

- ✚ Nguồn sưu tầm: Đại học Bách Khoa TP HCM
- ✚ Nghiêm cấm dưới mọi hình thức chuyển đổi thành tài liệu thu lợi nhuận, ký tên đóng dấu mà không ghi rõ nguồn gốc.

cuu duong than cong. com

cuu duong than cong. com

NHIỆT ĐỘNG HÓA HỌC

Nhiệt động hóa học – là môn khoa học nghiên cứu các quy luật về sự chuyển biến tương hỗ giữa hóa năng và các dạng năng lượng khác trong quá trình hóa học. Giá trị và sức mạnh của nhiệt động hóa học là ở chỗ không cần phải làm thí nghiệm – thường rất tốn tiền và thì giờ - hoàn toàn chỉ dựa vào nhiệt động hóa học xác định những hiệu ứng năng lượng của các quá trình hóa học mà có thể tính toán trả lời các vấn đề sau đây:

- ✚ **Hiệu ứng nhiệt của các phản ứng hóa học.** (chương: Nhiệt hóa học)
- ✚ **Dự đoán mức độ tự diễn ra của các quá trình hóa học.**
(chương: Mức độ và chiều hướng diễn ra của các quá trình hóa học)
- ✚ **Điều kiện cân bằng và các yếu tố bên ngoài ảnh hưởng đến cân bằng.**
Xác định hiệu suất phản ứng. (chương: Cân bằng hóa học)

CHƯƠNG IV : NHIỆT HÓA HỌC

I.CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN

1. Một số khái niệm cần thiết

a. **Hệ hóa học**: là phần vật chất vĩ mô (gồm một số lớn tiểu phân)được giới hạn để nghiên cứu, phần còn lại của thế giới xung quanh hệ được gọi là môi trường.

Ví dụ : **Hệ** (1 lít dd NaCl 1M và bình chứa) + **Môi trường** (không khí xung quanh)

Hệ có thể tương tác với bên ngoài qua những ranh giới của nó. Tương tác đó bao gồm việc trao đổi năng lượng (dưới dạng nhiệt và công). Người ta phân biệt:

- ✓ **Hệ hở**: là hệ có thể trao đổi cả chất và năng lượng với môi trường.
- ✓ **Hệ kín**: là hệ không có sự trao đổi chất mà chỉ có sự trao đổi năng lượng với môi trường và thể tích của nó có thể thay đổi
- ✓ **Hệ cô lập**: là hệ không trao đổi cả chất và năng lượng với môi trường. Thể tích của nó phải không đổi, vì mọi biến thiên thể tích đều gắn liền với việc sản ra công chống áp suất ngoài (trừ trường hợp áp suất ngoài bằng không).
- ✓ **Hệ đoạn nhiệt**: là hệ không trao đổi chất và nhiệt, song có thể trao đổi công với môi trường.
- ✓ **Hệ đồng thể**: là hệ mà các thuộc tính không đổi hoặc thay đổi đều liên tục từ điểm này qua điểm kia, hoàn toàn không có những bề mặt phân chia trong hệ. Bề mặt phân chia là những bề mặt vật lý mà khi đi qua nó có sự thay đổi đột biến những thuộc tính vĩ mô nào đó của hệ.

- ✓ **Hệ đồng nhất:** là hệ có thành phần như nhau và có các thuộc tính như nhau ở khắp mọi điểm của hệ. Nếu hệ không được như thế thì hệ là không đồng nhất.

Hệ đồng nhất bắt buộc phải là đồng thể. Nhưng hệ đồng thể không tất yếu là hệ đồng nhất.

Ví dụ- khí quyển là một hệ đồng thể, không có bề mặt phân chia, nhưng các thuộc tính của nó như áp suất, tỉ khối v.v.. thay đổi dần theo độ cao, nên nó là hệ không đồng nhất.

- ✓ **Hệ dị thể:** là hệ có những bề mặt phân chia.

Ví dụ- hệ hợp bởi nước lỏng và nước đá là hệ dị thể. Bề mặt phân chia nước lỏng và nước đá là một bề mặt vật lý biểu thị sự đứt đoạn trong những thuộc tính của nước: khi đi qua nó, tỉ khối của nước thay đổi đột biến (tỉ khối của nước lỏng xấp xỉ 1, tỉ khối nước đá xấp xỉ 0,9)

- ✓ **Khái niệm pha:** Tập hợp những phần đồng thể giống nhau của một hệ hợp thành một pha.

Hệ đồng thể bao giờ cũng là hệ một pha. Hệ dị thể là hệ có từ hai pha trở lên.

Ví dụ- hỗn hợp các chất khí luôn luôn là hệ đồng thể

Ví dụ- hệ nước lỏng – nước đá là hệ dị thể có hai pha

Hệ cân bằng: là hệ có nhiệt độ, áp suất, thành phần giống nhau ở mọi điểm của hệ và không thay đổi theo thời gian.

b. Trạng thái của hệ và thông số trạng thái, hàm trạng thái

***Trạng thái của hệ** được xác định bằng tập hợp các thông số trạng thái biểu diễn các tính chất lý hoá của hệ như: nhiệt độ, áp suất, thể tích, năng lượng....

Các thông số trạng thái liên hệ với nhau bằng các phương trình trạng thái.

Các thông số trạng thái được chia làm hai loại:

* **Thông số dung độ:** là những thông số tỷ lệ với lượng chất như: thể tích, khối lượng, năng lượng, ... và có tính chất cộng.

* **Thông số cường độ:** là những thông số không phụ thuộc vào lượng chất như: nhiệt độ, áp suất, nồng độ, khối lượng riêng... Các thông số này không có tính chất cộng

* **Trạng thái cân bằng:** Một hệ ở trạng thái cân bằng nhiệt động khi giá trị của các thông số trạng thái ở mọi điểm của hệ phải như nhau và không thay đổi theo thời gian.

✚ **Hàm trạng thái**- là hàm số của các thông số trạng thái, đặc trưng cho trạng thái của hệ.

Các thông số trạng thái có thể là một hàm trạng thái nhưng đồng thời cũng có thể là biến số trạng thái.

Chẳng hạn đối với khí lý tưởng:

$$P = \frac{nRT}{V} = f(T, V) \quad P : \text{là hàm trạng thái} ; T, V : \text{là biến số trạng thái.}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = f(T, P) \quad V : \text{là hàm trạng thái} ; T, P : \text{là biến số trạng thái.}$$

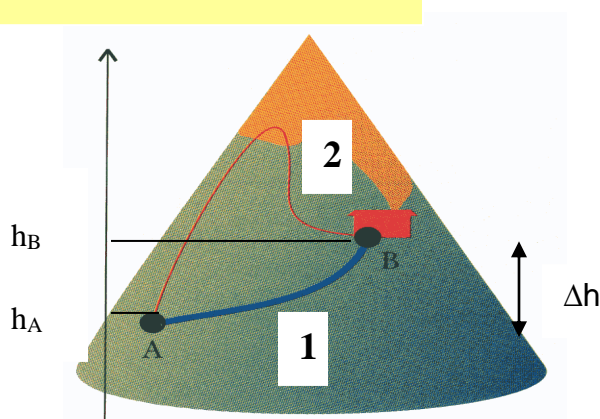
Trong nhiệt động hóa học, sau này ta thường nói đến các hàm trạng thái khác như : nội năng U, entanpi H, entropi S, thế đẳng nhiệt đẳng áp G...

✚ **Đặc điểm của hàm trạng thái :**

- Các hàm trạng thái có giá trị chỉ phụ thuộc vào trạng thái của hệ.
- Trong quá trình biến đổi trạng thái bất kỳ, thì biến thiên của hàm trạng thái chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối mà không phụ thuộc vào cách tiến hành biến đổi trạng thái nghĩa là không phụ thuộc các trạng thái trung gian (tức không phụ thuộc vào đường đi)

Ví dụ : Xét sự biến đổi độ cao cho hai cách tiến thành khác nhau :

Độ cao so với mực nước biển



Khi thực hiện quá trình biến đổi từ A đến B theo hai con đường 1 và 2 thì độ biến đổi độ cao so với mực nước biển vẫn như nhau:
 $\Delta h = h_B - h_A$

TRẠNG THÁI CHUẨN (°)

- ❖ Áp suất chuẩn là 1 atm.
- ❖ Nhiệt độ có thể chọn nhiệt độ bất kỳ, nhưng thường lấy ở 25°C (nhiệt độ chuẩn).
- ❖ Chất phải ở trạng thái tập hợp bền nhất hoặc thông thường nhất ở điều kiện đã cho.
- ❖ Đối với chất lỏng và chất rắn phải ở dạng nguyên chất, bền nhất hoặc thường gặp nhất ở 1 atm và ở nhiệt độ T đã cho.

Ví dụ : ở 1 atm, 25⁰C đối với cacbon thì dạng tinh thể bền là graphit (than chì) chứ không phải là kim cương ; đối với lưu huỳnh dạng bền là tà phương chứ không phải đơn tà.

- ❖ Đối với chất khí, ở nhiệt độ T trạng thái chuẩn là trạng thái giả định của khí nguyên chất, bền nhất hoặc thường gặp nhất (ví dụ oxy O₂ , chứ không phải ozon O₃) xem như khí lý tưởng có áp suất riêng phần P=1 atm.
- ❖ Dung dịch thì nồng độ 1 mol/l.

c. Quá trình: là con đường mà hệ chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác (có sự biến đổi ít nhất 1 thông số trạng thái)

***Quá trình thuận nghịch:** là quá trình có thể xảy ra theo 2 chiều ngược nhau và tương đối chậm, sao cho ở mỗi thời điểm người ta có thể biết được trạng thái của hệ. Quá trình thuận và quá trình nghịch cùng theo một con đường và do đó hệ không gây ra một biến đổi nào về môi trường xung quanh.

***Quá trình bất thuận nghịch:** là quá trình không tuân theo các điều kiện trên.

Tất cả các quá trình tự diễn ra trong tự nhiên đều là bất thuận nghịch.

✓ **Quá trình đẳng áp:** $p = \text{const}$

✓ **Quá trình đẳng tích:** $V = \text{const}$

✓ **Quá trình đẳng nhiệt:** $T = \text{const}$

✓ **Quá trình đoạn nhiệt :** $Q = \text{const}$. Hệ không trao đổi nhiệt song có thể trao đổi công với môi trường xung quanh.

d .Nhiệt và công

Nhiệt (Q) – là thước đo sự chuyển động nhiệt hỗn loạn của các tiểu phân.

Công (A) – là thước đo của sự chuyển động có trật tự có hướng của các tiểu phân trong trường lực.

Nhiệt và công là hai hình thức trao đổi năng lượng của hệ với môi trường.

Nhiệt và công chỉ xuất hiện trong quá trình biến đổi trạng thái của hệ nên nó là hàm của quá trình và phụ thuộc vào cách thức của quá trình biến đổi.

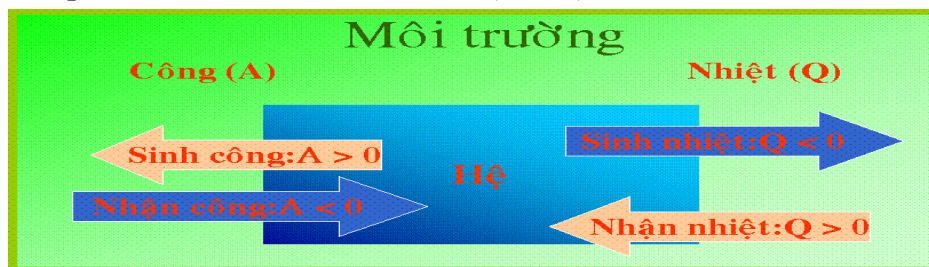
QUI ƯỚC VỀ DẤU CỦA NHIỆT VÀ CÔNG (theo nhiệt động học)

CÔNG – hệ sinh công → công có dấu + ($A > 0$)

hệ nhận công → công có dấu – ($A < 0$)

NHIỆT – hệ thu nhiệt → nhiệt có dấu dương ($Q > 0$)

hệ phát nhiệt \rightarrow nhiệt có dấu âm ($Q < 0$)



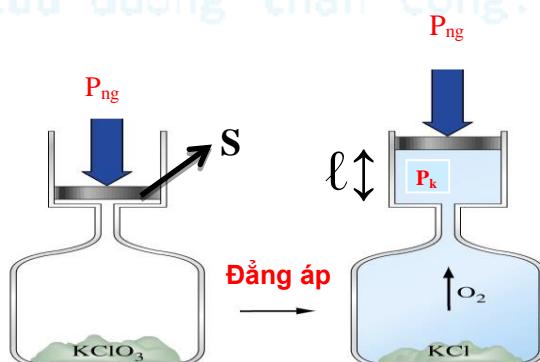
CÔNG – tổng quát công A mà hệ thực hiện được trong quá trình hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 để chống lại các lực bên ngoài tác dụng lên hệ như áp suất, điện trường, từ trường, sức căng bề mặt

Trong các quá trình hóa học, hệ chỉ trao đổi công với môi trường ngoài khi có sự biến thiên thể tích, đó là công dẫn nở (công cơ học)

Công dẫn nở bằng tích của lực tác dụng F của môi trường ngoài với quãng đường dịch chuyển ℓ .

