC DUNG DỊCH AXIT- BAZƠ- MUỐI

### 1. Tính pH của dung dịch axit mạnh 1 bậc

Xét dung dịch axit mạnh HA, nồng độ  $C_a$ , trong dung dịch tồn tại các cân bằng:



Trong dung dịch tồn tại các ion  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $A^-$ .

Phương trình bảo toàn điện tích:  $[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$ . Suy ra, ta có hệ phương trình

sau

$$\begin{cases} [H_3O^+][OH^-] = K_{H_2O} \\ [H_3O^+] = [OH^-] + [A^-] = [OH^-] + C_a \end{cases}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]} + C_a \rightarrow [H_3O^+]^2 - C_a[H_3O^+] - K_{H_2O} = 0$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \frac{C_a + \sqrt{C_a^2 + 4K_{H_2O}}}{2}$$

Nếu dung dịch có  $C_a > 3,16 \cdot 10^{-7}$  (M) (pH < 6,5: Tùy theo độ chính xác yêu cầu mà có các điều kiện gần đúng khác nhau, ở đây chấp nhận nếu pH < 6,5  $\Rightarrow$  môi trường axit): bỏ qua cân bằng (2): tức là bỏ qua  $[H_3O^+]$  do nước phân ly ra so với  $[H_3O^+]$  do axit phân ly. Do đó:

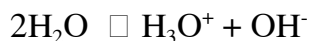
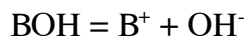
$$[H_3O^+] = C_a \Rightarrow pH = -\lg C_a$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch HCl 0,01M. HCl là axit mạnh và  $C_a > 3,16 \cdot 10^{-7}$  (M)

$$\Rightarrow pH = -\lg C_a = -\lg 10^{-2} = 2.$$

### 2. Tính pH của dung dịch bazơ mạnh 1 bậc

Trong dung dịch tồn tại cân bằng:



Nếu dung dịch không quá loãng  $C_b > 3,17 \cdot 10^{-7}$  M thì bỏ qua  $[OH^-]$  do nước điện ly.

$$[OH^-] = C_b \rightarrow p(OH) = -\lg C_b$$

$$pH + p(OH) = 14 \rightarrow pH = 14 + \lg C_b$$

Nếu dung dịch quá loãng  $C_b < 3,17 \cdot 10^{-7} M$  thì phải tính đến  $[OH^-]$  do nước điện ly ra, do đó để giải dựa vào tính trung hoà về điện tích và tích số ion của nước

$$\begin{cases} [H_3O^+][OH^-] = K_{H_2O} \\ [OH^-] = [H_3O^+] + [Na^+] = [H_3O^+] + C_b \end{cases}$$

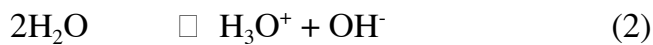
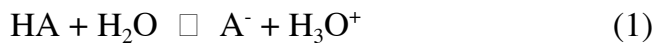
$$\rightarrow [OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} + C_b \rightarrow [OH^-]^2 - C_b[OH^-] - K_{H_2O} = 0$$

Giải phương trình tìm được  $OH^- \rightarrow pH$

VD: Tính pH của dung dịch NaOH 0,01M  $\Rightarrow pH = 14 + \lg C_b = 14 - 2 = 12$ .

### 3. Tính pH của axit yếu 1 bậc

Axit HA có nồng độ ban đầu là  $C_a$



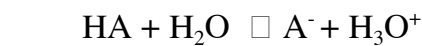
$$\Rightarrow \text{ta có hệ: } \begin{cases} [H_3O^+][OH^-] = K_{H_2O} \\ K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \\ [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] \\ [HA] = C_a - [A^-] \end{cases}$$

Giải phương trình bậc 3 đối với  $[H_3O^+]$  tìm được pH

Tuy nhiên không phải giải phương trình bậc 3 mà áp dụng các phương pháp gần đúng với sai số  $< 5\%$

\* Nếu  $C_a \cdot K_a \geq 10^{-12}$  và  $0,1 < \frac{C_a}{K_a} < 100$  thì có thể bỏ qua sự điện ly của nước, do đó

chỉ cần xét sự điện ly của axit yếu



$$K_a = \frac{x^2}{C_a - x} \quad \text{Giải ra tìm được } x \rightarrow pH$$

\* Nếu  $C_a \cdot K_a \geq 10^{-12}$  và  $\frac{C_a}{K_a} > 100$  axit rất yếu  $x \ll C_a$  có thể coi  $C_a - x \approx C_a \rightarrow$

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

$$\rightarrow x = \sqrt{K_a \cdot C_a} \rightarrow \text{tính pH}$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 M biết  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

$$C_a \cdot K_a = 0,1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} = 1,8 \cdot 10^{-6} > 10^{-12}$$

$$\frac{C_a}{K_a} = \frac{10^{-1}}{1,8 \cdot 10^{-5}} > 100 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \ll C_a$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} \rightarrow \text{pH} = -\lg \sqrt{1,8 \cdot 10^{-6}} = 2,87$$

#### 4. Tính pH của bazơ yếu 1 bậc

Xét cân bằng trong dung dịch bazơ yếu B (A là axit liên hợp của B)



Lý luận tương tự như trường hợp axit yếu thấy rằng để tìm được  $[\text{OH}^-]$  phải giải phương bậc 3. Đi đến các phép gần đúng:

\* Nếu  $C_b \cdot K_b \geq 10^{-12}$  và  $0,1 < \frac{C_b}{K_b} < 100$  thì chỉ xét phương trình điện ly của bazơ yếu



$$\text{bđ} \quad C_b \quad \quad 0 \quad 0$$

$$\text{cb} \quad C_b - x \quad \quad x \quad x$$

$$K_b = \frac{x^2}{C_b - x} \quad \text{giải ra tìm được } [\text{OH}^-]$$

\* Nếu  $C_b \cdot K_b \geq 10^{-12}$  và  $\frac{C_b}{K_b} > 100$  bazơ yếu  $x \ll C_b \rightarrow C_b - x \approx C_b$

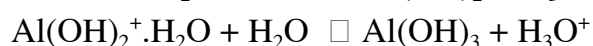
$$\rightarrow x = [\text{OH}^-] = \sqrt{C_b \cdot K_b} = \sqrt{\frac{C_b \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a}}$$

#### 5. Tính pH của dung dịch muối:

Muối là sản phẩm của phản ứng trung hoà giữa 1 axit và 1 bazơ. Khi hoà tan muối trong nước nó phân ly thành các ion bị hydrat hoá. Tùy vào bản chất của các ion mà quá trình dừng lại (pH=7) hoặc các ion tương tác với nước làm thay đổi pH của môi trường, tức là chúng đã thực hiện phản ứng thủy phân.

- **Định nghĩa phản ứng thủy phân:** Là phản ứng giữa cation của bazơ yếu hoặc anion của axit yếu với nước làm thay đổi pH của môi trường.

Ví dụ:  $\text{Al}^{3+}$  là cation của bazơ yếu thực hiện phản ứng thủy phân:

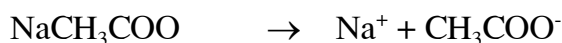


- Đặc điểm: - Phản ứng thủy phân có tính thuận nghịch

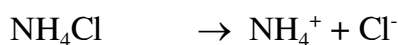
- Nếu ion của axit yếu hoặc bazơ có nhiều điện tích thì sẽ điện ly thành nhiều nấc, nấc sau yếu hơn nấc trước. Nếu dung dịch không quá loãng thì các nấc sau có thể bỏ qua. Nếu dung dịch quá loãng thì phản ứng thủy phân có thể chuyển dịch đến mức hoàn toàn.

**\* Các loại muối có thể thủy phân:**

- Muối tạo bởi anion của axit yếu và cation của bazơ mạnh (tạo bởi axit yếu và bazơ mạnh), khi hoà tan trong nước tạo thành môi trường kiềm. Ví dụ:  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaClO}$



- Muối tạo bởi anion của axit mạnh với cation của bazơ yếu, khi hoà tan trong nước tạo môi trường axit. Ví dụ:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,...



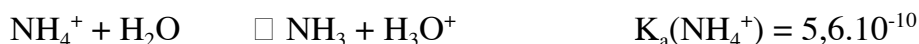
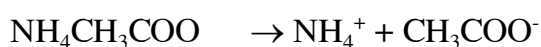
- Muối tạo bởi anion của axit yếu và cation của bazơ yếu, khi hoà tan cả 2 gốc đều thủy phân, pH của môi trường còn phụ thuộc vào mức độ thủy phân của cả 2 gốc.