Khi thực hiện quá trình hóa học ở điều kiện đẳng áp, công dẫn nở được xác định như sau:

$$A = F \cdot \ell = P_{ng} \cdot S \cdot \ell = P_{ng} \cdot \Delta V$$



Đối với các phản ứng hóa học, trên thực tế công dẫn nở chỉ cần xét khi có sự thay đổi thể tích của các chất khí tham gia phản ứng. Đối với phản ứng trong môi trường lỏng hay đối với chất rắn tham gia phản ứng thì sự biến thiên thể tích quá nhỏ nên công dẫn nở được coi như bằng không.

Ở điều kiện phản ứng đẳng áp, đẳng nhiệt: $P_{ng} = P_k$

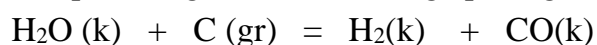
Vì khí được xem là khí lý tưởng, nên ta có: $P_k \cdot V = nRT$ hay $P_k \cdot \Delta V = \Delta n \cdot RT$

Trong đó Δn là biến thiên số mol khí trong phản ứng.

Δn = tổng số mol khí của sản phẩm - tổng số mol khí chất đầu.

Công dẫn nở: $A = P_{ng} \cdot \Delta V = P_k \cdot \Delta V = \Delta n \cdot RT$

Ví dụ - Cho phản ứng ở điều kiện đẳng áp đẳng nhiệt ở 273K:



Dựa vào phản ứng ta có : $\Delta n = 2-1=1$ (mol)


Công dẫn nở cho phản ứng trên là : $A = (1).(8,314).(273) = 22,7.10^2 \text{ J} > \text{hệ sinh công}$

Ghi chú : Các đơn vị năng lượng chuyển đổi:

$$1 \text{ cal} = 4,1840 \text{ J} = 0,0413 \text{ l.atm} = 41,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm}$$

$$1 \text{ J} = 0,239 \text{ cal} = 9,869 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} = 9,869 \cdot 10^{-3} \text{ l.atm}$$


$$1 \text{ l.atm} = 101,33 \text{ J} = 24,2 \text{ cal}$$

 **NHIỆT ĐỘ**- các tính toán nhiệt độ thường sử dụng nhiệt độ Kenvin (K)

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

II.CÁC ĐẠI LƯỢNG NHIỆT ĐỘNG VÀ HIỆU ỨNG NHIỆT

1. Các đại lượng nhiệt động

 **Nội năng U:** là năng lượng sẵn có, ẩn dấu bên trong hệ, bao gồm:

- ✓ Năng lượng của tất cả các dạng chuyển động tịnh tiến, chuyển động quay, chuyển động dao động của phân tử, nguyên tử, hạt nhân, electron trong hệ.
- ✓ Năng lượng tương tác đẩy của phân tử, nguyên tử, hạt nhân, electron.
- ✓ Năng lượng bên trong hạt nhân.

Nói cách khác, nội năng là năng lượng toàn phần của hệ trừ động năng và thế năng toàn hệ.

Đơn vị đo nội năng : kJ/mol ; kcal/mol 1 cal = 4,184J

- Nội năng hệ nói chung phụ thuộc vào bản chất, lượng chất, nhiệt độ, áp suất, thể tích và thành phần. Nhưng đối với hệ gồm n mol khí lý tưởng, **nội năng của khí lý tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ** vì áp suất và thể tích không ảnh hưởng lên thế năng của hạt.
- Người ta không thể xác định được trị tuyệt đối của nội năng ngay cả với một hệ đơn giản nhất (vì không thể đưa hệ về nhiệt độ 0 tuyệt đối). Tuy nhiên trong nhiệt động học người ta không cần xét giá trị tuyệt đối của nội năng mà chỉ cần xác định biến thiên ΔU của nội năng trong quá trình biến đổi trạng thái.
- Khi chuyển từ trạng thái có nội năng U_1 sang trạng thái có nội năng U_2 dựa vào năng lượng phát ra hay thu vào của một hệ người ta có thể suy ra một cách chính xác độ biến thiên nội năng ΔU của hệ : $\Delta U = U_2 - U_1$

Khi truyền một nhiệt lượng Q cho hệ, trong trường hợp chung, lượng nhiệt đó sẽ dùng để làm tăng nội năng của hệ và thực hiện một công A chống lại các lực bên ngoài tác dụng lên hệ. $Q = \Delta U + A$ (đl bảo toàn năng lượng)

Trong các quá trình hóa học công A thường là công giãn nở :

$$\text{Công giãn nở } A = P \Delta V \rightarrow Q = \Delta U + P \Delta V$$

$$\text{Nếu quá trình là đẳng tích: } \Delta V = 0 \text{ (công giãn nở } A = 0) \rightarrow Q_v = \Delta U$$

→ **Trong quá trình đẳng tích, nếu hệ không thực hiện một công nào khác ngoài công giãn nở thì nhiệt lượng Q_v cung cấp cho hệ sẽ làm thay đổi nội năng U của hệ.**

Tuy nhiên các phản ứng hóa học thường được thực hiện ở áp suất không đổi của khí quyển là 1 atm

Entanpi H

Trong trường hợp áp suất không đổi ta có:

$$Q_p = \Delta U + P \Delta V \quad \text{mà} \quad \begin{aligned} \Delta U &= U_2 - U_1 \\ \Delta V &= V_2 - V_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nên :} \quad Q_p &= (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 - P V_2) - (U_1 - P V_1) \end{aligned}$$

$$\text{đặt : } H = U + P V.$$

H được gọi là entanpi và cũng là một thông số trạng thái của hệ.

H bao gồm U và khả năng sinh công tiềm ẩn của hệ.

Vậy H là dự trữ năng lượng toàn phần của hệ.


$$\text{Vậy:} \quad Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

→ **Trong quá trình đẳng áp, nếu hệ không thực hiện công nào khác ngoài công giãn nở thì nhiệt lượng Q_p cung cấp cho hệ sẽ làm thay đổi entanpi của hệ**

Đơn vị đo của entanpi : kJ/mol hay kcal/mol

2. Hiệu ứng nhiệt của các quá trình hóa học và phương trình nhiệt hóa học

a. Hiệu ứng nhiệt của quá trình hóa học

 **Hiệu ứng nhiệt:** là lượng nhiệt mà hệ thu vào hay phát ra trong quá trình hóa học dùng để thay đổi nội năng (đẳng tích) hoặc entanpi (đẳng áp) của hệ

✓ Các phản ứng hóa học xảy ra trong điều kiện đẳng tích, hiệu ứng của nhiệt phản ứng hóa học chính là độ thay đổi nội năng : $Q_v = \Delta U_v$

✓ Thông thường các phản ứng hóa học xảy ra trong điều kiện đẳng áp nên hiệu ứng của nhiệt phản ứng hóa học chính là độ thay đổi entanpi : $Q_p = \Delta H_p$

 **Quan hệ giữa ΔH và ΔU trong quá trình đẳng áp:** $Q_p = \Delta H_p = \Delta U_p + P \cdot \Delta V$

➤ Trong các phản ứng chỉ có chất lỏng và chất rắn tham gia: $\Delta V \approx 0$. Nếu những phản ứng này được thực hiện ở áp suất tương đối bé như áp suất khí quyển thì $P \Delta V \approx 0$ nên $\Delta H \approx \Delta U$.

➤ Trong các phản ứng có chất phản ứng hay sản phẩm là chất khí, ΔH và ΔU có thể khác nhau

Đối với khí lý tưởng: $PV = nRT$

Nên : $P \Delta V = \Delta n RT$

Khi $\Delta n = 0$ thì $\Delta H = \Delta U$

Khi $\Delta n \neq 0$ thì $\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$

Quan hệ giữa hiệu ứng nhiệt đẳng tích và hiệu ứng nhiệt đẳng áp:

$$Q_v = \Delta U_v$$

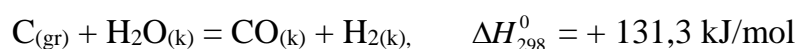
$$Q_p = \Delta H_p = \Delta U_p + P \cdot \Delta V$$

$$\text{Do } \Delta U_v \approx \Delta U_p$$

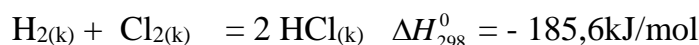
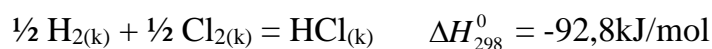
$$\text{Ta có: } Q_p - Q_v \approx P \cdot \Delta V \approx \Delta n \cdot RT$$

b. Phương trình nhiệt hóa học

- ✓ *Phương trình nhiệt hóa học* là phương trình phản ứng hóa học thông thường có ghi kèm hiệu ứng nhiệt và trạng thái tập hợp của các chất tham gia phản ứng và sản phẩm
- ✓ *Quy ước*: Phản ứng thu nhiệt có $\Delta H > 0$
Phản ứng tỏa nhiệt có $\Delta H < 0$
- ✓ *Dự đoán chiều hướng diễn ra của phản ứng hóa học (đẳng áp)*: Trong điều kiện bình thường (nhiệt độ thấp), phản ứng tỏa nhiệt ($\Delta H < 0$) là phản ứng có khả tự xảy ra
- ✓ *Hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn* : ΔH_T^0
 - Áp suất chuẩn : 1 atm
 - Nhiệt độ T , thường chọn ở 298K (25°C) Ký hiệu ΔH_{298}^0
 - Các chất phản ứng và sản phẩm tạo thành đều ở cùng nhiệt độ T và ở trạng thái chuẩn (nếu chất khí thì $P_k = 1$ atm, nếu dung dịch thì $C = 1$ mol/l)



- ✓ **Chú ý:** Hiệu ứng nhiệt phản ứng tỷ lệ với lượng chất phản ứng và sản phẩm:



c. Nhiệt tạo thành và nhiệt đốt cháy:

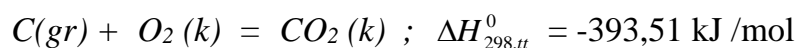
✚ **Nhiệt tạo thành:** là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành 1 mol chất từ các đơn chất ứng với trạng thái tự do bền nhất trong những điều kiện đã cho về áp suất và nhiệt độ.

Khi điều kiện đã cho là điều kiện chuẩn thì ta có nhiệt tạo thành tiêu chuẩn.

✓ Ký hiệu nhiệt tạo thành tiêu chuẩn: $\Delta H_{298,tt}^0$

Các đơn chất bền ở điều kiện chuẩn như: $\text{Cl}_{2(\text{k})}$, $\text{H}_{2(\text{k})}$, $\text{O}_{2(\text{k})}$, $\text{N}_{2(\text{k})}$, $\text{Br}_{2(\text{lỏng})}$, $\text{I}_{2(\text{rắn})}$, C_{gr} , $\text{S}_{\text{(tà phươg)}}$.

Ví dụ: ở điều kiện chuẩn, phản ứng tạo thành $\text{CO}_{2(\text{k})}$ là:



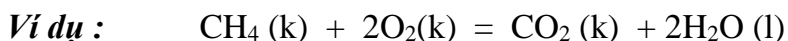
✓ Nhiệt tạo thành của các đơn chất bền ở điều kiện tiêu chuẩn được quy ước bằng 0

✓ Nhiệt tạo thành tiêu chuẩn của ion $\text{H}^+ .n\text{H}_2\text{O}$ trong dung dịch nước được quy ước bằng không.

Nhận xét: *Phản ứng phân hủy là phản ứng nghịch của phản ứng tạo thành.*

✚ **Nhiệt đốt cháy:** là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy 1 mol chất đó bằng khí oxy tạo thành các oxyt cao bền ở điều kiện phản ứng.

✚ Đối với các hợp chất hữu cơ là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy bằng oxy 1 mol chất hữu cơ để tạo thành khí CO_2 , nước lỏng và một số sản phẩm khác.



✚ Cần chú ý rằng trong một số trường hợp, sản phẩm cháy có thể không phải là oxyt. Chấn hạn các chất chứa halogen cháy có thể tạo thành halogen tự do, hydro halogenua...

✓ Khi điều kiện đã cho là điều kiện chuẩn thì ta có nhiệt đốt cháy tiêu chuẩn.

Ký hiệu nhiệt đốt cháy tiêu chuẩn: $\Delta H_{298,đc}^0$

✓ Nhiệt đốt cháy tiêu chuẩn của khí CO_2 và nước lỏng được quy ước bằng không.

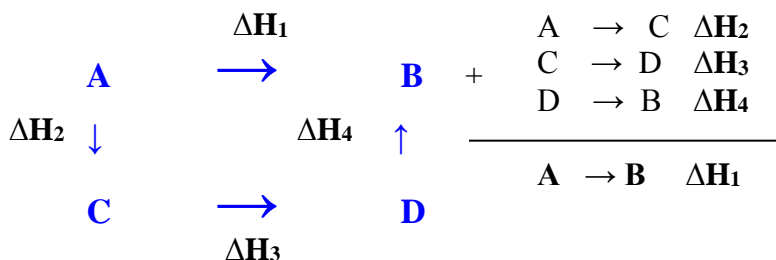
d. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ

ΔH thay đổi theo nhiệt độ không nhiều lắm. Nếu nhiệt độ T không cao quá, một cách gần đúng có thể xem $\Delta H^0_T \approx \Delta H^0_{298}$.

III. Định luật nhiệt Hess và hệ quả**1. Định luật Hess:**

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng hóa học ở điều kiện đẳng áp hay đẳng tích chỉ phụ thuộc vào bản chất và trạng thái của các chất đầu và sản phẩm cuối chứ không phụ thuộc vào đường đi của quá trình, nghĩa là không phụ thuộc vào số lượng và đặc điểm của các chất giai đoạn trung gian.

→ có thể cộng hay trừ những phương trình nhiệt hóa như những phương trình đại số.



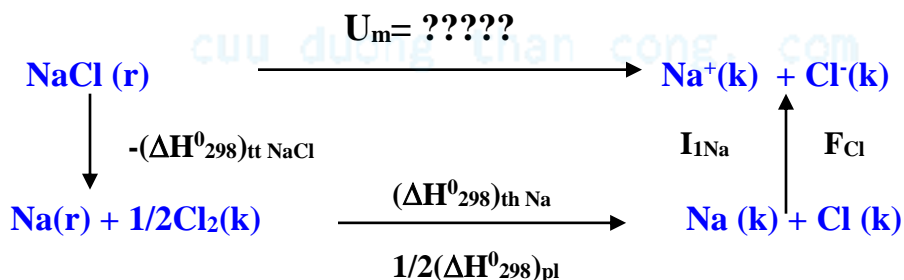
Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng hiệu ứng nhiệt của các phản ứng trung gian ở cùng điều kiện.

$$\Delta H_1 = H_B - H_A = H_B - H_D + H_D - H_C + H_C - H_A = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

➤ **Hệ quả 1 (định luật Lavoisier – Laplace):** Hiệu ứng nhiệt của phản ứng thuận có độ lớn bằng hiệu ứng nhiệt của phản ứng nghịch nhưng ngược dấu.

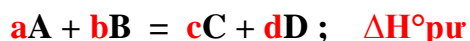
**➤ Hệ quả 2 – Chu trình BORH HABER**

Tính năng lượng mạng tinh thể ion của NaCl ở điều kiện chuẩn, 298K.



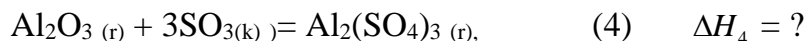
$$U_m = -(\Delta H^0_{298})_{tt \text{ NaCl}} + (\Delta H^0_{298})_{th \text{ Na}} + \frac{1}{2}(\Delta H^0_{298})_{pl \text{ Cl}_2} + I_{\text{Na}} + F_{\text{Cl}}$$

➤ **Hệ quả 3-** Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng nhiệt tạo thành của các sản phẩm trừ đi tổng nhiệt tạo thành của các chất đầu.

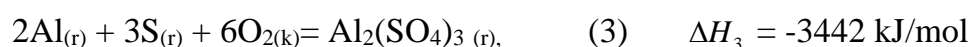


$$\Delta H^\circ_{\text{pr}} = [c\Delta H^\circ_{\text{tt}}(C) + d\Delta H^\circ_{\text{tt}}(D)] - [a\Delta H^\circ_{\text{tt}}(A) + b\Delta H^\circ_{\text{tt}}(B)]$$

Ví dụ : Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng sau:



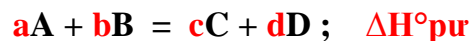
Biết nhiệt tạo thành từ các nguyên tố của các chất sau đây:



giải: ta có $(4) = (3) - [(1) - 3(2)]$

$$\rightarrow \Delta H_4 = \Delta H_3 - (\Delta H_1 + 3\Delta H_2)$$

➤ **Hệ quả 4:** Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng nhiệt đốt cháy của các chất đầu trừ đi tổng nhiệt đốt cháy của các sản phẩm phản ứng



$$\Delta H^\circ_{\text{pr}} = [a\Delta H^\circ_{\text{dc}}(A) + b\Delta H^\circ_{\text{dc}}(B)] - [c\Delta H^\circ_{\text{dc}}(C) + d\Delta H^\circ_{\text{dc}}(D)]$$

➤ **Hệ quả 5** – Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng năng lượng liên kết của chất đầu trừ đi tổng năng lượng liên kết của sản phẩm.

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng năng lượng liên kết bị đứt (của chất đầu) trừ đi tổng năng lượng liên kết ráp (của sản phẩm) .

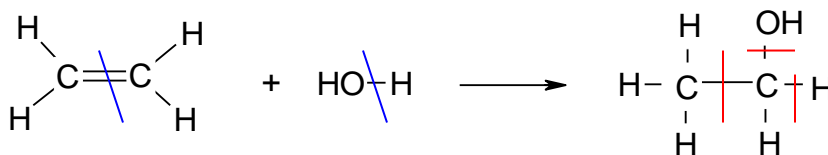
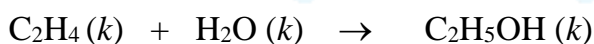
➤ **Chú ý :** phản ứng với các chất tham gia là hợp chất cộng hóa trị ở trạng thái khí.

TABLE 7.1 Average Bond Dissociation Energies, D (kJ/mol)^a

H—H 436 ^a	C—H 410	N—H 390	O—H 460	F—F 159 ^a
H—C 410	C—C 350	N—C 300	O—C 350	Cl—Cl 243 ^a
H—F 570 ^a	C—F 450	N—F 270	O—F 180	Br—Br 193 ^a
H—Cl 432 ^a	C—Cl 330	N—Cl 200	O—Cl 200	I—I 151 ^a
H—Br 366 ^a	C—Br 270	N—Br 240	O—Br 210	S—F 310
H—I 298 ^a	C—I 240	N—I —	O—I 220	S—Cl 250
H—N 390	C—N 300	N—N 240	O—N 200	S—Br 210
H—O 460	C—O 350	N—O 200	O—O 180	S—S 225
H—S 340	C—S 260	N—S —	O—S —	

Multiple covalent bonds^b

C=C 611	C≡C 835	C=O 732	O=O 498 ^a	N≡N 945 ^a
---------	---------	---------	----------------------	----------------------

Ví dụ : Tính hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn ΔH^0_{298} của phản ứng sau ở 298K :

$$\begin{aligned}
 \Delta H^0_{298} &= \sum E(\text{liên kết đứt}) - \sum E(\text{liên kết tạo thành}) \\
 &= \sum E(\text{H-O} + \text{C=C}) - \sum E(\text{H-C} + \text{C-O} + \text{C-C}) \\
 &= (460 + 835) - (410 + 350 + 350) = \mathbf{-185 \text{ kJ/mol} < 0}
 \end{aligned}$$

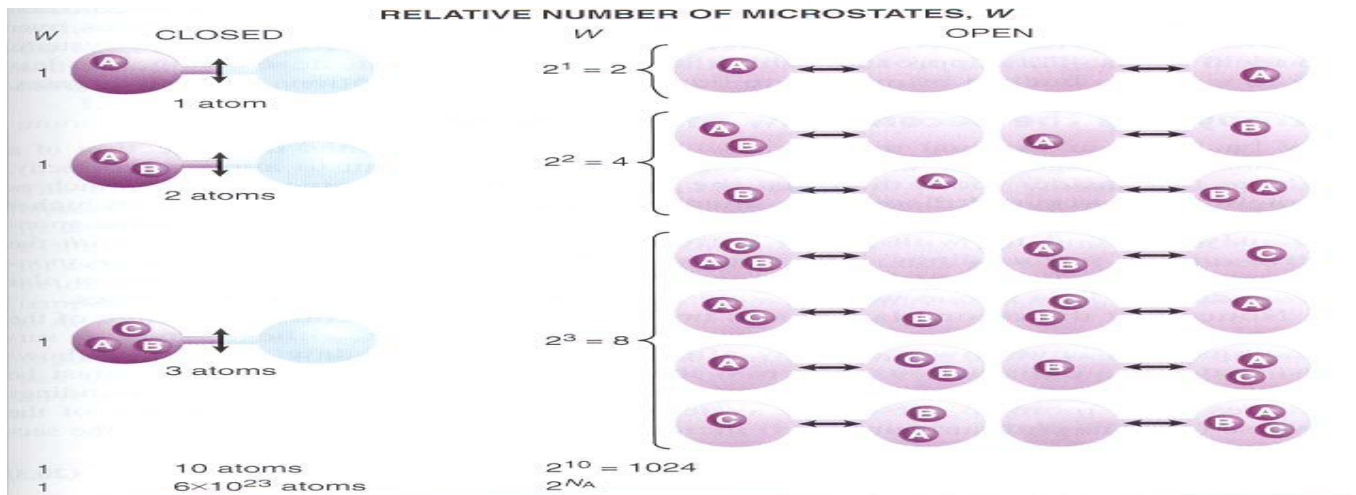
cuu duong than cong. com

CHƯƠNG V: THỂ ĐĂNG ÁP & CHIỀU CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

I. Xác suất nhiệt động (W) - Xác suất nhiệt động học của một hệ là số cách sắp xếp của các phân tử trong hệ. ($W \gg 1$)

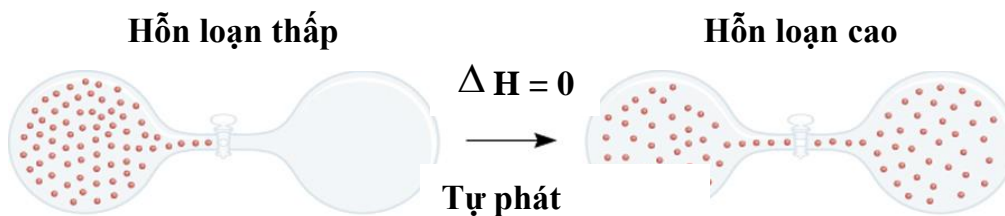
Hệ có mức độ hỗn loạn càng lớn, tức là xác suất nhiệt động của hệ càng tăng.

Ví dụ: Tính xác suất nhiệt động của các hệ sau

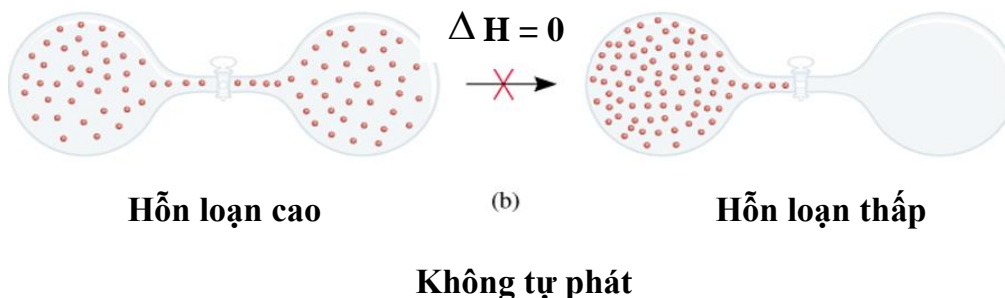


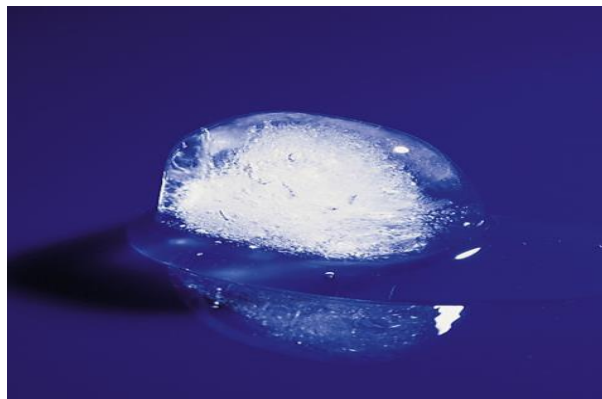
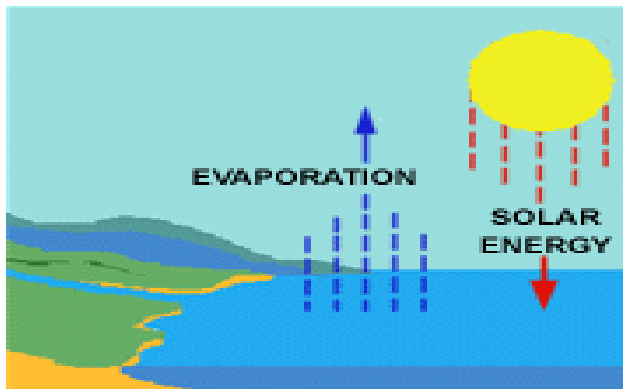
II. Khái niệm về Entropi:

Ở nhiệt độ thấp nhiều quá trình tự diễn ra khi $\Delta H < 0$. Tuy nhiên, trong thực tế có một số quá trình có $\Delta H \geq 0$ nhưng vẫn tự diễn ra.. Ví dụ như các quá trình sau:

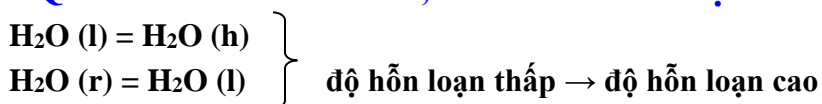


QUÁ TRÌNH KHUẾCH TÁN KHÍ DIỄN RA TRONG HỆ CÔ LẬP





QUÁ TRÌNH BAY HƠI, NÓNG CHẢY TỰ DIỄN RA CÓ $\Delta H > 0$



Các trường hợp trên cho thấy chiều hướng diễn ra của quá trình làm tăng độ hỗn loạn. Từ đó cho thấy hiệu ứng nhiệt ΔH chưa thể là đại lượng tiêu chuẩn để tiên đoán chiều và giới hạn quá trình. Để đặc trưng cho mức độ hỗn loạn của hệ người ta dùng một đại lượng gọi là entropi. Ký hiệu entropi :S

1.Định nghĩa Entropi: Entropi (S) là thước đo độ hỗn loạn của hệ.

$$S \sim \text{độ hỗn loạn} \sim W \quad \text{nên } S = f(W)$$

$$\text{Hệ thức Boltzmann : } S = k \ln W = \frac{R}{N_A} \ln W$$

Trong đó: k - hằng số Boltzmann

R - hằng số khí (8,314 J/mol.độ hay 1,987 cal/mol.độ)

N_A - số Avogadro

- ✚ Entropi là hàm trạng thái có giá trị tỉ lệ với lượng chất (thông số dung độ).
- ✚ Entropi tính cho 1 mol chất: $S = R \cdot \ln W$ [cal/mol độ] hay [J/mol.độ]
- ✚ Entropi của một tinh thể hoàn chỉnh của tất cả các đơn chất hay hợp chất đều bằng không ở không độ tuyệt đối (0K).