Nếu  $K_a(\text{cation bazơ yếu}) > K_b(\text{anion của axit yếu})$  thì môi trường có  $\text{pH} < 7$

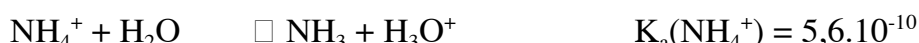
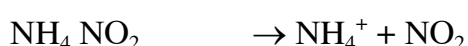
Nếu  $K_a(\text{cation bazơ yếu}) < K_b(\text{anion của axit yếu})$  thì môi trường có  $\text{pH} > 7$

Nếu  $K_a(\text{cation bazơ yếu}) = K_b(\text{anion của axit yếu})$  thì môi trường có  $\text{pH} = 7$

Ví dụ:  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ,

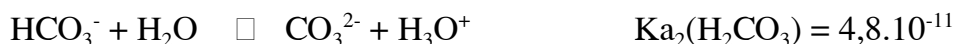


Có  $K_a(\text{NH}_4^+) = K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  nên  $\text{pH} = 7$



Có  $K_a(\text{NH}_4^+) > K_b(\text{NO}_2^-)$  nên  $\text{pH} < 7$

- Muối tạo bởi axit mạnh và bazơ mạnh không thủy phân:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,...
- Muối axit là chất lưỡng tính. pH của môi trường của dung dịch chứa nó phụ thuộc vào độ mạnh của tính axit hay tính bazơ. Ví dụ: Dung dịch  $\text{NaHCO}_3$  là lưỡng tính vì:



**\* Tính pH của dung dịch muối:**

Nguyên tắc: Giống như cách tính pH của dung dịch axit yếu hoặc bazơ yếu

Ví dụ 1: Tính pH của dung dịch muối  $\text{MCl}_3$  0,1M. Biết rằng ion  $\text{M}^{3+}$  có tính axit, có hằng số điện ly  $K_a = 2 \cdot 10^{-3}$  các nấc thủy phân sau có thể bỏ qua.

$$K_a \cdot C_a = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1} > 10^{-12}$$

$$\frac{C_a}{K_a} = \frac{0,1}{2 \cdot 10^{-3}} < 100 \text{ nên bỏ qua } [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ do nước điện ly}$$

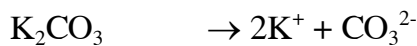


$$K_a = \frac{[MOH^{2+}][H_3O^+]}{[M^{3+}]} = 2 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Đặt } x = [H_3O^+]$$

$$K_a = \frac{x^2}{0,1-x} = 2 \cdot 10^{-3} \rightarrow x \rightarrow \text{pH}$$

Ví dụ 2: Cho dung dịch  $K_2CO_3$  0,2M, biết rằng  $K_{a2}(H_2CO_3) = 5,6 \cdot 10^{-11}$ . Tính pH của dung dịch, bỏ qua các điện ly thứ 2 của  $CO_3^{2-}$ .



$CO_3^{2-}$  là bazơ liên hợp của  $HCO_3^-$

$$K_a \cdot K_b = 10^{-14} \rightarrow K_b(CO_3^{2-}) = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{5,6 \cdot 10^{-11}} = 1,78 \cdot 10^{-4}$$

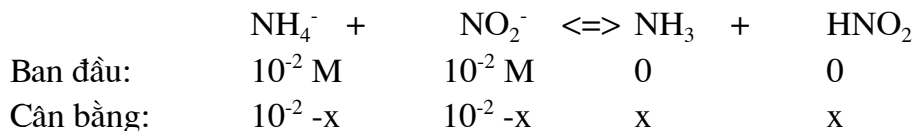
$K_b \cdot C_b = 0,2 \cdot 1,78 \cdot 10^{-4} > 10^{-12}$  nên bỏ qua sự điện ly của nước

$$\frac{C_b}{K_b} = \frac{0,2}{1,78 \cdot 10^{-4}} > 100$$

$$\rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-4} \cdot 0,2} \rightarrow \text{pH} = 14 + \lg \sqrt{1,78 \cdot 10^{-4} \cdot 0,2} = 11,7$$

Ví dụ 3: Tính pH của  $NH_4NO_2$   $10^{-2}$  M, biết rằng  $K_a$  của  $NH_4^+$  là  $6,3 \cdot 10^{-10}$  và  $K_b$  của  $NO_2^-$  là  $2 \cdot 10^{-11}$ .

Vì  $K_a C$  và  $K_b C$  đều lớn hơn  $10^{-14}$  rất nhiều nên phản ứng chủ yếu trong dung dịch là:



Vậy  $[NH_4^+] = [NO_2^-]$  và  $[NH_3] = [HNO_2]$

$$\text{Ta biết rằng } K_{a1} \text{ của } NH_4^+ \text{ là: } K_{a1} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

$$\text{và } K_{a2} \text{ của } NO_2^- \text{ là: } K_{a2} = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

$$\Rightarrow K_{a1} \cdot K_{a2} = [H_3O^+]^2 \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

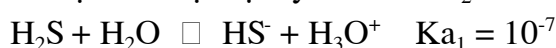
$$\Rightarrow K_{a2} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-11}} = 5 \cdot 10^{-4}; [H_3O^+] = \sqrt{6,3 \cdot 10^{-10} \cdot 5 \cdot 10^{-4}} = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

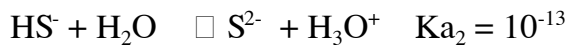
$$\Rightarrow \text{pH} = 6,25.$$

## 6. Tính pH của dung dịch axit nhiều bậc:

- Đối với axit nhiều bậc như  $H_2S$ ,  $H_2SO_3$ ,  $H_3PO_4$  sẽ điện ly theo nhiều nấc, nấc đầu tiên mạnh nhất còn các nấc sau yếu dần.

Ví dụ: Như sự điện ly của axit  $H_2S$



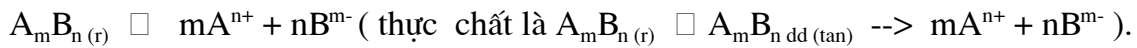


Do nấc 2 yếu hơn nhiều so với nấc 1 nên có thể bỏ qua sự điện ly của nấc 2 và đưa về bài toán tính pH của axit 1 bậc.

## VI. CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY ÍT TAN

### 1. Tích số hòa tan của chất điện ly ít tan

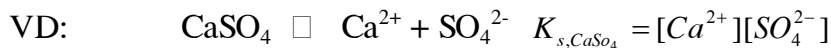
Xét dung dịch bão hòa chất điện ly ít tan  $A_mB_n$ : Trong dung dịch luôn tồn tại cân bằng giữa phần rắn không tan và ion của nó trong dung dịch:



$$K_c = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

Trong trường hợp này  $K_c$  đặc trưng cho tính tan của chất điện ly ít tan và được gọi là tích số hòa tan của chất điện ly ít tan  $K_s$ .

\* Định nghĩa: Tích số hòa tan của 1 chất điện ly ít tan là tích số nồng độ của các ion trong dung dịch bão hòa chất điện ly ít tan đó (với số mũ là hệ số tương ứng trong phương trình điện ly).

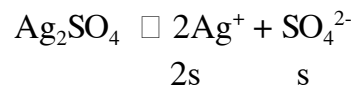


Như vậy  $K_s$  là 1 trường hợp của hằng số cân bằng  $K_c$ , bản chất của  $K_s$  là hằng số cân bằng  $K$ , do đó mọi tính chất của  $K$  đều áp dụng được đối với  $K_s$ .

-  $K_s$  phụ thuộc vào bản chất từng chất và nhiệt độ.

### 2. Mối quan hệ giữa tích số tan $K_s$ và độ hoà tan $s$

Gọi  $s$  là nồng độ của dung dịch bão hòa, ví dụ đối với dung dịch

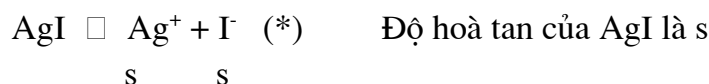


$$K_{s,\text{CaSO}_4} = [\text{Ag}^+]_{\text{bh}}^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{bh}} = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 \rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

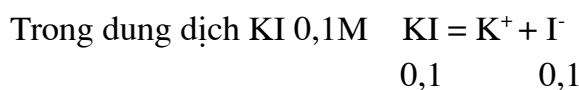
Độ hoà tan của chất điện ly ít tan sẽ giảm đi, nếu thêm vào dung dịch một lượng ion đồng loại.

Ví dụ: Cho  $K_{s,\text{AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$  ở  $t = 25^\circ\text{C}$ . Tính độ hoà tan của AgI trong nước nguyên chất và trong dung dịch KI 0,1M.

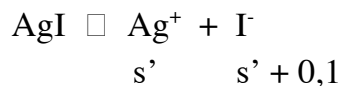
Giải:



$$K_{s,\text{AgI}} = [\text{Ag}^+]_{\text{bh}} \cdot [\text{I}^-]_{\text{bh}} = s^2 \rightarrow s = \sqrt{K_{s,\text{AgI}}} = \sqrt{1,5 \cdot 10^{-16}} = 1,22 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$



Nồng độ của ion  $\text{I}^-$  tăng lên làm cho cân bằng (\*) dịch chuyển theo chiều nghịch làm cho độ hoà tan của AgI giảm xuống. Gọi  $s'$  là độ hoà tan của AgI trong dung dịch KI



$$K_{s,\text{AgI}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = s'(s'+0,1) = 1,5 \cdot 10^{-16} \quad \text{Vì } s' \ll 0,1 \text{ bỏ qua } s' \text{ so với } 0,1.$$

$$\text{Vậy } s' = 1,5 \cdot 10^{-15} \text{M}$$

$$\text{Độ hoà tan giảm đi } \frac{s}{s'} = \frac{1,22 \cdot 10^{-8}}{1,5 \cdot 10^{-15}} = 8,1 \cdot 10^6 \text{ lần}$$

### 3. Điều kiện tạo thành kết tủa và hoà tan kết tủa

#### \* Điều kiện tạo thành kết tủa:

Muốn tạo thành kết tủa chất điện ly ít tan thì tích số nồng độ của các ion của chúng trong dung dịch với số mũ thích hợp phải lớn hơn tích số hoà tan.

Ví dụ: Trộn 2 thể tích bằng nhau của dung dịch  $\text{AgNO}_3$   $10^{-2}\text{M}$  với  $\text{NaI}$   $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ . Có tạo thành kết của  $\text{AgI}$  hay không?

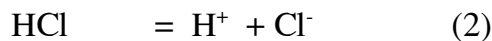
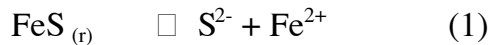
$$[\text{Ag}^+] = \frac{10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$$[\text{I}^-] = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{2} = 10^{-2} \text{M}$$

$$\text{Vậy } [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-5} > K_{s,\text{AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-16} \text{ vậy tạo thành kết tủa}$$

#### b. Điều kiện hoà tan kết tủa

Ví dụ: Hoà tan  $\text{FeS}$  bằng dung dịch  $\text{HCl}$



Do (3) nên nồng độ của ion  $\text{S}^{2-}$  giảm xuống làm  $[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] < T_{\text{FeS}}$  và làm cho cân bằng dịch chuyển theo chiều thuận.