Đối với các tinh thể hoàn chỉnh ở 0K, mỗi nguyên tử, phân tử hay ion chiếm một vị trí xác định trong mạng tinh thể, có cùng một năng lượng cực tiểu như nhau (trạng thái trật tự nhất) nên hệ chỉ có một cách sắp xếp $W = 1$

$$\rightarrow S_0 = k \ln W = 0$$

➤ Từ đây ta có thể tính được entropi tuyệt đối của các chất ở các nhiệt độ khác nhau.

✚ Ở 0K, biến thiên entropi (ΔS_0) trong các quá trình biến đổi các chất ở dạng tinh thể hoàn chỉnh đều bằng không.

Ví dụ : ở 0K, phản ứng : $C(\text{gr}) + O_2(\text{r}) = CO_2(\text{r}) \quad \Delta S_0 = 0$

2. Entropi là tiêu chuẩn xét chiều trong hệ cô lập

✚ Trong hệ cô lập những quá trình bất thuận nghịch tự xảy ra là những quá trình có kèm theo sự tăng entropi và tăng cho đến khi đạt giá trị cực đại thì hệ sẽ ở trạng thái cân bằng.

➤ **Sự biến thiên entropi trong hệ cô lập :** $\Delta S \geq 0$

✚ Nếu hệ không cô lập ta có thể cô lập hệ bằng cách ghép môi trường vào hệ :

$$\Delta S_{\text{cô lập}} = \Delta S_{\text{hệ}} + \Delta S_{\text{môi trường}}$$

Vì môi trường ngoài gồm một không gian lớn nên sự trao đổi nhiệt giữa hệ và môi trường ngoài không ảnh hưởng đến trạng thái cân bằng của môi trường ngoài nên quá trình biến đổi của môi trường ngoài luôn coi là quá trình thuận nghịch.

Đối với quá trình đẳng nhiệt đẳng áp, biến thiên entropi của môi trường ngoài được tính như sau:

$$Q_{\text{mtr}} = -Q_{\text{hệ}} \quad \text{nên} \quad \Delta S_{\text{môi trường}} = Q_{\text{mtr}}/T = -Q_{\text{hệ}}/T$$

3. Entropi tiêu chuẩn S^0_{298}

Để tiện so sánh và tính toán, entropi các chất thường được xác định ở trạng thái chuẩn, nhiệt độ 25°C.

✓ *Entropi tiêu chuẩn:*

- Lượng chất: 1 mol
 - Nhiệt độ: 25°C
 - Áp suất: 1atm
- } Ký hiệu S^0_{298}

✓ Đơn vị đo: J/mol.K hay cal/molK

✓ Entropi tiêu chuẩn các chất có giá trị được tra bảng ở sách hóa đại cương

4. Tính chất entropi :

✚ Hệ càng phức tạp, phân tử càng phức tạp thì entropi có giá trị càng lớn.

Ví dụ - $S^0_{298} O(\text{k}) < S^0_{298} O_2(\text{k}) < S^0_{298} O_3(\text{k})$

- ✚ Đối với cùng một chất, cùng nhiệt độ, entropi của chất đó ở trạng thái rắn, lỏng, khí có giá trị tăng dần.

Ví dụ : $S_{298}^0 \text{ H}_2\text{O (r)} < S_{298}^0 \text{ H}_2\text{O (l)} < S_{298}^0 \text{ H}_2\text{O (k)}$

- ✚ Nhiệt độ tăng làm entropi tăng, ngược lại áp suất tăng làm giảm entropi.

Ví dụ : $S_{298}^0 \text{ H}_2\text{O (l)} < S_{350}^0 \text{ H}_2\text{O (l)}$

$S_{400} \text{ H}_2\text{O (k) ở 4 atm} < S_{400} \text{ H}_2\text{O (k) ở 2atM.}$

4. Tính ΔS_{298}^0 trong các quá trình hóa học :



$$\Delta S_{298}^0 = (cS_{298}^0(C) + dS_{298}^0(D)) - (aS_{298}^0(A) + bS_{298}^0(B))$$

Ví dụ: Tính ΔS_{298}^0 của phản ứng :

$$\begin{array}{ccccccc} & \text{C}_{(\text{gr})} & + & \text{CO}_{2(\text{k})} & = & 2\text{CO}_{(\text{k})} & \\ S_{298}^0 \text{ (J/mol.K)} & 5.74 & & 213.68 & & 197.54 & \end{array}$$

Phản ứng có $\Delta n = 1 > 0$ nên làm tăng thể tích $\Delta V > 0 \rightarrow$ entropi tăng $\Delta S_{\text{pr}} > 0$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= 2 \times S_{298}^0(\text{CO}) - [S_{298}^0(\text{C}) + S_{298}^0(\text{CO}_2)] \\ &= 2 \times 197.54 - [5.74 + 213.68] \\ &= 175.66 \text{ J / K} > 0 \end{aligned}$$

- ✚ **Nhận xét:** Khi nhiệt độ tăng, ΔS của phản ứng tăng không đáng kể . Do đó, nếu khoảng nhiệt độ thay đổi không quá lớn, một cách gần đúng, có thể coi ΔS của phản ứng không phụ thuộc vào nhiệt độ.

III Thế đẳng áp – đẳng nhiệt và chiều diễn ra của phản ứng hóa học.

1. Tác động của các yếu tố entanpi và entropi lên chiều hướng diễn ra của các quá trình hóa học

- Trong quá trình đẳng áp đẳng nhiệt, ta thấy rằng có hai yếu tố tác động lên chiều hướng diễn ra các quá trình hóa học. Đó là yếu tố entanpi và entropi.
- Trong điều kiện bình thường (nhiệt độ thấp) , các quá trình có khả năng tự diễn ra khi $\Delta H < 0$, nghĩa là khi năng lượng của hệ giảm, hệ chuyển từ trạng thái có năng lượng cao hơn sang trạng thái có năng lượng thấp hơn., do đó trở thành bền vững hơn – hệ chuyển sang trạng thái trật tự hơn.
- Trong hệ cô lập, quá trình tự diễn ra $\Delta S > 0$, nghĩa là hệ chuyển từ trạng thái hỗn loạn thấp hơn sang trạng thái có độ hỗn loạn cao hơn, có độ tự do cao hơn – hệ chuyển sang trạng thái kém trật tự hơn.

- Có thể nhận xét rằng hai yếu tố này tác động đồng thời lên hệ, nhưng theo hai chiều ngược nhau. Vì vậy cần kết hợp hiệu ứng năng lượng và hiệu ứng entropi thông qua một hàm trạng thái mới để xác định chiều diễn biến của các quá trình tự phát ở điều kiện đẳng nhiệt đẳng áp. **Hàm trạng thái này ta đặt tên là thế đẳng áp, đẳng nhiệt G** (còn gọi tắt là thế đẳng áp, entanpi tự do, năng lượng tự do Gibbs). Ký hiệu: **G (H,S)**

2. Thế đẳng áp – đẳng nhiệt và chiều diễn biến của quá trình tự phát.

Để có thể dùng tiêu chuẩn entropi xét chiều diễn biến của quá trình, ta gộp hệ phản ứng và môi trường thành hệ cô lập:

MÔI TRƯỜNG

$Q_{mtr} = - Q_{hệ}$

$$\Delta S_{mtr} = \frac{Q_{mtr}}{T} = \frac{-Q_{he}}{T} = \frac{-\Delta H_{pu} - A'}{T}$$

HỆ PU' (đẳng áp – đẳng nhiệt)

$\Delta H_{pu} ; \Delta S_{pu} ; A' \geq 0$ (hệ sinh công)

$Q_{hệ} = \Delta U_{pu} + P \cdot \Delta V + A' = \Delta H_{pu} + A'$

$$\Delta S_{cô\ lập} = \Delta S_{pu'} + \Delta S_{mtr} \geq 0$$

$$T \cdot \Delta S_{pu'} - \Delta H_{pu'} - A' \geq 0$$

$$\Delta H_{pu'} - T \cdot \Delta S_{pu'} \leq -A'$$

$$\text{Đặt } G = H - T \cdot S$$

$$\Delta G_{pu'} \leq -A'$$

$$\text{Vì } A' \geq 0 \text{ nên } \Delta G_{pu'} \leq 0$$

HỆ CÔ LẬP = HỆ PU' + MÔI TRƯỜNG

Trong quá trình đẳng nhiệt đẳng áp chiều diễn biến của quá trình tự phát là chiều diễn biến mà thế đẳng áp của hệ giảm và đến khi đạt trạng thái cân bằng thế đẳng áp của hệ đạt giá trị cực tiểu.

ĐIỀU KIỆN TỰ PHÁT CHO QUÁ TRÌNH ĐẲNG NHIỆT ĐẲNG ÁP

$$\Delta G$$

$$\Delta G < 0$$

$$\Delta G > 0$$

$$\Delta G = 0$$

Quá trình diễn biến

Tự phát

Không tự phát, quá trình ngược lại là tự phát

Hệ ở trạng thái cân bằng

 **Phương trình cơ bản của nhiệt động hóa học :** $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Ở điều kiện chuẩn, nhiệt độ T phương trình có dạng là : $\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T \Delta S^0_T$

3. Ý nghĩa của ΔG

✚ Trong các quá trình hóa học công hữu ích là tất cả dạng công hệ thực hiện được .
Ví dụ như công điện trong pin điện hóa học; công chống lại từ trường ; công của các phản ứng quang hóatrừ công dẫn nở.

✚ Một quá trình sinh công có ích ($A' > 0$) là quá trình tự xảy ra .

✚ Nếu quá trình là thuận nghịch thì công hữu ích cực đại mà hệ sinh bằng độ giảm của thế đẳng áp.

$$A'_{\max} = -\Delta G$$

Ý nghĩa : Nếu quá trình xảy ra trong hệ là thuận nghịch thì công hữu ích cực đại mà hệ sinh bằng độ giảm thế đẳng áp.

4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến chiều diễn ra của quá trình hóa học

Ở điều kiện đẳng áp, đẳng nhiệt một phản ứng có khả năng tự xảy ra (trên phương diện nhiệt động học) khi biến thiên thế đẳng áp của phản ứng thỏa mãn điều kiện :

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

✚ Ở nhiệt độ thấp, do $|\Delta H| \gg |T \cdot \Delta S|$ nên dấu ΔG phụ thuộc vào dấu ΔH

➤ Như vậy trường hợp này yếu tố entanpi sẽ quyết định chiều diễn ra của quá trình.

✚ Ở nhiệt độ cao, do $|\Delta H| \ll |T \cdot \Delta S|$ nên dấu ΔG phụ thuộc vào dấu ΔS

➤ Như vậy trường hợp này yếu tố entropi sẽ quyết định chiều diễn ra của quá trình.