Như vậy để hoà tan một chất điện ly ít tan thì phải thêm vào dung dịch một chất nào đó có khả năng kết hợp với một trong các ion của chất điện ly, làm cho tích số nồng độ của các ion  $<$  tích số tan.

## Tài liệu tham khảo:

1. Nguyễn Đình Chi, Cơ Sở Lí Thuyết Hóa Học, NXB GD, 2004.
2. Nguyễn Hạnh, , Cơ Sở Lí Thuyết Hóa Học, Tập 2, NXB GD 1997.
3. Lê Mậu Quyền, Cơ Sở Lí Thuyết Hóa Học - Phần Bài Tập, NXB KHKT, 2000.

## CHƯƠNG VII: ĐỘNG HOÁ HỌC

Nhiệt động hoá học nghiên cứu ở phần trước chỉ mới cho phép xét đoán chiều hướng tự diễn biến của một phản ứng hoá học và chỉ khảo sát hệ ở trạng thái cân bằng, nên không hề cho biết một tín hiệu nào về tốc độ, nghĩa là sự biến đổi các tham số của hệ theo thời gian.

Ví dụ: Phản ứng giữa  $\text{H}_{2(\text{K})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{K})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  có  $\Delta G^\circ_{298} = -237,2 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta G^\circ_{298}$  của phản ứng rất âm, có nghĩa là về mặt nhiệt động học phản ứng có thể xảy ra một cách hoàn toàn ở  $T = 298\text{K}$  và  $P = 1\text{atm}$  ( $K = 10^{41}$ ), song thực tế cho thấy phản ứng đó hầu như không xảy ra ở điều kiện đã cho, bởi vì tốc độ của phản ứng cực kỳ nhỏ, do đó ở điều kiện thường người ta tưởng phản ứng này không xảy ra.

Động hoá học là môn khoa học nghiên cứu về **tốc độ và cơ chế của các quá trình hoá học**.

### I. KHÁI NIỆM VỀ VẬN TỐC PHẢN ỨNG

#### 1. Định nghĩa vận tốc phản ứng

**Vận tốc trung bình của phản ứng:** được đo bằng biến thiên nồng độ của một trong các chất tham gia phản ứng hay tạo thành sau phản ứng trong một đơn vị thời gian.

Xét phản ứng:  $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$

Giả sử ở thời điểm  $t_1$  nồng độ của các chất là  $C_{A1}$ ,  $C_{B1}$ ,  $C_{C1}$ ,  $C_{D1}$ , ở thời điểm  $t_2$  thì nồng độ tương ứng là  $C_{A2}$ ,  $C_{B2}$ ,  $C_{C2}$ ,  $C_{D2}$ . Khi đó vận tốc trung bình của phản ứng là:

$$V_{A, \text{tb}} = -\frac{C_{A_2} - C_{A_1}}{t_2 - t_1}, \quad V_{B, \text{tb}} = -\frac{C_{B_2} - C_{B_1}}{t_2 - t_1}, \quad V_{C, \text{tb}} = \frac{C_{C_2} - C_{C_1}}{t_2 - t_1}, \quad V_{D, \text{tb}} = \frac{C_{D_2} - C_{D_1}}{t_2 - t_1}$$

$$V_{\text{tb}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

(+)- ứng với chất khảo sát là sản phẩm

(-) - ứng với chất khảo sát là chất tham gia

**Vận tốc tức thời của phản ứng:**

$$V = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{dC}{dt}$$

Để vận tốc của 1 phản ứng là đơn trị:

$$V = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt}$$

#### 2. Các yếu tố ảnh hưởng lên vận tốc

- Nồng độ các chất.
- Nhiệt độ
- Chất xúc tác.



## II. THUYẾT VA CHẠM HOẠT ĐỘNG

### 1. Nội dung:

Giả sử xét phản ứng  $A_{(K)} + B_{(K)} \rightarrow AB_{(K)}$ . Để phản ứng xảy ra thì A và B phải va chạm với nhau.

Có 2 loại va chạm:

+ Va chạm gây phản ứng: gọi là va chạm có hiệu quả (số va chạm này nhỏ).

+ Va chạm không gây phản ứng: gọi là va chạm không hiệu quả (số va chạm này lớn).

Để gây va chạm có hiệu quả  $\Rightarrow$  các phân tử phải có năng lượng lớn hơn năng lượng trung bình của hệ  $\Rightarrow$  gọi là các phân tử hoạt động  $\Rightarrow$  vận tốc phản ứng tỉ lệ với tần số va chạm giữa các phân tử hoạt động.

### 2. Phân bố Boltzman:

Có khí lý tưởng A với tổng số mol là N, trong đó có số phân tử hoạt động là  $N^*$  thì:

$$\frac{N^*}{N} = e^{-\frac{E_A}{RT}} \Rightarrow \text{Biểu thức định luật phân bố Boltzman.}$$

Trong đó:  $E_A$  - được gọi là năng lượng hoạt hoá, đơn vị  $J \cdot mol^{-1}$

R - là hằng số khí lý tưởng,  $R = 8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

## III. ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ CÁC CHẤT THAM GIA PHẢN ỨNG ĐẾN VẬN TỐC VÀ ĐỊNH LUẬT TÁC DỤNG KHỐI LƯỢNG.

### 1. Định luật tác dụng khối lượng

**a. Đối với hệ đồng thể** (Các chất phản ứng ở cùng 1 pha).

\* Định luật: Vận tốc phản ứng tỉ lệ thuận với tích nồng độ các chất tham gia phản ứng (với số mũ thích hợp).

Ví dụ:  $aA + bB \rightarrow cC$  (1)

$\Rightarrow v = k[A]^n[B]^m$   $\Rightarrow$  gọi là phương trình động học của phản ứng.

trong đó [A], [B]: Nồng độ mol/l của A, B ở thời điểm xét.

v : Vận tốc tức thời ở thời điểm xét.

n, m: Bậc phản ứng đối với chất A, B  $\rightarrow$  Xác định bằng thực nghiệm.

(n+m): Bậc chung của phản ứng.

k: Hệ số tỷ lệ phụ thuộc vào bản chất của chất tham gia và nhiệt độ.

Với 1 phản ứng cụ thể ở  $T = \text{const} \rightarrow k = \text{const} \rightarrow$  gọi là hằng số vận tốc.

Khi  $[A] = [B] = 1 \text{ mol/l} \rightarrow v = k \rightarrow$  gọi là v riêng của phản ứng.

**b. Đối với phản ứng dị thể:** Nếu phản ứng có chất rắn tham gia  $\rightarrow$  coi nồng độ chất rắn = const và đưa vào hằng số vận tốc  $\Rightarrow$  chất rắn không có mặt trong phương trình động học của phản ứng.

Ví dụ 1:  $C_{(gr)} + O_{2(K)} \rightarrow CO_{2(K)}$

$$v = k' \cdot \text{const} \cdot [O_2]^n = k [O_2]^n$$

C. Giải thích: Khi nồng độ tăng thì vận tốc tăng: Theo thuyết va chạm hoạt động: Khi nồng độ các chất tham gia phản ứng tăng thì số phân tử hoạt động có trong 1 đơn vị thể tích tăng  $\rightarrow$  dẫn đến số va chạm có hiệu quả tăng  $\rightarrow$  vận tốc tăng.

## 2. Bậc phản ứng:

\* Bậc phản ứng được xác định bằng tổng số mũ trong phương trình động học (m+n). Bậc phản ứng có thể nguyên, hoặc là số thập phân hoặc bằng 0.

- Nếu (m+n)=1: phản ứng bậc 1.
- Nếu (m+n)=2: phản ứng bậc 2.
- Nếu (m+n)=3: phản ứng bậc 3.

\* Cách xác định bậc phản ứng:

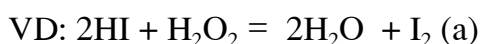
- Xác định theo từng chất rồi cộng lại:

Dùng phương pháp cô lập: Coi nồng độ các chất # bằng const ( chỉ có nồng độ chất khảo sát bậc thay đổi theo thời gian) bằng cách cho nồng độ các chất đó lớn hơn rất nhiều nồng độ chất xét.

Một phản ứng hóa học là phản ứng tổng cộng của nhiều giai đoạn trung gian. Mỗi giai đoạn trung gian gọi là 1 giai đoạn sơ cấp. Vận tốc của giai đoạn sơ cấp nào chậm nhất sẽ quyết định vận tốc của cả phản ứng.

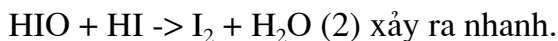
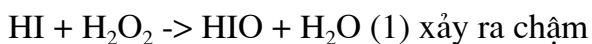
Số phân tử tham gia vào 1 giai đoạn sơ cấp gọi là phân tử số của giai đoạn sơ cấp đó.

Phân tử số của giai đoạn sơ cấp chậm nhất xác định bậc chung của phản ứng.



$$V = k[\text{H}_2\text{O}_2]^n[\text{HI}]^m$$

Phản ứng (a) xảy ra theo 2 giai đoạn sơ cấp:



- ⇒ giai đoạn (1) quyết định bậc phản ứng → phân tử số của (1) quyết định bậc của phản ứng (a).
- ⇒ Phương trình động học của (a) cũng là của (1):  $v = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HI}]$
- ⇒ Phân tử số của (1) và (2) đều là 1+1=2.
- ⇒ Bậc của pứ (a) là 1+1=2.

\* Chú ý: nếu phản ứng đơn giản chỉ xảy ra theo 1 giai đoạn thì n=a, m=b (a, b là các hệ số tỉ lượng trong phương trình phản ứng) ⇒ Bậc phản ứng (m+n) = (b+a).

## IV. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ LÊN VẬN TỐC PHẢN ỨNG

### 1. Quy tắc Van't Hoff

Bằng thực nghiệm Van't Hoff cho thấy rằng nhiệt độ cứ tăng thêm 10°C thì vận tốc của phản ứng tăng lên  $\gamma$  lần,  $\gamma$  trong khoảng từ 2- 4.

$$\frac{V_{t+10}}{V_t} = \gamma$$

$\gamma$ - là hệ số nhiệt độ cho biết vận tốc tăng lên bao nhiêu lần khi nhiệt độ tăng thêm 10°C.

**Tổng quát:**

Ở nhiệt độ  $t_1$  vận tốc của phản ứng là  $v_1$ , ở nhiệt độ  $t_2$  vận tốc của phản ứng là  $v_2$ , ta có:

$$V_2 = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}} V_1 \quad \text{là biểu thức toán học của quy tắc Van't Hoff}$$

- Quy tắc Van't Hoff chỉ gần đúng trong khoảng nhiệt không cao lắm.

## 2. Phương trình Arrhenius:

$$\ln k = \frac{A}{T} + \ln \beta \Rightarrow k = \beta \cdot e^{\frac{A}{T}}$$

Trong đó: A và  $\beta$  là những hằng số đặc trưng cho phản ứng xác định bằng thực nghiệm.

\* Theo đồ thị  $\ln k - 1/T$  với  $\text{tg} \alpha = A$

\* Dựa vào giá trị K ở hai nhiệt độ khác nhau:

$$\left. \begin{aligned} \ln K_2 &= \frac{A}{T_2} + \ln \beta \\ \ln K_1 &= \frac{A}{T_1} + \ln \beta \end{aligned} \right\} \ln \frac{K_2}{K_1} = A \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

\* Giải thích ảnh hưởng của nhiệt độ tới v theo thuyết va chạm:

Khi nhiệt độ thay đổi  $\rightarrow$  có sự phân bố lại năng lượng trong hệ  $\rightarrow$  số phân tử hoạt động thay đổi  $\rightarrow$  v thay đổi.

Cụ thể: khi nhiệt độ tăng vận tốc tăng do: chuyển động nhiệt của các phân tử tăng lên  $\rightarrow$  tần số va chạm của các chất tham gia tăng và khi nhiệt độ cao thì các phân tử kém bền  $\rightarrow$  dễ phản ứng với nhau.

\* Ý nghĩa của A trong phương trình *Arrhenius*

Xét phản ứng:  $A(k) + B(k) \rightarrow AB(k)$  có bậc đối với A và B đều bằng 1.

Phương trình động học:  $v = k C_A \cdot C_B$  (a)

$$C_i^* = C_i \cdot e^{-E_i/RT} \quad (C_i \text{ mol/l của phân tử hoạt động } i).$$

Theo thuyết va chạm hoạt động v chỉ phụ thuộc vào  $C_i^*$

$$\Rightarrow v = \beta C_A^* C_B^* = \beta C_A e^{-E_A/RT} \beta C_B e^{-E_B/RT} \text{ với } \beta \text{ là hệ số tỷ lệ.}$$

$$\Rightarrow v = \beta C_A C_B e^{-(E_A+E_B)/RT}.$$

Đặt  $E_A + E_B = E_a$  gọi là năng lượng hoạt hóa của phản ứng.  $E_a$  là năng lượng cần thiết để đưa một mol các chất tham gia phản ứng có năng lượng trung bình trở thành hoạt động.

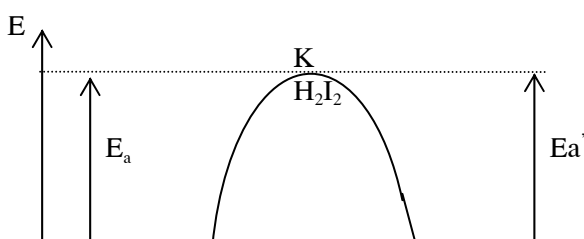
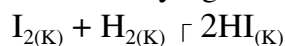
$$\Rightarrow v = \beta C_A C_B e^{-E_a/RT} \text{ (b)}$$

$$\Rightarrow \text{So sánh (a) và (b), có: } k = \beta e^{-E_a/RT} \Rightarrow \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln \beta \Rightarrow \ln k = \frac{A}{T} + \ln \beta$$

$$\Leftrightarrow A = -E_a/R$$

\* Ý nghĩa của  $E_a$ :

Để hiểu rõ ý nghĩa của  $E_a$  ta xét giản đồ năng lượng của phản ứng:



Các chất tham gia có năng lượng ứng với mức I, muốn phản ứng được với nhau phải vượt qua hàng rào thế năng có độ cao là K. Hiệu giữa mức năng lượng K và I chính là năng lượng hoạt hoá của phản ứng thuận  $E_a$ . Hiệu giữa mức năng lượng K và II là năng lượng của phản ứng nghịch. Hiệu giữa mức I và II được gọi là hiệu ứng nhiệt của phản ứng thuận.

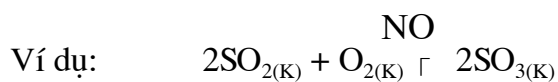
**Vậy năng lượng hoạt hoá  $E_a$ :** Chính là hàng rào thế năng mà các chất tham gia phải vượt qua để hình thành các sản phẩm phản ứng. Như vậy, nếu các liên kết trong các chất tham gia càng bền thì năng lượng hoạt hoá của phản ứng càng lớn.

## V.ẢNH HƯỞNG CỦA XÚC TÁC LÊN VẬN TỐC PHẢN ỨNG

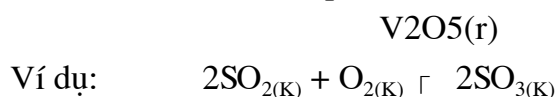
### 1. Định nghĩa:

Chất xúc tác là chất làm tăng vận tốc phản ứng, nhưng nó không bị biến đổi và tiêu tốn do phản ứng xảy ra.

Nếu chất xúc tác và các chất tham gia phản ứng ở trong cùng một pha thì được gọi là xúc tác đồng thể.



Nếu chất xúc tác khác pha với các chất tham gia phản ứng thì có xúc tác dị thể.



Xúc tác men đóng vai trò quan trọng đối với quá trình trao đổi chất: Phần lớn các phản ứng sinh hoá xảy ra trong cơ thể đều dưới tác dụng của các enzym

### 2. Đặc điểm của xúc tác:

- Có tính chọn lọc cao: Một xúc tác chỉ có thể có tác dụng đối với một phản ứng hay một loại phản ứng (cho ví dụ)
- Chất xúc tác có tác dụng làm giảm năng lượng hoạt hoá của phản ứng
- Chất xúc tác làm xúc tác cho phản ứng thuận thì cũng làm xúc tác cho phản ứng nghịch, nên chất xúc tác làm cho phản ứng nhanh chóng đạt tới trạng thái cân bằng, chứ không làm chuyển dịch cân bằng vì nó làm tăng tốc độ phản ứng thuận và phản ứng nghịch với số lần bằng nhau
- Đối với xúc tác đồng thể: tác dụng của xúc tác tỷ lệ với nồng độ của chất xúc tác

### 3. Giải thích cơ chế của xúc tác

#### a. Đối với xúc tác đồng thể:

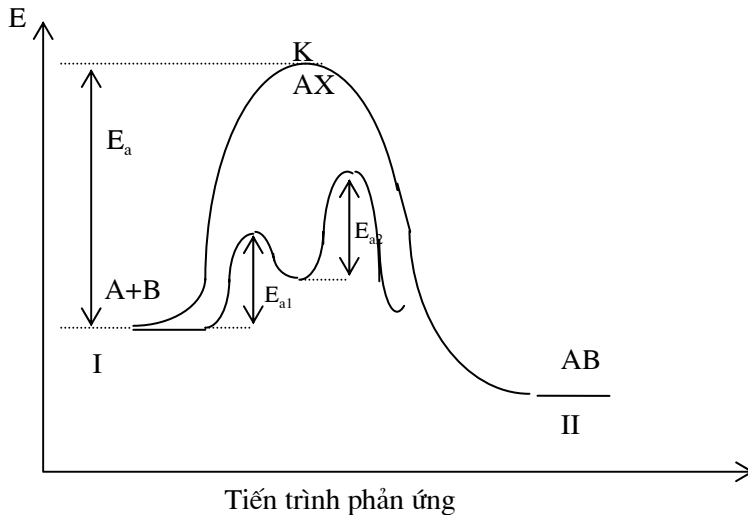
Cơ chế của xúc tác đồng thể được giải thích bằng lý thuyết hợp chất trung gian.

Xét phản ứng:  $A + B \rightarrow AB$  xảy ra rất chậm và có năng lượng hoạt hoá  $E_a$  rất cao, khi thêm chất xúc tác X tốc độ của phản ứng tăng lên, cơ chế của phản ứng như sau: gồm hai giai đoạn

$A + X \rightarrow AX$  (hợp chất trung gian) - giai đoạn này phản ứng xảy ra rất nhanh (có năng lượng hoạt hoá thấp)

$AX + B \rightarrow AB + X$  - giai đoạn này xảy ra rất nhanh, có năng lượng hoạt hoá thấp

Như vậy chất xúc tác có tác dụng đưa phản ứng phải vượt qua một rào thế năng cao thành phản ứng trải qua hai giai đoạn với rào thế năng thấp hơn.



Gọi  $k_1, v_1, E_a$  - là hằng số tốc độ phản ứng, vận tốc và năng lượng hoạt hoá của phản ứng khi chưa có xúc tác

$k_2, v_2, E_a^*$  - khi có xúc tác

Ta có:

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT} + \ln \beta$$

$$\ln k_2 = -\frac{E_a^*}{RT} + \ln \beta$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{(E_a - E_a^*)}{RT} \rightarrow \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_a - E_a^*}{RT}} \quad \text{Số lần vận tốc tăng lên khi có xúc tác}$$

### **b. Đối với xúc tác dị thể**

Cơ chế của một phản ứng xúc tác dị thể rất phức tạp, cho đến nay chưa có một thuyết duy nhất về xúc tác dị thể. Một phản ứng xúc tác dị thể xảy ra gồm nhiều giai đoạn vật lý và hoá học nối tiếp nhau

- Giai đoạn đầu: Xảy ra sự hấp phụ của các chất tham gia lên các tâm hoạt tính của chất xúc tác

- Giai đoạn 2: Dưới tác dụng của các lực hoá học trên bề mặt xúc tác tạo ra các hợp chất bề mặt, dẫn tới thực hiện phản ứng trên bề mặt xúc tác

## VI. CÁC PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Các phương trình động học mô tả mối quan hệ định lượng giữa nồng độ của các chất phản ứng và thời gian trong các phản ứng bậc khác nhau.