STT	Dấu			Kết luận
	ΔH	ΔS	ΔG	
1	-	+	$\Delta G < 0$	Tự phát ở mọi T
2	+	-	$\Delta G > 0$	Không tự phát ở mọi T
3	-	-	T thấp $\Delta G < 0$ T cao $\Delta G > 0$	Tự phát Không tự phát
4	+	+	T thấp $\Delta G > 0$ T cao $\Delta G < 0$	Không tự phát Tự phát

5. Thế đẳng áp tiêu chuẩn ΔG^0_T

- Các chất ở trạng thái chuẩn :nếu là chất khí phải là khí lý tưởng $P_k=1\text{atm}$; nếu là dung dịch thì $C=1\text{mol/l}$; nếu là chất rắn và lỏng phải ở dạng đa hình bền ở nhiệt độ khảo sát.
- Nhiệt độ T tùy ý , ký hiệu : ΔG^0_T
- Nếu chọn ở $T = 298\text{K}$, ký hiệu : ΔG^0_{298}

- Đơn vị đo : kJ hay kcal

6. Thế đẳng áp tạo thành tiêu chuẩn $\Delta G^0_{298 \text{ tt}}$:

- Thế đẳng áp tạo thành tiêu chuẩn của một chất (tinh khiết) là độ biến thiên thế đẳng áp của phản ứng tạo thành 1 mol chất đó từ các đơn chất ứng với trạng thái tự do bền ở áp suất 1 atm và nhiệt độ 25°C . (tra bảng ở sách hóa đại cương)
- Ký hiệu : $\Delta G^0_{298 \text{ tt}}$
- Đơn vị đo: kJ /mol hay kcal/mol
- Thế đẳng áp tạo thành tiêu chuẩn của các đơn chất bền ở điều kiện chuẩn được qui ước bằng không.

Ví dụ : $\text{Cl}_2(\text{g})$; $\text{Br}_2(\text{l})$; $\text{I}_2(\text{s})$; $\text{C}(\text{gr})$; $\text{O}_2(\text{g})$; $\text{N}_2(\text{g})$; $\text{H}_2(\text{g})$... đều có $\Delta G^0_{298 \text{ tt}} = 0$

7. Xác định độ biến thiên thế đẳng áp tiêu chuẩn (ΔG^0_{298}) của các quá trình hóa học

a) Theo định luật Hess:

Phản ứng hóa học : $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$

$$\Delta G^0_{298(\text{pur})} = [c.(\Delta G^0_{298\text{tt}})_\text{C} + d.(\Delta G^0_{298\text{tt}})_\text{D}] - [a.(\Delta G^0_{298\text{tt}})_\text{A} + b.(\Delta G^0_{298\text{tt}})_\text{B}]$$

b) Theo phương trình cơ bản của nhiệt động học:

Ở nhiệt độ 298K $\Delta G^0_{298(\text{pur})} = \Delta H^0_{298(\text{pur})} - 298.\Delta S^0_{298(\text{pur})}$

Ở nhiệt độ T $\Delta G^0_{T(\text{pur})} = \Delta H^0_{T(\text{pur})} - T.\Delta S^0_{T(\text{pur})} \approx \Delta H^0_{298(\text{pur})} - T.\Delta S^0_{298(\text{pur})}$

c) Theo hằng số cân bằng:

Ở nhiệt độ 298K $\Delta G^0_{298(\text{pur})} = -RT\ln K_{\text{cb}}(T) = -R.298.\ln K_{298}$

Ở nhiệt độ T $\Delta G^0_{T(\text{pur})} = -RT\ln K_{\text{cb}}(T)$

Nếu ΔG^0 [J] thì $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$

Nếu ΔG^0 [cal] thì $R = 1,987 \text{ cal/mol.K}$

d) Theo sức điện động của nguyên tố Ganvanic:

$$\Delta G^0_{298(\text{pur})} = -nE^0F$$

Trong đó:

- n - là số electron trao đổi của phản ứng oxy hóa khử thực hiện trong pin điện.
- E^0 [V] – sức điện động tiêu chuẩn của nguyên tố Ganvanic
- F : số Faraday

Nếu ΔG^0 [J] thì $F = 96500$ [Culong.mol⁻¹] = 96500 [Jun/von.mol]

Nếu ΔG^0 [cal] thì $F = 23061$ [cal/von.mol]

e) Theo chu trình nhiệt động:

Ví dụ: tính ΔG^0_1 của phản ứng $A \rightarrow B$

Cho biết : $A \rightarrow C \quad \Delta G^0_2$

$C \rightarrow B \quad \Delta G^0_3$

Cộng hai pư ta có: $A \rightarrow B \quad \Delta G^0_1 = \Delta G^0_2 + \Delta G^0_3$

8. Dự đoán chiều hướng diễn ra của quá trình ở điều kiện chuẩn và trong thực tế trên phương diện nhiệt động học.

a) Dự đoán chiều hướng diễn ra của quá trình ở điều kiện chuẩn , nhiệt độ 298K phải dựa vào giá trị $\Delta G^0_{298(pư)}$

- ✚ Nếu $\Delta G^0_{298(pư)} < 0$ Ở điều kiện chuẩn, phản ứng tự phát theo chiều thuận.
- ✚ Nếu $\Delta G^0_{298(pư)} > 0$ Ở điều kiện chuẩn, phản ứng không tự phát theo chiều thuận nhưng tự phát theo chiều nghịch.
- ✚ Nếu $\Delta G^0_{298(pư)} = 0$ Ở điều kiện chuẩn , phản ứng đạt trạng thái cân bằng .

b) Dự đoán chiều hướng diễn ra của quá trình ở điều kiện thực tế bất kỳ.

Cần phải xác định đại lượng $\Delta G_{pư}$ của phản ứng đúng điều kiện : áp suất , nhiệt độ, nồng độ... của quá trình trong thực tế

- ✚ Nếu $\Delta G_{pư} < 0$. Ở điều kiện thực tế, phản ứng tự phát theo chiều thuận.
 - ✚ $\Delta G_{pư} > 0$. Ở điều kiện thực tế, phản ứng không tự phát theo chiều thuận nhưng tự phát theo chiều nghịch.
 - ✚ $\Delta G_{pư} = 0$. Ở điều kiện thực tế , phản ứng đạt trạng thái cân bằng .
- Ở chương Cân bằng hóa học ta có thể xác định được $\Delta G_{pư}$ ở điều kiện bất kỳ.

c) Dựa vào $\Delta G^0_{298(pư)}$ có thể dự đoán tương đối chiều diễn ra của quá trình ở điều kiện thực tế (nhiệt độ 298K , áp suất , nồng độ các chất trong pư thay đổi tùy ý)

- ✚ Nếu $\Delta G^0_{298(pư)} < -40\text{kJ}$. Ở 298K, phản ứng tự phát theo chiều thuận
- ✚ Nếu $\Delta G^0_{298(pư)} > + 40\text{kJ}$. Ở 298 K, phản ứng không thể tự phát theo chiều thuận mà tự phát theo chiều nghịch .

🚦 Nếu $-40\text{kJ} < \Delta G_{298(\text{pu})}^0 < +40\text{kJ}$. Ở 298 K, phản ứng diễn ra thuận nghịch.

Ví dụ: Tính ΔG_{298}^0 và ΔG_{1500}^0 của phản ứng và cho nhận xét chiều hướng pư :

	$\text{CaCO}_{3(\text{r})}$	=	$\text{CaO}_{(\text{r})}$ +	$\text{CO}_{2(\text{k})}$
$\Delta H_{298\text{tt}}^0 (\text{kJ/mol})$	-1205.93		-634.94	-392.92
$S_{298}^0 (\text{J/mol.K})$	92.63		39.71	213.31
$\Delta G_{298\text{tt}}^0 (\text{kJ/mol})$	-1129		-604	-394.38

Giải

a) Tính theo $\Delta G_{298\text{tt}}^0$

$$\begin{aligned}\Delta G_{298\text{pu}}^0 &= [\Delta G_{298\text{tt}}^0 (\text{CaO}) + \Delta G_{298\text{tt}}^0 (\text{CO}_2)] - \Delta G_{298\text{tt}}^0 (\text{CaCO}_3) \\ &= [-604 + (-394.38)] - (-1129) = 130.62\text{kJ} > 0\end{aligned}$$

b) Tính theo phương trình nhiệt động :

$$\begin{aligned}\Delta H_{298\text{pu}}^0 &= [\Delta H_{298\text{tt}}^0 (\text{CaO}) + \Delta H_{298\text{tt}}^0 (\text{CO}_2)] - \Delta H_{298\text{tt}}^0 (\text{CaCO}_3) \\ &= [-634.94 + (-392.92)] - (-1205.93) \\ &= 178.07\text{kJ} = 178070\text{J} > 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{298\text{pu}}^0 &= [S_{298}^0 (\text{CaO}) + S_{298}^0 (\text{CO}_2)] - S_{298}^0 (\text{CaCO}_3) \\ &= [39.71 + 213.31] - 92.63 \\ &= 160.39\text{J/K} > 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{298\text{pu}}^0 &= \Delta H_{298\text{pu}}^0 - 298\Delta S_{298\text{pu}}^0 \\ &= 178070 - 298 \times 160.39 \\ &= 130273.78\text{J} = 130.27\text{kJ} > +40\text{kJ}\end{aligned}$$

➤ Ở 298K, phản ứng không thể xảy ra theo chiều thuận ở bất kỳ điều kiện nào.

$$\Delta G_{1500\text{pu}}^0 = \Delta H_{1500\text{pu}}^0 - 1500.\Delta S_{1500\text{pu}}^0 \approx \Delta H_{298\text{pu}}^0 - 1500.\Delta S_{298\text{pu}}^0 = -62,52\text{kJ} < -40\text{kJ}$$

➤ Ở 1500K, trên phương diện nhiệt động học phản ứng có khả năng tự phát theo chiều thuận không những ở điều kiện chuẩn mà còn ở điều kiện bất kỳ.
(nồng độ , áp suất của các chất trong pư thay đổi tùy ý)

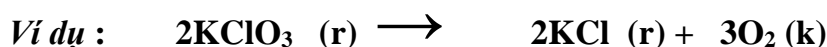
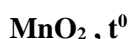
CHƯƠNG VI : CÂN BẰNG HÓA HỌC & MỨC ĐỘ DIỄN RA CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

I. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VỀ PHẢN ỨNG HÓA HỌC.

1. Khái niệm về phản ứng một chiều và phản ứng thuận nghịch.

- a. **Phản ứng một chiều – (phản ứng hoàn toàn)** là phản ứng trong đó có ít nhất một chất phản ứng (chất đầu) phản ứng cho đến hết.

➤ Khi viết phương trình phản ứng ta dùng dấu \rightarrow hay dấu $=$



- b. **Phản ứng thuận nghịch – (phản ứng không hoàn toàn)** là phản ứng mà ở cùng điều kiện như nhau phản ứng xảy ra đồng thời theo hai chiều ngược nhau, trong đó không một chất đầu nào mất hẳn khi phản ứng dừng lại.

➤ Khi viết phương trình phản ứng ta dùng dấu \rightleftharpoons



Trong đó :

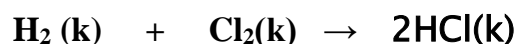
Phản ứng thuận – là phản ứng theo chiều mũi tên từ trái sang phải.

Phản ứng nghịch – là phản ứng theo chiều mũi tên từ phải sang trái.

- Nếu một chiều nào đó của phản ứng thuận nghịch rất yếu (xem như không đáng kể) thì phản ứng trở thành phản ứng một chiều.



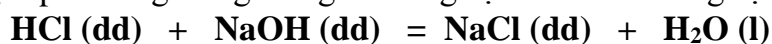
Khi thực hiện phản ứng ở 1000^0C độ phân huỷ của HCl là 0,014% nên phản ứng xem như là phản ứng một chiều.



2. Phản ứng đồng thể, dị thể, đồng pha, dị pha.

- a. **Phản ứng đồng thể** - là phản ứng chỉ diễn ra trong thể tích một pha. Khi hệ hóa học được chứa trong một bình kín không quá lớn thì phản ứng đồng thể xảy ra đồng thời khắp nơi như nhau trong toàn thể tích của pha.

Ví dụ - phản ứng trung hòa giữa dung dịch HCl với dung dịch NaOH.




- b. **Phản ứng dị thể** - là phản ứng chỉ diễn ra trên bề mặt phân chia pha, không diễn ra trong thể tích một pha nào.


Ví dụ - Phản ứng oxy hóa khí SO₂ bởi khí O₂ thành khí SO₃ diễn ra trên bề mặt xúc tác platin là phản ứng dị thể .

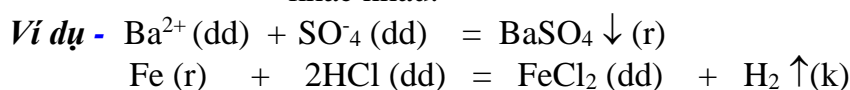
NHẬN XÉT -

- Phản ứng đồng thể là phản ứng diễn ra trong thể tích tức trong không gian ba chiều. Còn phản ứng dị thể là phản ứng trên bề mặt tức trong không gian hai chiều.
- Phản ứng đồng thể chỉ có thể diễn ra trong pha khí (hơi) hoặc trong pha lỏng .


3. Phản ứng đồng pha , phản ứng dị pha .

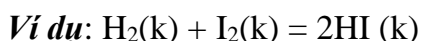
 **Phản ứng đồng pha** – là phản ứng trong hệ hóa học chỉ làm thành một pha từ đầu đến cuối.


 **Phản ứng dị pha** – là phản ứng trong đó hệ hóa học làm thành hai hay nhiều pha khác nhau.

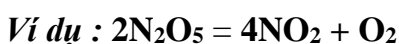


4. Phản ứng đơn giản và phản ứng phức tạp.

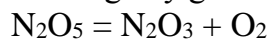
 **Phản ứng đơn giản** - pư diễn ra qua 1 giai đoạn (1 tác dụng cơ bản) , tức là đi từ đầu đến cuối không có sự hình thành các chất trung gian.