### 1. Phản ứng bậc một

Phương trình phản ứng bậc 1 có dạng:

A → sản phẩm.

Phương trình động học vi phân của phản ứng được biểu diễn bằng:

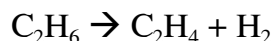
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \text{ hay } -\frac{d[A]}{[A]} = kdt$$

Lấy tích phân phương trình này sẽ thu được:

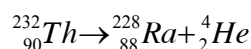
$$-\ln \frac{[A]}{[A]_0} = kt$$

ở đây nồng độ  $[A]_0$  là nồng độ ban đầu của A,  $[A]$  là nồng độ của nó ở thời điểm t.

Phản ứng bậc 1 thường là phản ứng phân hủy của các chất. Ví dụ:



Các phản ứng phân hủy phóng xạ cũng được xem là các phản ứng bậc một. Ví dụ:



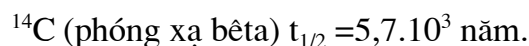
Khi nghiên cứu các phản ứng bậc 1 người ta thường chú ý đến một đại lượng là thời gian nửa phản ứng ( còn gọi là chu kỳ bán hủy đối với phản ứng phân hủy phóng xạ), kí hiệu là  $t_{1/2}$ , là thời gian mà một nửa lượng ban đầu của chất phản ứng đã bị tiêu thụ.

áp dụng phương trình động học của phản ứng bậc 1 và ở  $t_{1/2}$  có  $[A] = \frac{1}{2} [A]_0$ , ta có:

$$-\ln \frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0} = kt_{1/2} \Rightarrow \ln 2 = kt_{1/2} \text{ hay } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Điều đó có nghĩa là thời gian nửa phản ứng của một phản ứng đã cho nào đó là một hằng số đặc trưng cho phản ứng đó. (ở một nhiệt độ xác định).

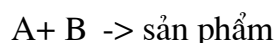
Chu kỳ bán hủy là một hằng số vật lý quan trọng của các chất phóng xạ. Nó có thể dao động trong một khoảng rộng từ hàng triệu năm đến mấy trăm năm. Ví dụ:



Một ứng dụng thực tế quan trọng của đại lượng chu kỳ bán hủy là xác định niên đại của các vật cổ và tuổi của các khoáng vật. Công việc này ngày nay chủ yếu dựa trên phương pháp đo cường độ phóng xạ  ${}^{14}C$ .

## 2. Các phản ứng bậc hai

Dạng tổng quát của phản ứng bậc 2 là:



Phương trình động học vi phân của phản ứng được biểu diễn bằng:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

ở đây chúng ta xét trường hợp đơn giản nhất đó là nồng độ ban đầu của A và B bằng nhau. Vì vậy có thể viết:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \text{ hay } -\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt. \text{ Lấy tích phân 2 vế } -\int \frac{d[A]}{[A]^2} = \int k dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]} = kt + \text{const}$$

khi  $t=0$  thì  $\frac{1}{[A]_0} = \text{const}$ . Từ đó:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \Rightarrow k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$

Gọi  $t_{1/2}$  là thời gian nửa phản ứng. Thay vào phương trình trên ta được:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

## Tài liệu tham khảo:

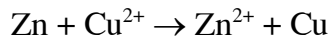
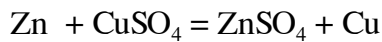
1. Nguyễn Đình Chi, Cơ Sở Lí Thuyết Hóa Học, NXB GD, 2004.
2. Nguyễn Hạnh, , Cơ Sở Lí Thuyết Hóa Học, Tập 2, NXB GD 1997.
3. Lê Mậu Quyền, Cơ Sở Lí Thuyết Hóa Học - Phần Bài Tập, NXB KHKT, 2000.

## CHƯƠNG VIII: CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN HOÁ

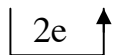
### I. NGUYÊN TẮC BIẾN HÓA NĂNG THÀNH ĐIỆN NĂNG

#### 1. Phản ứng oxy hoá khử

Ví dụ: Xét phản ứng oxy hoá khử thông thường xảy ra trong dung dịch khi nhúng thanh Zn vào dd  $\text{CuSO}_4$



$$\Delta H^\circ = -230 \text{ KJ}$$



$\text{Cu}^{2+}$  trực tiếp đến thanh Zn nhận e



→ Đặc điểm của phản ứng ôxi hóa khử:

- e trực tiếp từ chất khử sang chất ôxi hóa.
- Năng lượng phản ứng ôxi hóa khử giải phóng dưới dạng nhiệt.

Trong phản ứng oxy hoá khử này chất khử và chất oxy hoá được tiếp xúc với nhau, các electron sẽ được chuyển trực tiếp từ chất khử sang chất oxy hoá và năng lượng của phản ứng hoá học được toả ra dưới dạng nhiệt. Nhưng nếu ta thực hiện quá trình oxy hoá Zn và quá trình khử  $\text{Cu}^{2+}$  ở 2 nơi riêng biệt và cho e chuyển từ Zn sang  $\text{Cu}^{2+}$  bằng 1 dây dẫn điện, có nghĩa là tạo nên một dòng e nhất định thì năng lượng của phản ứng này được chuyển thành điện năng, làm xuất hiện trong dây dẫn 1 dòng điện ngược chiều với dòng electron. Đó cũng là quá trình xảy ra trong mọi pin.

#### 2. Nguyên tắc biến hóa năng thành điện năng

- Thực hiện quá trình ôxi hóa ở 1 nơi, quá trình khử ở một nơi khác.
- Cho e chuyển từ chất khử sang chất ôxi hóa nhờ dây dẫn điện thì năng lượng của phản ứng hoá học (giải phóng dưới dạng nhiệt) sẽ biến thành điện năng → được gọi là 1 pin. Pin là 1 dụng cụ thực hiện nguyên tắc biến hóa năng thành điện năng.

#### 3. Cấu tạo hoạt động của pin Cu-Zn

a. Cấu tạo: gồm 2 điện cực

+ Một cực là Zn nhúng vào dung dịch  $\text{ZnSO}_4$

+ Một cực là Cu nhúng vào dung dịch  $\text{CuSO}_4$

Hai điện cực này được nối với nhau bằng 1 dây dẫn điện. Hai dung dịch  $\text{ZnSO}_4$  và  $\text{CuSO}_4$  được nối với nhau bằng một màng ngăn.



Thanh Zn có dư e ( dư tích -) hơn thanh Cu => thanh Zn là cực âm (-), thanh Cu là điện cực dương (+).

**b. Hoạt động**

Cực (-): xảy ra quá trình oxy hoá:  $Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$

⇒ điện cực Zn bị ăn mòn dần (điện cực mòn dần) và  $Zn^{2+}$  tăng dần.

Cực (+): xảy ra quá trình khử:  $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$

⇒ điện cực Cu dày thêm, nồng độ  $Cu^{2+}$  giảm

Phản ứng tổng cộng xảy ra trong pin:  $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$

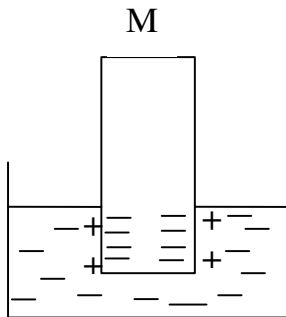
\* Kí hiệu pin:

Vật liệu làm điện cực 1	Dd nhúng điện cực 1	Dd nhúng điện cực 2	Vật liệu làm điện cực 2
=> sơ đồ pin Cu-Zn:	$(-)Zn   ZnSO_4    CuSO_4   Cu (+)$		

Khi nối điện cực Cu và Zn bằng 1 dây dẫn, các e sẽ chuyển từ cực Zn (-) sang cực (+) do giữa 2 cực có sự chênh lệch thế, làm xuất hiện một dòng điện di chuyển ngược chiều với dòng electron. Như vậy, để tạo dòng điện trong pin thì giữa 2 điện cực phải xuất hiện một hiệu số điện thế.

**II. CÁC LOẠI ĐIỆN CỰC**

**1. Điện cực kim loại:**



Khi nhúng thanh kim loại M vào nước thì do tương tác của các phân tử nước có cực -> các ion kim loại bị tách ra khỏi bề mặt kim loại đi vào dung dịch còn các e ở lại trong thanh kim loại. Kết quả thanh kim loại sẽ tích điện âm, còn dung dịch sát kim loại sẽ tích điện dương, tạo thành một lớp điện tích kép.

Trong dung dịch tồn tại cân bằng:  $M \rightleftharpoons M^{n+} + ne$

Nếu thêm muối chứa ion  $M^{n+}$  vào dung dịch trên thì cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch và sẽ có một số ion  $M^{n+}$  từ dung dịch chuyển vào thanh kim loại và cân bằng trên vẫn được thiết lập.

Khi cân bằng, giữa bề mặt kim loại- dung dịch xuất hiện 1 hiệu số điện thế → gọi là thế điện cực kim loại. Thế điện cực kim loại phụ thuộc vào: bản chất của KL và dung môi, nồng độ ion kim loại M và nhiệt độ.

Nếu xét ở cùng 1 nhiệt độ, cùng 1 dung môi, thế điện cực kim loại đặc trưng cho bản chất kim loại: nếu thế điện cực có giá trị càng (-) thì kim loại hoạt động càng mạnh và ngược lại.

**2. Điện cực trơ nhúng trong dung dịch chứa cặp oxy hoá khử**

- Cấu tạo điện cực trơ: Kim loại làm điện cực trơ về mặt hóa học. Ví dụ Au, Pt..