 **Phản ứng phức tạp** – pư diễn ra qua nhiều giai đoạn (nhiều tác dụng cơ bản) Các giai đoạn này có thể nối tiếp hoặc song song hay thuận nghịch...

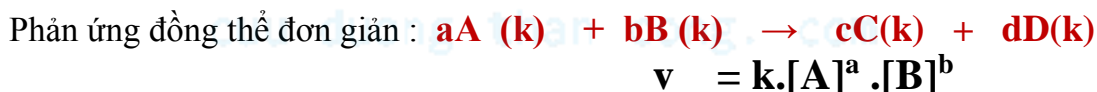


Phản ứng này gồm hai giai đoạn nối tiếp nhau :



II. ĐỊNH LUẬT TÁC DỤNG KHỐI LƯỢNG (M.Guldberg và P.Waage, 1867)

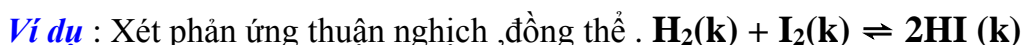
“Đối với các phản ứng đồng thể đơn giản, ở nhiệt độ không đổi , tốc độ phản ứng tỉ lệ với tích nồng độ của các chất phản ứng với các số mũ bằng các hệ số tỉ lượng của chúng trong phương trình phản ứng “



Trong đó : v – tốc độ phản ứng.

k - hằng số tốc độ phản ứng . k phụ thuộc vào các yếu tố sau đây:

- Bản chất phản ứng
- Nhiệt độ .
 Khi nhiệt độ không đổi thì k là hằng số . Khi nhiệt độ tăng thì k tăng .
- Xúc tác .
 Khi dùng xúc tác thì k tăng nhanh



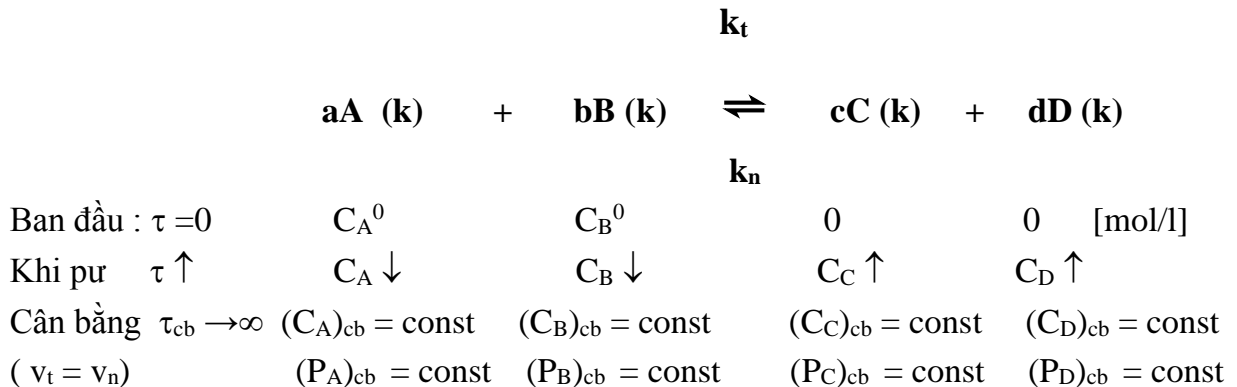
Pư thuận và nghịch đều là phản ứng đơn giản có hằng số tốc độ phản ứng là k_t và k_n .

Tốc độ pư thuận là : $v_t = k_t.[H_2].[I_2]$; Tốc độ pư nghịch là : $v_n = k_n.[HI]^2$

III. CÂN BẰNG HÓA HỌC

1. Trạng thái cân bằng hóa học :

Xét phản ứng thuận nghịch, đồng thể, đơn giản (cả hai chiều) của hệ khí lý tưởng :

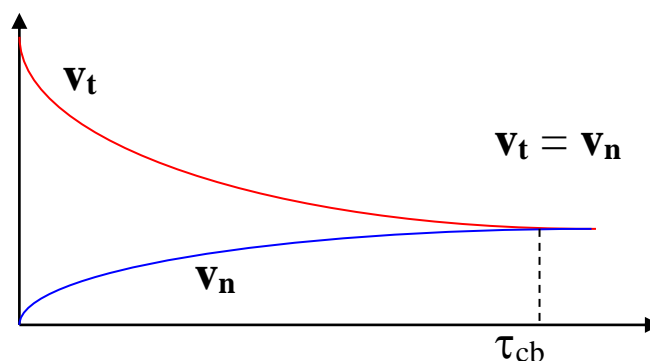


Theo định luật tác dụng khối lượng ta có:

Tốc độ phản ứng thuận là : $v_t = k_t \cdot C_A^a \cdot C_B^b$

Tốc độ phản ứng nghịch là : $v_n = k_n \cdot C_C^c \cdot C_D^d$

Do nồng độ các chất trong quá trình phản ứng thay đổi nên tốc độ phản ứng biến đổi theo thời gian như sau:



- ✚ Khi phản ứng : do nồng độ A và B giảm dần nên tốc độ phản ứng thuận v_t giảm; nồng độ C và D tăng dần nên tốc độ phản ứng nghịch v_n tăng dần .
- ✚ Khi $v_t = v_n$, hệ ở trạng thái cân bằng , lúc đó trong một đơn vị thời gian và một đơn vị thể tích có bao nhiêu phân tử C và D được tạo thành thì cũng có bấy nhiêu phân tử C và D bị phân ly , tương tự với A và B cũng vậy. Cho nên nồng độ cũng như áp suất riêng phần của các chất khí trong phản ứng là hằng số .
- ✚ **TRẠNG THÁI CÂN BẰNG HÓA HỌC** -là trạng thái của hệ phản ứng hóa học khi có tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch và nồng độ các chất phản

ứng cũng như sản phẩm phản ứng không thay đổi ở những điều kiện bên ngoài nhất định.

✚ Trạng thái cân bằng này là trạng thái cân bằng động vì quá trình thuận và nghịch vẫn tiếp tục xảy ra ($V_t = V_n$).

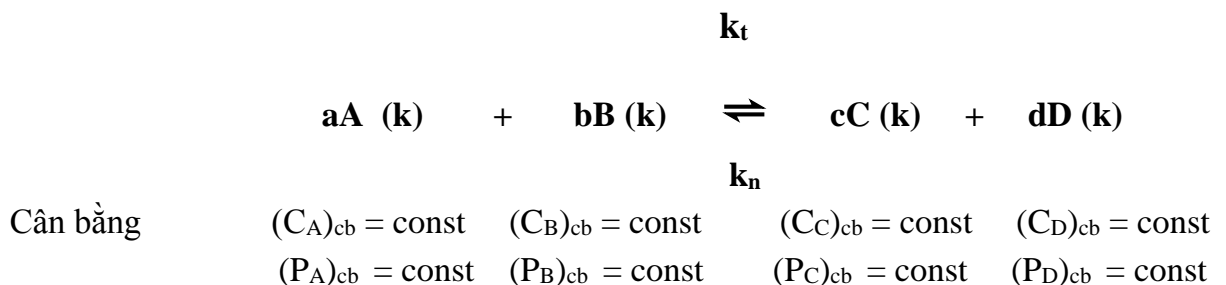
✚ Trên phương diện nhiệt động học thì trạng thái cân bằng hóa học tương ứng với độ biến thiên thế đẳng áp của phản ứng tại điều kiện đang xét (nhiệt độ, nồng độ, áp suất..) bằng không $\Delta G_T = 0$

✚ Dấu hiệu của trạng thái cân bằng hóa học:

- ❖ **Tính bất biến theo thời gian** : khi điều kiện bên ngoài không thay đổi thì trạng thái cân bằng không đổi, nồng độ các chất là hằng số.
- ❖ **Tính linh động** : khi thay đổi điều kiện bên ngoài thì trạng thái cân bằng thay đổi, nhưng khi các điều kiện bên ngoài được tái lập thì trạng thái cân bằng cũng được thiết lập lại.
- ❖ **Tính hai chiều** : ở cùng điều kiện bên ngoài dù đi từ phía nào lại để đạt trạng thái cân bằng thì trạng thái này chỉ là một.

2. Biểu thức hằng số cân bằng trong các trường hợp khác nhau.

a) Cân bằng đồng thể, đơn giản trong pha khí lý tưởng.



Khi trạng thái đạt cân bằng: $V_t = V_n$

$$k_t \cdot (C_A^a)_{cb} (C_B^b)_{cb} = k_n \cdot (C_C^c)_{cb} (C_D^d)_{cb}$$

k_t và k_n phụ thuộc vào nhiệt độ. Nên ở nhiệt độ xác định k_t và k_n là hằng số, ta có:

$$K_C(T) = \frac{k_t}{k_n} = \left(\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_{cb} = \text{const} \left. \vphantom{\frac{k_t}{k_n}} \right\} \begin{array}{l} \text{Biểu thức của định luật} \\ \text{tác dụng khối lượng} \end{array}$$

✚ K_C – hằng số ở nhiệt độ xác định – gọi là hằng số cân bằng

✚ Hằng số cân bằng cũng có thể được xác định theo áp suất riêng phần của các chất khí tại trạng thái cân bằng.

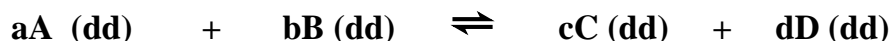
$$K_p(T) = \left(\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)_{cb} = \left(\frac{(C_C RT)^c (C_D RT)^d}{(C_A RT)^a (C_B RT)^b} \right)_{cb} = \left(\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_{cb} (RT)^{(c+d-a-b)}$$

Trong đó : $\Delta n = (c + d - a - b)$; ($R = 0,082 \text{ atm.l/mol.K}$; $P [\text{atm}]$; $C[\text{mol/l}]$; $T [\text{K}]$)

$$K_p(T) = K_c(T)(RT)^{\Delta n} \quad \Delta n = 0 \rightarrow K_P = K_C$$

Chú ý : Nếu phản ứng có nhiều pha khác nhau (khí, lỏng ,rắn) thì Δn chỉ tính cho chất khí .

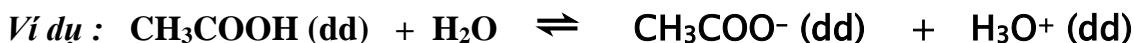
b) Cân bằng đồng thể trong pha lỏng (dd loãng)



Cân bằng $(C_A)_{cb} = \text{const} \quad (C_B)_{cb} = \text{const} \quad (C_C)_{cb} = \text{const} \quad (C_D)_{cb} = \text{const}$

$$K_C(T) = \left(\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_{cb} = \text{const}$$

Chú ý : Nếu phản ứng có sự hiện diện của nước (dung môi) thì trong biểu thức hằng số cân bằng không có mặt của nước.



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

c) Cân bằng trong hệ phản ứng có nhiều pha

Khi thiết lập hằng số cân bằng K, các thành phần sau đây không xuất hiện :

- Chất rắn nguyên chất , lỏng nguyên chất
- Dung môi H_2O

- **Ví dụ :** Xét phản ứng dị thể (xem CaCO_3 và CaO nguyên chất)



Ở nhiệt độ không đổi, do áp suất riêng phần của chất rắn thăng hoa là hằng số nên

$(P_{\text{CaCO}_3})_{cb} = \text{const}$ và $(P_{\text{CaO}})_{cb} = \text{const}$, nên ta có:

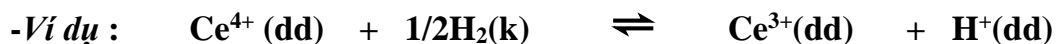
$$K'_p = \left(\frac{P_{\text{CaO}} P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}} \right)_{cb} \rightarrow K_p(T) = K'_p \frac{P_{\text{CaCO}_3}}{P_{\text{CaO}}} = (P_{\text{CO}_2})_{cb}$$

$$K_p = K_c (RT) = (C_{\text{CO}_2})_{cb} (RT) \quad (\Delta n=1) \rightarrow K_c(T) = (C_{\text{CO}_2})_{cb}$$

- **Ví dụ :** Xét cân bằng trong dd chất điện ly khó tan .



$$K(T) = T_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+]_{cb} \cdot [\text{Cl}^-]_{cb} \quad (T_{\text{AgCl}} - \text{tích số tan})$$

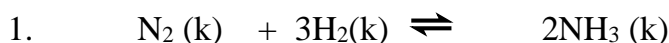


$$K(T) = \left(\frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{H}^+]}{[\text{Ce}^{4+}]P_{\text{H}_2}^{1/2}} \right)_{cb}$$

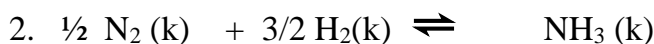
✚ NHẬN XÉT VỀ HẰNG SỐ CÂN BẰNG K_p & K_c

- Hằng số cân bằng là đại lượng không đổi ở nhiệt độ nhất định. Hay nói cách khác hằng số cân bằng hóa học chỉ phụ thuộc vào bản chất phản ứng và nhiệt độ chứ không phụ thuộc vào nồng độ và áp suất riêng phần của các chất tham gia phản ứng tại trạng thái cân bằng hóa học.
- Hằng số cân bằng phụ thuộc vào cách thiết lập các hệ số tỉ lượng trong phương trình phản ứng.