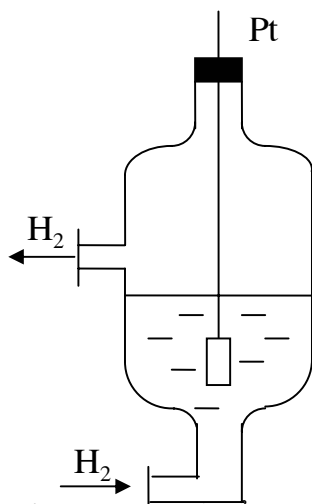
- Ví dụ: xét điện cực oxy hoá khử là một thanh kim loại Pt được nhúng vào dung dịch chứa cặp oxy hoá khử  $\text{FeCl}_2, \text{FeCl}_3$ . Khi đó  $\text{Fe}^{3+}$  sẽ lấy e của thanh Pt và chuyển thành  $\text{Fe}^{2+}$ :  $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ , nên thanh Pt sẽ tích điện dương, còn dung dịch dư  $\text{Cl}^-$  sẽ tích điện âm. Mặt khác, thanh Pt tích điện (+) sẽ ngăn cản  $\text{Fe}^{3+}$  tiếp tục lấy thêm e, nhưng lại có khả năng nhận thêm e của  $\text{FeCl}_2$  để biến  $\text{Fe}^{2+}$  thành  $\text{Fe}^{3+}$ :  $\text{Fe}^{2+} - e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ . Như vậy: cân bằng  $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  nhanh chóng được thiết lập, do đó trên danh giới giữa điện cực và dung dịch sẽ xuất hiện một hiệu số điện thế, đặc trưng cho tính hoạt động của cặp oxy hoá khử. *Hiệu số điện thế này phụ thuộc vào bản chất của cặp oxy hoá khử, nồng độ của chất oxy hoá, chất khử và nhiệt độ.*

### 3. Điện cực khí:

Điện cực khí là điện cực tiếp xúc với khí và dung dịch chứa dạng ôxi hóa( hoặc dạng khử) của nó. Điều kiện:

1. Kim loại làm điện cực trơ
2. Không tác dụng hoá học với khí
3. Có khả năng hấp phụ khí và làm xúc tác cho phản ứng giữa khí và ion của nó

Ví dụ: Điện cực khí  $\text{H}_2$



Được làm bằng 1 thanh Pt trên có phủ một lớp muối Pt có tác dụng hấp phụ khí  $\text{H}_2$  và được nhúng vào dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$

ở điện cực có cân bằng sau:



Giữa điện cực và dung dịch cũng xuất hiện một hiệu số điện thế phụ thuộc vào nồng độ của ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ , áp suất của  $\text{H}_2$  và nhiệt độ.

- Điện cực  $\text{H}_2$  chuẩn: Vì không thể xác định được giá trị tuyệt đối của hiệu số điện thế giữa điện cực và dung dịch, nên phải quy ước lấy 1 điện cực nào đó làm chuẩn và gán cho nó một giá trị hiệu số điện thế. Người ta quy ước lấy điện cực chuẩn hydro làm chuẩn. Đó là điện cực khí  $\text{H}_2$  có thêm điều kiện sau:  $P_{\text{H}_2} = 1\text{atm}$  và  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1\text{M}$ . Trong điều kiện như vậy, hiệu số điện thế của điện cực với dung dịch ở nhiệt độ bất kì được quy ước bằng 0,00(V) và được kí hiệu là  $\varepsilon^0$

\* Điều kiện chuẩn của các loại điện cực:

- Nồng độ các dạng tham gia phản ứng điện cực bằng 1M, nếu là chất khí thì  $P = 1\text{atm}$ .
- ở nhiệt độ xác định.

Ví dụ điện cực kim loại  $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu} \rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = 1\text{M}$  hay điện cực chuẩn của Cu là thanh Cu nhúng trong dung dịch  $\text{Cu}^{2+}$  nồng độ 1mol/l.

#### IV. SUẤT ĐIỆN ĐỘNG CỦA PIN

**1. Định nghĩa:** Suất điện động (sđđ) của pin là giá trị hiệu số điện thế lớn nhất giữa 2 điện cực của pin, được đo bằng (V), ký hiệu là E.

$$E = \varepsilon(+)-\varepsilon(-)$$

Trong đó:  $\varepsilon(+)$ - điện thế của điện cực dương

$\varepsilon(-)$ - điện thế của điện cực âm

(Nếu theo quy ước trên  $\rightarrow$  E luôn dương, trường hợp tổng quát E = điện thế điện cực phải - điện thế điện cực trái)

#### 2. Các yếu tố ảnh hưởng đến E- Công thức Nernst

• Xét pin: (-) Pt |  $\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$  ||  $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$  | Pt (+)

Cực (-): Xảy ra quá trình ôxi hóa :  $\text{Sn}^{2+} - 2e = \text{Sn}^{4+}$

Cực (+): Xảy ra quá trình khử :  $2\text{Fe}^{3+} + 2e = 2\text{Fe}^{2+}$

Phản ứng trong pin là phản ứng tổng cộng 2 quá trình ở 2 điện cực:



Nếu pin làm việc thuận nghịch nhiệt độ ở T, P =const thì:

$$\Delta G = W'_{\max} = -n.E .F$$

Trong đó: n- là số e trao đổi giữa chất khử và chất oxy hoá

F- Hằng số Faraday,  $F = 96.500 \text{ C.mol}^{-1}$

E- Suất điện động của pin.

$$\Rightarrow E = -\frac{\Delta G}{n.F} \text{ nếu ở điều kiện chuẩn } \Rightarrow E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}$$

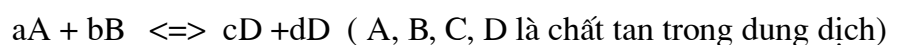
$$\text{Với phản ứng (*) có } \Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{[\text{Sn}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^2}$$

Chia cả 2 vế cho  $-2F$  có:

$$-\frac{\Delta G_T}{2.F} = -\frac{\Delta G_T^0}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Sn}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^2}$$

$$\rightarrow E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Sn}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]^2}$$

Tổng quát: Phản ứng xảy ra trong pin là:



Có  $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d}$  → Công thức Nernst biểu thị  $E = f(C, T)$ .

⇒ các yếu tố ảnh hưởng đến E là: Nồng độ và nhiệt độ.

ở  $T = 298K$ , thay  $R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$ ,  $F = 96.484 C.mol^{-1}$  và đổi sang logarit thập phân.

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d}$$

## V. THẾ ĐIỆN CỰC (THẾ KHỬ)

### 1. Cặp ôxi hóa khử:

Ví dụ: Trong dung dịch tồn tại  $Cu^{2+}$  nhưng trong phản ứng thì  $Cu^{2+} + 2e = Cu$

→ gọi  $Cu^{2+}/Cu$  là 1 cặp ôxi hóa khử.

\* Định nghĩa: Cặp ôxi hóa khử là một cặp gồm chất ôxi hóa và chất khử, chúng có thể biến đổi lẫn ra nhau trong quá trình phản ứng.

- Kí hiệu cặp ôxi hóa khử là chất ôxi hóa/chất khử hoặc chất ôxi hóa, chất khử.
- Với cách quy ước này phản ứng điện cực bao giờ cũng là quá trình khử  
ôxi hóa + ne = Khử

- Cặp ôxi hóa khử chuẩn: Là cặp ôxi hóa khử khi [ôxi hóa] = [khử] = 1M (nếu là chất khí  $P = 1atm$ ).

### 2. Thế khử

Quy ước quá trình điện cực là quá trình khử dạng:  $Oxh + ne \rightarrow Kh$

→ Thế đo được gọi là thế khử của cặp oxihóa khử. Kí hiệu là  $\varepsilon_{ox/Kh}$

\* Thế khử là đại lượng đặc trưng cho khả năng ôxi hóa khử của cặp ôxi hóa khử

- Nếu  $\varepsilon_{ox/Kh}$  có giá trị càng lớn (càng dương) → dạng ôxi hóa hoạt động mạnh, dạng khử yếu.
- Nếu  $\varepsilon_{ox/Kh}$  có giá trị càng nhỏ (càng âm) → dạng khử hoạt động mạnh, dạng ôxi hóa yếu.

Thế khử của 1 cặp oxihóa khử chuẩn gọi là thế khử chuẩn  $\varepsilon^0_{ox/Kh}$

\* Cách xác định thế khử chuẩn của một cặp oxihóa khử:

Việc xác định giá trị tuyệt đối thế khử của các điện cực là không thể làm được, nhưng nếu quy ước thế khử của một điện cực nào đó làm chuẩn và bằng cách so sánh sẽ xác định được thế khử của các điện cực khác

- Quy ước: Chọn điện cực khí hydro làm điện cực so sánh với  $[H_3O^+] = 1M, P_{H_2} = 1atm$  và

gán cho nó giá trị điện thế = 0 ở mọi nhiệt độ, ký hiệu  $\varepsilon^0_{H_3O^+/H_2} = 0,00 (V)$ . Hiệu số điện thế này tương ứng với cân bằng ở điện cực:  $2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2H_2O$

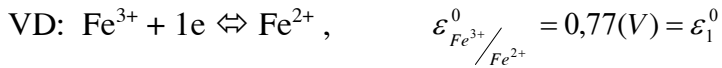
- Để xác định thế khử của một điện cực người ta ghép điện cực này với điện cực chuẩn  $H_2$  thành một pin, rồi xác định suất điện động của pin tạo thành. Giá trị suất điện động của pin chính là thế điện cực chuẩn của điện cực cần xác định điện thế. Nó có giá trị dương nếu thế của điện cực xác định cao hơn thế của điện cực chuẩn  $H_2$  và ngược lại.

VD:  $Pt, H_2(1atm) \parallel Cu^{2+} | Cu$

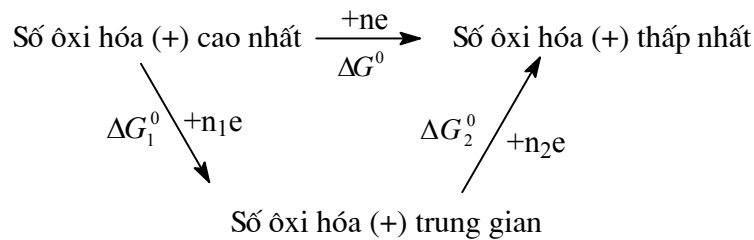
Đo được  $E^0 = 0,34 (V) = \varepsilon_{Cu^{2+}/Cu}^0 - 0 = 0,34 (V)$ . (vì  $Cu$  là điện cực dương của pin)

Bằng phương pháp này người ta đã xác định được thế khử chuẩn của nhiều chất và lập thành bảng thế khử chuẩn.

- Với các nguyên tố có nhiều mức ôxi hóa khác nhau  $\rightarrow$  tính  $\varepsilon^0$  của 1 cặp dựa vào  $\varepsilon^0$  của các cặp khác bằng cách lập chu kì khử kín:



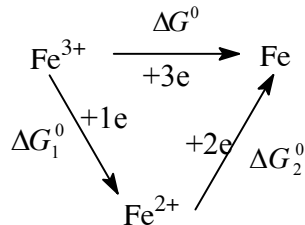
Để tính  $\varepsilon^0$ , lập chu trình khử kín:



$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 \quad (\Delta G^0 = -nE^0F = -n\varepsilon^0F)$$

$$\Rightarrow -n\varepsilon^0F = -n_1\varepsilon_1^0F - n_2\varepsilon_2^0F \quad \Rightarrow \varepsilon^0 = \frac{n_1\varepsilon_1^0 + n_2\varepsilon_2^0}{n}$$

Cụ thể ví dụ trên:



$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0$$

$$\Rightarrow \varepsilon^0 = \frac{1\varepsilon_1^0 + 2\varepsilon_2^0}{3} = \frac{0,77 + 2(-0,44)}{3} = -0,036(V)$$

### 3. Các yếu tố ảnh hưởng đến thế điện cực

Từ ví dụ trên với phản ứng:  $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

$$\text{Có } E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Sn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Sn}^{4+}] [\text{Fe}^{2+}]^2}$$

Mà  $E = \varepsilon_+ - \varepsilon_-$  và  $E^0 = \varepsilon_+^0 - \varepsilon_-^0$  nên có:

$$\varepsilon_+ - \varepsilon_- = \varepsilon_+^0 - \varepsilon_-^0 + \frac{RT}{2F} \left( \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2} - \ln \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right)$$

$$\Rightarrow \varepsilon_+ = \varepsilon_+^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2}$$

$$\varepsilon_- = \varepsilon_-^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

Tổng quát:

Có phản ứng điện cực:  $a\text{Oxh} + ne \rightleftharpoons b\text{Kh}$

$$\Rightarrow \varepsilon_i = \varepsilon_i^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Oxh}]^a}{[\text{Kh}]^b}$$

$$\text{ở } 25^\circ\text{C: } \varepsilon_i = \varepsilon_i^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Oxh}]^a}{[\text{Kh}]^b}$$

\* Đối với điện cực kim loại:  $\text{M}^{n+} + ne \rightleftharpoons \text{M}$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{M}^{n+}]$$

\* Đối với điện cực khí: ví dụ :  $\text{O}_2(\text{k}) + 4e + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{4} \lg ([\text{H}^+]^4 \cdot p_{\text{O}_2})$$

\* Đối với điện cực trơ trong dung dịch ôxi hóa khử: Nếu trong phản ứng khử có mặt  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$

$\Rightarrow$  pH thay đổi  $\Rightarrow$  pH làm thay đổi thế khử.

$$\text{VD1: } \text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} \quad \varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

VD2:  $\text{MnO}_4^- + 5e + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

## V. CHIỀU VÀ TRẠNG THÁI CÂN BẰNG CỦA PHẢN ỨNG ÔXI HÓA KHỬ XẢY RA TRONG DUNG DỊCH NƯỚC.

### 1. Chiều của phản ứng oxy hoá khử:

Đối với phản ứng oxy hoá khử dựa vào mối liên hệ giữa  $\Delta G$  và  $E$  để xét chiều, biết rằng  $\Delta G = -n.E.F$ . Để phản ứng xảy ra thì  $\Delta G < 0$  hay  $-n.E.F < 0 \rightarrow E > 0$  mà đối với phản ứng oxy hoá khử thì  $E = \varepsilon_{ox} - \varepsilon_{kh} \rightarrow \varepsilon_{ox} > \varepsilon_{kh}$

Trong đó:  $\varepsilon_{ox}$  - Thế khử của cặp oxy hoá khử có dạng oxy hoá tham gia phản ứng

$\varepsilon_{kh}$  - thế khử của cặp có dạng khử tham gia phản ứng

### Quy tắc về chiều của phản ứng oxy hoá khử:

Có 2 cặp oxy hoá khử  $ox_1/kh_1$  và  $ox_2/kh_2$ , nếu  $\varepsilon_{ox_1/kh_1} > \varepsilon_{ox_2/kh_2}$  thì phản ứng xảy ra theo chiều:  $ox_1 + kh_2 \rightarrow ox_2 + kh_1$ .

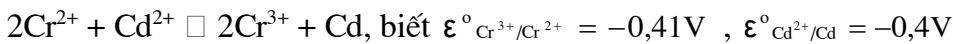
ở điều kiện chuẩn:  $\Delta G^\circ = -n.E^\circ.F < 0 \rightarrow E^\circ > 0 \rightarrow \varepsilon_{ox}^\circ > \varepsilon_{kh}^\circ$

### ➤ Chú ý:

- Trong trường hợp tổng quát để xét chiều của phản ứng oxy hoá khử thì phải tính thế khử của các cặp oxy hoá khử trong điều kiện phản ứng rồi mới so sánh và rút ra kết luận
- Theo công thức Nernst thế khử của một cặp oxy hoá khử phụ thuộc vào nồng độ các dạng oxy hoá, dạng khử, phụ thuộc vào nhiệt độ và độ pH của môi trường, nên khi thay đổi một các thông số trên thì thế khử của các cặp sẽ thay đổi và có thể dẫn đến làm thay đổi chiều của phản ứng oxy hoá khử.

Dưới đây xét một vài ví dụ về chiều của phản ứng oxy hoá khử.

Ví dụ 1: Cho biết cân bằng sau ở 25°C trong dung dịch nước:



- ở điều kiện chuẩn phản ứng xảy ra theo chiều nào ?
- Trộn 25 ml dung dịch  $Cr(NO_3)_3$  0,4M với 50 ml dung dịch  $Cr(NO_3)_2$  0,02M, 25 ml dung dịch  $Cd(NO_3)_2$  0,04M và bột Cd. Hỏi chiều phản ứng ở điều kiện này ?

### Giải:

a.  $\varepsilon_{ox}^\circ = \varepsilon_{Cd^{2+}/Cd}^\circ = -0,4V$ ;  $\varepsilon_{kh}^\circ = \varepsilon_{Cr^{3+}/Cr^{2+}}^\circ = -0,41V$

$\varepsilon_{ox}^\circ > \varepsilon_{kh}^\circ$ , vậy ở điều kiện chuẩn phản ứng xảy ra theo chiều thuận

b. Tính nồng của các dạng oxy hoá và dạng khử

$$[Cr^{3+}] = \frac{0,4 \cdot 0,025}{0,1} = 0,1M; [Cr^{2+}] = \frac{0,02 \cdot 0,05}{0,1} = 0,01M; [Cd^{2+}] = \frac{0,04 \cdot 0,025}{0,1} = 0,01M$$

$$\varepsilon_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} = \varepsilon_{Cr^{3+}/Cr^{2+}}^\circ + \frac{0,059}{1} \lg \left[ \frac{Cr^{3+}}{Cr^{2+}} \right] = -0,41 + 0,059 \lg \frac{0,1}{0,01} = -0,351V$$

$$\varepsilon_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cd}^{2+}] = -0,4 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -0,459\text{V}$$

$$\varepsilon_{\text{ox}} = \varepsilon_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} = -0,351\text{V}; \quad \varepsilon_{\text{kh}} = \varepsilon_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,459\text{V}, \text{ vậy ở điều kiện này phản ứng xảy ra}$$

theo chiều nghịch.

### Ví dụ 2:

Ảnh hưởng của nồng độ của dạng oxy hoá và dạng khử lên chiều của phản ứng oxy hoá khử



ở điều kiện chuẩn do  $\varepsilon^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} > \varepsilon^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}$  nên phản ứng xảy ra theo chiều  $\text{Cu}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{Sn}^{4+}$

Nếu tăng nồng độ của  $[\text{Sn}^{4+}]$  hoặc  $[\text{Cu}^+]$  thì:

$$\varepsilon_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \uparrow$$

$$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = \varepsilon^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \downarrow$$

Đến khi  $\varepsilon_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} > \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$  hay  $\varepsilon^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} > \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$  thì phản ứng sẽ xảy ra theo chiều nghịch.

## 2. Trạng thái cân bằng của phản ứng oxy hoá khử

Phản ứng oxy hoá khử đạt đến trạng bằng khi  $\Delta G = -n.E_T.F = 0 \rightarrow E_T = 0$  hay  $\varepsilon_{\text{ox}} = \varepsilon_{\text{kh}}$ .