Ví dụ : Phản ứng tổng hợp NH_3 từ H_2 và N_2 thiết lập theo hai cách sau :



$$K_p = \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2}P_{\text{H}_2}^3} \right)_{cb}$$



$$K'_p = \left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2}P_{\text{H}_2}^{3/2}} \right)_{cb}$$

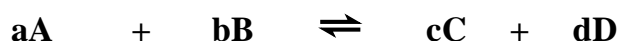
Ta có : $K_p = (K'_p)^2$

- Hằng số cân bằng không có thứ nguyên.
 - Hằng số cân bằng không phụ thuộc vào chất xúc tác.
 - Hằng số cân bằng có giá trị càng lớn thì hiệu suất phản ứng càng cao.
- Nếu $K_{cb} \rightarrow \infty$ thì phản ứng được xem phản ứng hoàn toàn.

IV. HẰNG SỐ CÂN BẰNG VÀ CÁC ĐẠI LƯỢNG NHIỆT ĐỘNG.

1. Quan hệ giữa hằng số cân bằng và độ thay đổi thế đẳng áp của phản ứng trong điều kiện đẳng nhiệt đẳng áp.

PHƯƠNG TRÌNH ĐẲNG NHIỆT VAN'T HOFF

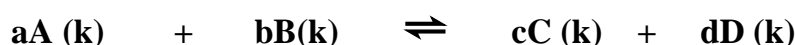


$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right)_\tau = \Delta G_T^0 + RT \ln Q$$

Trong đó :

- ΔG_T^0 – là biến thiên thế đẳng áp của phản ứng (thuận) ở nhiệt độ T ở điều kiện chuẩn (nếu chất trong pư là : khí lý tưởng thì $P_k^0 = 1 \text{ atm}$; dung dịch lỏng thì $C^0 = 1 \text{ mol/l}$; nếu là chất rắn hay lỏng phải bền và nguyên chất).
- ΔG_T - là biến thiên thế đẳng áp của phản ứng (thuận) ở điều kiện thực tế (pư ở nhiệt độ T với nồng độ, áp suất của các chất trong phản ứng ở thời điểm τ đang xét)
- Trong biểu thức Q :tùy thuộc vào trạng thái các chất trong phản ứng mà sự hiện diện của chúng trong phương trình trên sẽ là:
 - Nếu là khí lý tưởng thì biểu diễn theo áp suất riêng phần của khí .
Giả sử A là khí lý tưởng thì $[A]^a = [P_A(\text{atm})/P_A^0(1\text{atm})]^a = [P_A]^a \rightarrow$ không có thứ nguyên .
 - Nếu là dung dịch lỏng , loãng thì biểu diễn theo nồng độ (mol/l).
Giả sử A là dd lỏng, loãng thì $[A]^a = [C_A(\text{mol/l})/C_A^0(1\text{mol/l})]^a = [C_A]^a \rightarrow$ không có thứ nguyên .
 - Nếu A là chất rắn (nguyên chất) hay lỏng (nguyên chất) hay H_2O (dung môi) thì không xuất hiện trong phương trình trên .
 - Q không có thứ nguyên
- Trong biểu thức Q , các chất trong phản ứng được xác định bằng nồng độ hay áp suất tại thời điểm τ đang xét.
- Nếu thời điểm đang xét là tại trạng thái cân bằng hóa học thì ta có : $Q_{cb} = K_{cb}$

a) Phản ứng đồng thể của hệ khí lý tưởng:



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

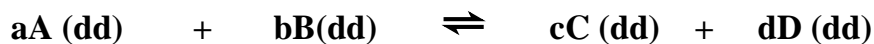
Khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng: $\Delta G_T = 0$

$$\rightarrow \Delta G_T^0 = -RT \ln \left(\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)_{cb} = -RT \ln K_p(T)$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)_\tau = \Delta G_T^0 + RT \ln Q_p = RT \ln \frac{Q_p}{K_p} = RT \ln \frac{Q_c}{K_c}$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p(T) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Nếu } \Delta G_T^0 [\text{cal}] \text{ thì } R = 1,987 \text{ cal/mol.K} \\ \text{Nếu } \Delta G_T^0 [\text{J}] \text{ thì } R = 8,314 \text{ J/mol.K} \\ T[\text{K}] ; \ln = 2,303 \cdot \lg \end{array} \right.$$

Hay $\Delta G_T^0 = -2,303 \cdot RT \lg K_p(T)$

b) Phản ứng đồng thể của dung dịch lỏng, loãng .

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_\tau = \Delta G_T^0 + RT \ln Q_C$$

Khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng: $\Delta G_T = 0$

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \left(\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_{cb} = -RT \ln K_C$$

$$\Delta G = -RT \ln K_C + RT \ln Q_C = RT \ln \frac{Q_C}{K_C}$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_C(T)$$

$$\Delta G_T^0 = -2,303.RT \lg K_C(T)$$

TỔNG QUÁT

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{Q}{K(T)} \quad \Delta G_T^0 = -RT \ln K(T)$$

✚ Nhận xét :

- Biến thiên thế đẳng áp chuẩn của phản ứng (ΔG_T^0) ở nhiệt độ T có quan hệ với hằng số cân bằng K(T) (trong hệ khí lý tưởng là K_p ; trong dd lỏng, loãng là K_c)
- Hằng số cân bằng K(T) phụ thuộc vào bản chất phản ứng và nhiệt độ.
- ΔG_T^0 của phản ứng có giá trị càng âm thì hằng số cân bằng K(T) có giá trị càng lớn tức hiệu suất phản ứng ở nhiệt độ T càng cao.

Ví dụ : Ở 298K, nếu phản ứng có $\Delta G_{298}^0 < -40\text{kJ}$ thì $K_{cb} > 10^7$ tức phản ứng xem như diễn ra hoàn toàn ở 298K (phản ứng trở thành 1 chiều).

✚ Xét chiều phản ứng theo Q và K :

- ❖ Nếu $Q < K \rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow$ phản ứng xảy ra theo chiều thuận
- ❖ Nếu $Q > K \rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow$ phản ứng xảy ra theo chiều nghịch
- ❖ Nếu $Q = K \rightarrow \Delta G = 0 \rightarrow$ hệ đạt trạng thái cân bằng

Ví dụ: Tính hằng số cân bằng K_p của phản ứng ở 298K :



ở 298°K khi biết $\Delta H_{298\text{pu}}^0 = -58,040\text{kJ}$ và $\Delta S_{298\text{pu}}^0 = -176,6\text{J/K}$

Giải: $\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = -58040 + 298 \times 176,6 = -5412,3\text{J}$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{5412,3}{8,314 \times 298} = 2,185 \rightarrow K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} = 8,9$$

2. Quan hệ giữa hằng số cân bằng với nhiệt độ và nhiệt phản ứng

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G^o(T) = \Delta H^o - T\Delta S^o \\ \Delta G^o(T) = -RT \ln K_T \end{array} \right\} \begin{array}{l} (\text{Xem } \Delta H^0 \text{ và } \Delta S^0 \text{ không thay đổi theo } T) \\ \ln K_T = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \end{array}$$

$$\ln K_{T_1} = -\frac{\Delta H^0}{RT_1} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\ln K_{T_2} = -\frac{\Delta H^0}{RT_2} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \left\{ \begin{array}{l} \text{Nếu } \Delta H^0 [\text{cal}] \text{ thì } R = 1,987 \text{ cal/mol.K} \\ \text{Nếu } \Delta H^0 [\text{J}] \text{ thì } R = 8,314 \text{ J/mol.K} \end{array} \right.$$

$$\text{Hay } \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H^0}{R \cdot 2,303} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \left\{ \begin{array}{l} T_1 [\text{K}], T_2 [\text{K}]; \ln = 2,303 \lg \end{array} \right.$$

NHẬN XÉT :

✚ **Phản ứng thu nhiệt $\Delta H^0 > 0$:** khi nhiệt độ tăng thì K tăng ($T_2 > T_1 \rightarrow K_{T_2} > K_{T_1}$)
khi nhiệt độ giảm thì K giảm ($T_2 < T_1 \rightarrow K_{T_2} < K_{T_1}$)

✚ **Phản ứng tỏa nhiệt $\Delta H^0 < 0$:** khi nhiệt độ tăng thì K giảm ($T_2 > T_1 \rightarrow K_{T_2} < K_{T_1}$)
khi nhiệt độ giảm thì K tăng ($T_2 < T_1 \rightarrow K_{T_2} > K_{T_1}$)

Ví dụ: $\text{NO (k)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{k}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{k})$ Tính K_p ở 325°C?

Biết: $\Delta H^0 = -56,484 \text{ kJ}$ và $K_p = 1,3 \cdot 10^6$ ở 25°C

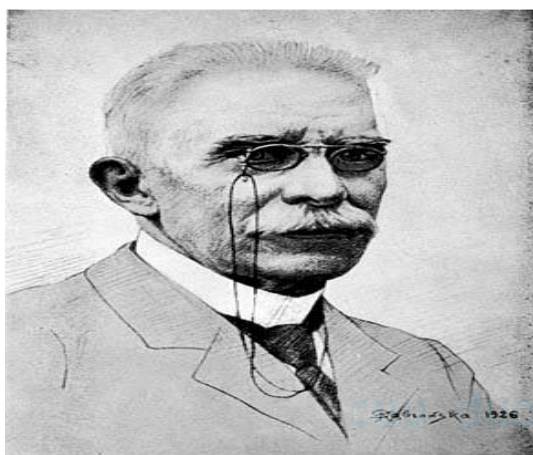
$$\ln \frac{K_{598}}{K_{298}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_{298}} - \frac{1}{T_{598}} \right)$$

$$\ln \frac{K_{598}}{1,3 \cdot 10^6} = -\frac{56484}{8,314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{598} \right) = -11,437$$

$$\ln K_{325} = 2,64$$

$$K_{325} = 14,02$$

V. NGUYÊN LÝ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG LE CHATELIER (1850 – 1936)



Phát biểu : Một hệ đang ở trạng thái cân bằng nếu ta thay đổi một trong các thông số trạng thái của hệ (nồng độ, nhiệt độ, áp suất) thì cân bằng sẽ dịch chuyển theo chiều có tác dụng chống lại sự thay đổi đó.

Henri Le Chatelier (1850-1936)

Chú ý : Nếu phản ứng có $\Delta n = 0$ thì áp suất chung không ảnh hưởng đến trạng thái cân bằng.

CHƯƠNG VII. ĐỘNG HÓA HỌC

I. CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN

1. Khái niệm về động hóa học.

- *Nhiệt động hóa học* cung cấp cho chúng ta những cơ sở để xem xét những quá trình hóa học có thể xảy ra hay không, xảy ra theo chiều nào, đến giới hạn nào và điều kiện cân bằng của nó... Nhiệt động hóa học chỉ khảo sát quá trình ở trạng thái đầu và trạng thái cuối chứ không quan tâm tới đường đi của quá trình.
- *Động hóa học* khảo sát phản ứng hóa học diễn ra như thế nào (nhanh hay chậm và qua những giai đoạn trung gian nào) để đạt trạng thái cân bằng, tức là nghiên cứu tốc độ và cơ chế của quá trình hóa học.

2. Một số khái niệm về phản ứng hóa học.

- a. Hệ số tỷ lượng của phản ứng hóa học:** là những con số chỉ số nguyên tử, phân tử và ion của các chất tham gia tương tác được ghi trong phương trình phản ứng đã cân bằng.

Ví dụ: trong phản ứng $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$

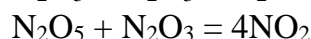
Hệ số tỷ lượng của N_2 , H_2 và NH_3 tương ứng là 1, 3, 2.

b. Phản ứng đơn giản và phản ứng phức tạp.

- *Phản ứng đơn giản*: là phản ứng chỉ xảy ra qua một giai đoạn
- *Phản ứng phức tạp*: là phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn.

Ví dụ: phản ứng $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

Là phản ứng phức tạp vì nó gồm hai giai đoạn nối tiếp sau:



Mỗi giai đoạn của phản ứng phức tạp được gọi là một *tác dụng đơn giản*. Tập hợp các tác dụng đơn giản xảy ra trong một phản ứng phức tạp được gọi là cơ chế của phản ứng.

c. Phân tử số và bậc phản ứng.

- *Phân tử số*: là số phân tử tham gia vào một tác dụng đơn giản. Người ta phân biệt phản ứng *đơn phân tử*, *lưỡng phân tử*, *tam phân tử* ...
- *Bậc phản ứng*: bằng tổng số mũ của nồng độ các chất phản ứng ghi trong biểu thức định luật tác dụng khối lượng. Nếu tổng các số mũ đó là 1, 2, 3 ... thì phản ứng được gọi là *phản ứng bậc một*, *bậc hai*, *bậc ba* ...