Hằng số cân bằng của phản ứng ôxi hóa khử:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

$$\text{mặt khác } \Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

$$\Rightarrow -RT \ln K = -nFE^{\circ}$$

$$\rightarrow \ln K = \frac{n.E^{\circ}.F}{RT} \text{ (phản ứng trong dung dịch thì } K=K_p=K_c).$$

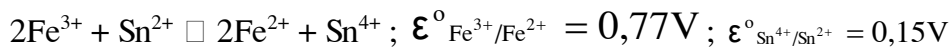
$$\text{ở } T = 298\text{K} \rightarrow \lg K = \frac{n.E^{\circ}}{0,059}$$

Trong đó: n- là số e trao đổi giữa dạng oxy hoá và dạng khử

$$E^{\circ} = \varepsilon^{\circ}_{\text{ox}} - \varepsilon^{\circ}_{\text{kh}}$$

Ví dụ: Tính hằng số cân bằng K của phản ứng sau:





$$\varepsilon^{\circ}_{\text{ox}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}; \varepsilon^{\circ}_{\text{kh}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}$$

$$\lg K = \frac{2 \cdot (0,77 - 0,15)}{0,059} = 21 \rightarrow K = 10^{21}$$

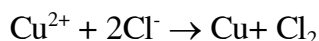
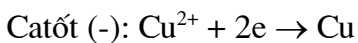
## VI. QUÁ TRÌNH ĐIỆN PHÂN

### 1. Định nghĩa:

Điện phân là quá trình oxy hoá và quá trình khử xảy ra trên bề mặt điện cực khi cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch chất điện ly hoặc chất điện ly nóng chảy.

Ví dụ: Điện phân dung dịch  $\text{CuCl}_2$

Khi cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch  $\text{CuCl}_2$  thì dưới tác dụng của điện trường các cation  $\text{Cu}^{2+}$  đi về cực âm, còn anion  $\text{Cl}^-$  đi về cực dương. Tại các điện cực sẽ xảy ra hiện tượng phóng điện.



Đây chính là phản ứng oxy hoá khử xảy ra khi điện phân dung dịch  $\text{CuCl}_2$ . Phản ứng này không tự xảy ra được, mà nó chỉ xảy ra được dưới tác động của nguồn điện một chiều bên ngoài. Do đó quá trình điện phân là quá trình biến đổi điện năng thành hoá năng.

### 2. Sự phân cực:

Khi điện phân trạng thái điện của điện cực (thế và mật độ điện tích của lớp điện tích kép) bị thay đổi. Thế của điện cực sẽ khác với thế của nó lúc cân bằng (khi chưa có dòng điện). Hiện tượng này được gọi là sự phân cực.

Tùy thuộc vào tính chất của quá trình làm thay đổi thế của điện cực có 3 loại phân cực khác nhau:

#### a. Sự phân cực về nồng độ:

Khi điện phân nồng độ của các ion ở catốt và anốt bị thay đổi. ở anốt do kim loại bị hoà tan, nồng độ của ion tăng lên, còn ở catốt xảy ra sự khử nên nồng độ của ion giảm đi, dẫn đến thế của điện cực giảm. Nếu mật độ dòng điện càng lớn thì sự biến đổi nồng độ của các ion càng lớn, do đó sự phân cực càng lớn. Cần khuấy mạnh để giảm sự phân cực.

#### b. Sự phân cực hoá học:

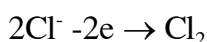
Khi điện phân các sản phẩm thoát ra ở các điện cực dẫn tới sự tạo thành 1 pin có chiều ngược với chiều dòng điện

#### c. Sự phân cực điện hoá:

Khi nhúng 2 điện cực vào dung dịch chất điện ly và nối 2 điện cực với nguồn điện một chiều thì các e sẽ rời anốt (+) để tới catốt (-) nhưng các e không tự đi qua dung dịch được, nên nếu trên các điện cực không xảy ra các quá trình điện hoá thì một điện cực sẽ tích điện (-) do thừa e, còn điện cực kia tích điện (+) làm cho các lớp điện tích kép ở các điện cực bị thay đổi, do đó giữa 2 điện cực sẽ xuất hiện một hiệu số điện thế có chiều ngược với chiều nguồn điện bên ngoài.

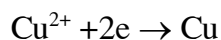
Ví dụ: Điện phân dung dịch  $\text{CuCl}_2$

(+) Anốt:



Xuất hiện  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$

(-) Catốt:



$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

Sản phẩm thoát ra ở các điện cực dẫn tới sự tạo thành một pin  $E_{\text{pin}} = \text{thế phân cực} = E_{\text{fc}}$ .

### 3. Thế phân huỷ:

Sự điện phân chỉ xảy ra ở một điện áp hoàn toàn xác định. Điện áp tối thiểu giữa 2 điện cực để sự điện phân bắt đầu xảy ra được gọi là thế phân huỷ.

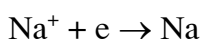
Như vậy, về mặt lý thuyết thì  $E_{\text{fn}} = \text{suất điện động của pin tạo bởi các sản phẩm thoát ra ở anốt và catốt} = E_{\text{fc}}$ , nhưng thực tế  $E_{\text{fn}} > E_{\text{fc}}$  và  $E_{\text{fn}} = E_{\text{fc}} + \eta \rightarrow \eta = E_{\text{fn}} - E_{\text{fc}}$ ,  $\eta$  được gọi là quá thế.  $\eta$  phụ thuộc vào bản chất của điện cực, trạng thái bề mặt điện cực, thành phần dung dịch, mật độ dòng, ...

### 4. Sự điện phân chất điện ly nóng chảy

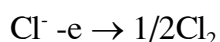
Khi cho dòng điện một chiều đi qua chất điện ly nóng chảy thì các cation đi về catốt (-), còn các anion đi về anốt và xảy ra hiện tượng phóng điện.

Ví dụ: điện phân nóng chảy  $\text{NaCl}$

(-):  $\text{Na}^+$



(+):  $\text{Cl}^-$



### 5. Điện phân dung dịch các chất điện ly:

Trong dung dịch ngoài các ion do chất điện ly phân ly ra còn có ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  và  $\text{OH}^-$  do nước điện ly ra. Khi cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch các cation kim loại  $\text{M}^{n+}$  và ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  sẽ đi về catốt còn các anion gốc axit và ion  $\text{OH}^-$  sẽ đi về anốt (-).

#### a. Quá trình ở catốt:

Xảy ra phản ứng khử các cation  $\text{M}^{n+}$  theo phản ứng:  $\text{M}^{n+} + ne \rightarrow \text{M}$  (1) hoặc ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  theo phản ứng  $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (2) tùy thuộc vào khả năng oxy hoá của chúng được đánh giá bằng thế khử. Trong dung dịch có  $\text{pH} = 7$  thế khử của hydro là :  $\epsilon_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,413\text{V}$ . Và ở  $\text{pH} = 7$  phương trình (2) được viết dưới dạng  $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

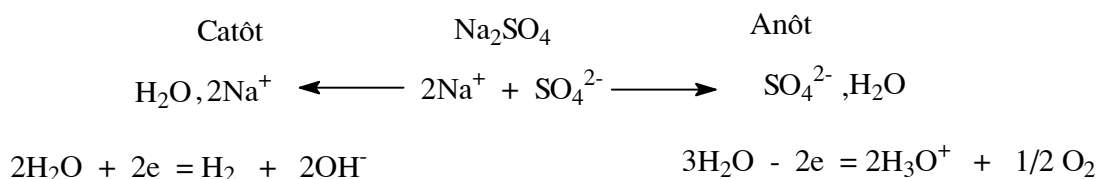
- Các kim loại có thế khử  $\epsilon_{M^{n+}/M} > \epsilon_{H_3O^+/H_2} = -0,413V$  thì bị khử ở catốt theo (1). Theo bảng dãy thế điện cực tiêu chuẩn đó là những kim loại đứng sau sắt, nhưng do quá thế của hydro nên bị đẩy đến các kim loại đứng sau Al (không kể Al) bị khử ở catốt.
- Trường hợp ngược lại: Các ion kim loại từ Al trở về trước dãy thế khử sẽ không bị khử mà ion  $H_3O^+$  sẽ bị khử theo phương trình (2).

**b. Quá trình ở anốt:**

Xảy ra sự oxy hoá hoặc anion, hoặc ion  $OH^-$  hoặc chất làm điện cực tùy thuộc vào khả năng khử của chúng.

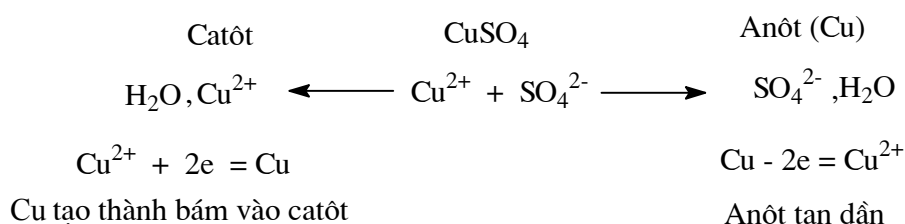
- Nếu là điện cực kim loại: Do kim loại có khả năng khử mạnh chất nên anốt sẽ bị tan ra theo phản ứng:  $M - ne \rightarrow M^{n+}$
- Nếu anốt là điện cực trơ: Xảy ra quá trình oxy hoá anion gốc axit hoặc ion  $OH^-$  tùy theo khả năng khử của chúng giảm dần theo dãy sau:  $S^{2-} > I^- > Br^- > Cl^- > F^- > OH^- >$  anion chứa oxy.

Ví dụ 1: Viết sơ đồ điện phân dung dịch  $Na_2SO_4$  dùng graphit làm điện cực( anốt trơ).



Từ sơ đồ điện phân trên ta thấy thực chất là sự điện phân nước. Vai trò của  $Na_2SO_4$  ở đây chỉ là chất dẫn điện.

Ví dụ 2: Viết sơ đồ điện phân dung dịch  $CuSO_4$  dùng anốt bằng đồng.



## Tài liệu tham khảo:

1. Nguyễn Đình Chi, Cơ Sở Lí Thuyết Hóa Học, NXB GD, 2004.
2. Nguyễn Hạnh, , Cơ Sở Lí Thuyết Hóa Học, Tập 2, NXB GD 1997.
3. Lê Mậu Quyền, Cơ Sở Lí Thuyết Hóa Học - Phần Bài Tập, NXB KHKT, 2000.