Đối với các phản ứng đơn giản, bậc phản ứng = phân tử số. Trong các phản ứng phức tạp, bậc của phản ứng được xác định bởi giai đoạn nào là chậm nhất nên bậc của phản ứng không trùng với phân tử số.

d. Phản ứng đồng thể và phản ứng dị thể.

- *Phản ứng đồng thể*: là phản ứng có các chất đầu và sản phẩm cuối nằm trong cùng một pha.
- *Phản ứng dị thể*: là phản ứng diễn ra trong hệ dị thể.

e. Tốc độ phản ứng: là số tác dụng đơn giản của phản ứng hóa học diễn ra trong một đơn vị thời gian và một đơn vị thể tích (đối với phản ứng đồng thể) hoặc trên một đơn vị diện tích tiếp xúc bề mặt phân chia các pha (đối với phản ứng dị thể)

- *Tốc độ trung bình*: $\bar{v} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$

- *Tốc độ tức thời*: $v = \pm \frac{dC}{dt}$

ở đây: nếu C là nồng độ của chất phản ứng thì lấy dấu –
nếu C là nồng độ của chất sản phẩm thì lấy dấu +

Tốc độ của phản ứng không những phụ thuộc vào bản chất của phản ứng, mà còn phụ thuộc vào các yếu tố khác như: nồng độ các chất tham gia phản ứng, áp suất (đối với các phản ứng có chất khí tham gia), nhiệt độ, xúc tác, tạp chất, kích thước hạt (đối với các phản ứng có chất rắn tham gia), môi trường (đối với các phản ứng trong dung dịch)...

II. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG TỚI TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

1. Ảnh hưởng của nồng độ chất phản ứng tới tốc độ phản ứng.

a. Định luật tác dụng khối lượng.

- Động hóa học quan niệm rằng: muốn cho phản ứng xảy ra thì các phân tử của các chất phản ứng phải va chạm với nhau. Số va chạm càng lớn thì tốc độ phản ứng càng lớn. Mặt khác, số va chạm càng lớn khi số phân tử càng nhiều, có nghĩa là nồng độ các chất phản ứng càng lớn. Như vậy, tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với nồng độ các chất tham gia phản ứng.
- Năm 1864, Gulberg và Waage (người Na – uy) đưa ra *định luật tác dụng khối lượng*:
“*Trong hệ đồng thể, ở nhiệt độ không đổi, tốc độ phản ứng tỷ lệ với tích số nồng độ các chất phản ứng với số mũ bằng hệ số hợp thức của chúng trong phương trình phản ứng.*” Định luật này chỉ áp dụng một cách chính xác đối với các phản ứng đồng thể đơn giản.
- Đối với phản ứng phức tạp, định luật tác dụng khối lượng có thể phát biểu như sau:

“*Đối với phản ứng một chiều ở nhiệt độ xác định có bậc phản ứng động học xác định, tốc độ tức thời của phản ứng tỷ lệ với tích số nồng độ tại thời điểm đó của các chất có ảnh hưởng đến tốc độ với số mũ xác định nào đó.*”

Ví dụ: Đối với phản ứng tổng quát: $aA + bB = cC + dD$

Biểu thức toán học của định luật tác dụng khối lượng có dạng: $v = kC_A^n C_B^m$

Ở đây: v - tốc độ tức thời của phản ứng ở thời điểm xác định

C_A, C_B – nồng độ tức thời của các chất A và B ở thời điểm đó.

- k - hằng số tốc độ, phụ thuộc vào bản chất của phản ứng và nhiệt độ.
n, m - số mũ. Đối với phản ứng đơn giản: $n = a$, $m = b$.
Đối với phản ứng phức tạp: $n \neq a$, $m \neq b$.
 $n + m =$ bậc phản ứng.

b. Hằng số tốc độ k.

$$v = kC_A^n C_B^m$$

Khi $C_A = C_B = 1 \text{ mol/l}$, $v = k$

- *Ý nghĩa vật lý của hằng số tốc độ*: hằng số tốc độ là tốc độ riêng của phản ứng khi nồng độ các chất tham gia phản ứng bằng nhau và bằng 1 mol/l.

- *Biểu thức tính*: $k = \alpha e^{-\frac{E^*}{RT}}$ trong đó $\alpha = Ze^{\frac{S^*}{R}}$

Vậy: $k = Ze^{-\frac{E^*}{RT}} e^{\frac{S^*}{R}}$

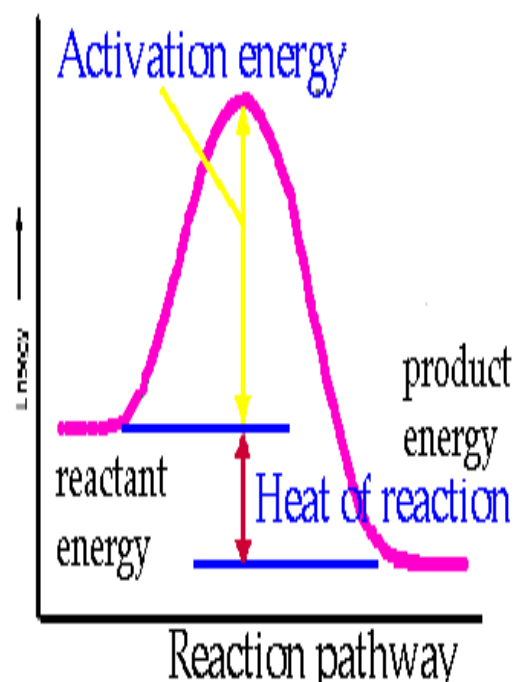
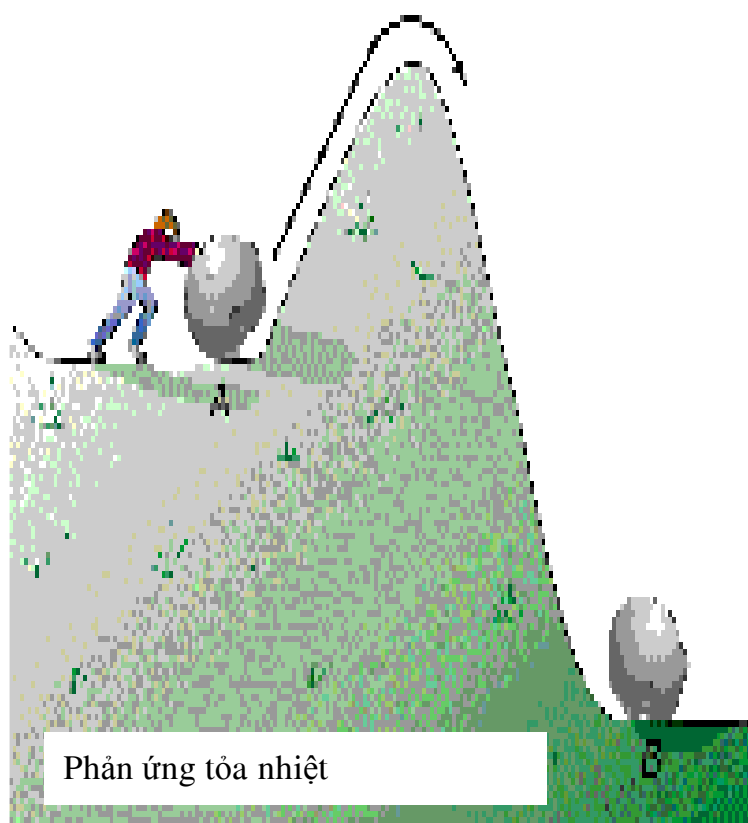
ở đây: Z - hệ số, tỷ lệ với tổng số va chạm của các tiểu phân trong một đơn vị thời gian và một đơn vị thể tích.

E^* - năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

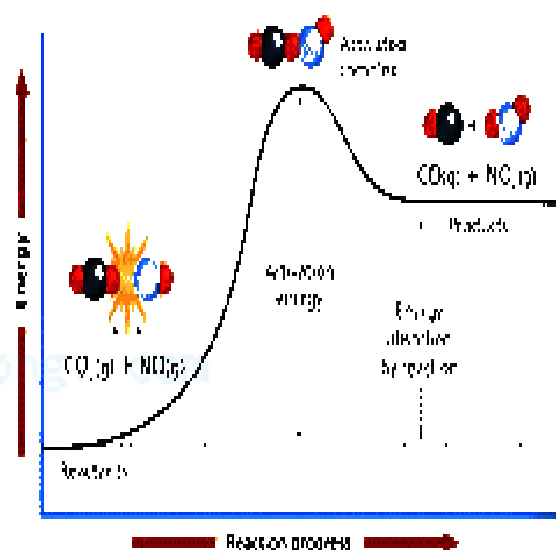
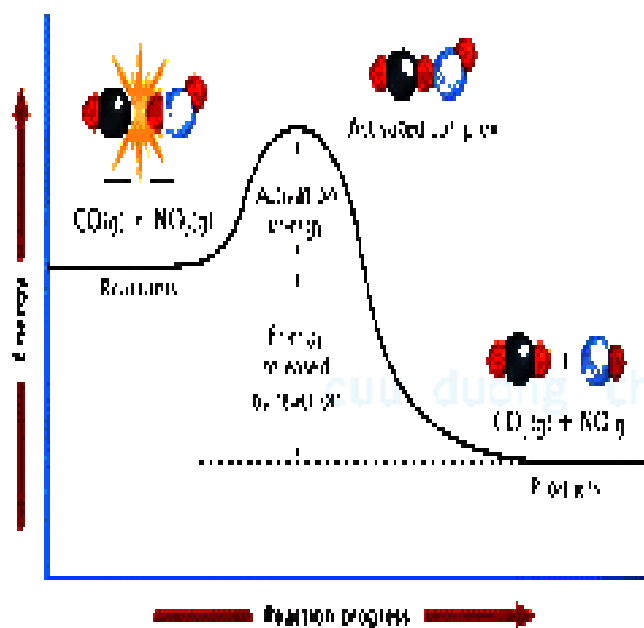
S^* - entropi hoạt hóa của phản ứng.

cuu duong than cong. com

cuu duong than cong. com



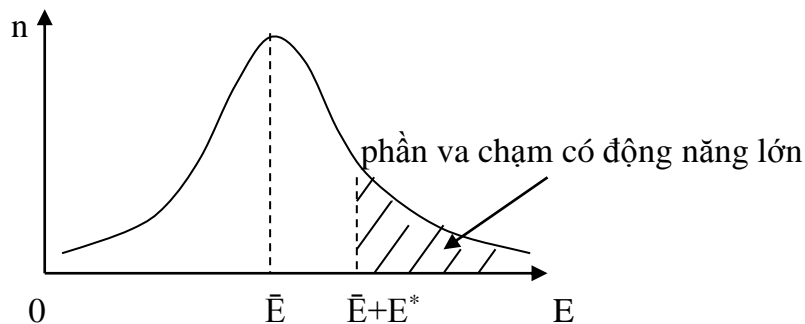
Phản ứng thu nhiệt



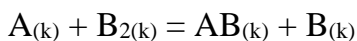
Năng lượng hoạt hóa E^* .

Vào giữa thế kỷ 19, nhà bác học người Thụy Điển Svante Arrhenius (1859 – 1927, giải thưởng Nobel về hóa học năm 1903) đã đưa ra giả thuyết rằng:

- Không phải mọi va chạm của các tiểu phân phản ứng đều có thể tạo thành sản phẩm.
- Với một phản ứng nhất định, các va chạm chỉ có hiệu quả khi năng lượng của các tiểu phân va chạm phải lớn hơn năng lượng trung bình của hệ một giá trị dư tối thiểu nhất định E^* nào đó.



Giả sử có phản ứng:



Khi A tiến lại gần B_2 , khoảng cách giữa A và B_2 giảm dần trong khi khoảng cách giữa các nguyên tử B tăng dần:



Năng lượng dư của các tiểu phân va chạm dùng để làm suy yếu liên kết B – B và đủ để tạo ra $A \dots B \dots B$, gọi là *phức chất hoạt động*. Năng lượng tối thiểu mà các tiểu phân tham gia va chạm phải có để đạt được phức hoạt động gọi là *năng lượng hoạt hóa của phản ứng*. Còn các tiểu phân có năng lượng dư được gọi là các *tiểu phân hoạt động*.

Năng lượng hoạt hóa của phản ứng càng nhỏ thì càng có nhiều tiểu phân trở thành hoạt động, do đó tốc độ của phản ứng càng lớn.

c. Entropi hoạt hóa S^* .

Không chỉ có năng lượng hoạt hóa có ảnh hưởng đến tốc độ của phản ứng. Kết quả nghiên cứu cho thấy kích thước, hình dạng và nhất là vị trí không gian khi va chạm của các tiểu phân hoạt động cũng đóng vai trò quan trọng.

Xác suất định hướng có hiệu quả khi va chạm được đặc trưng bởi đại lượng *entropi hoạt hóa* S^*

số định hướng có hiệu quả

$$S^* = R \ln$$

tổng số cách định hướng có thể

$$S^* = R \ln W$$

Vì $W < 1$ nên $S^* < 0$

2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới tốc độ phản ứng.

a. Quy tắc kinh nghiệm của Van't Hoff (1852 – 1911), nhà hóa học người Hà Lan): *Khi tăng nhiệt độ thêm 10^0 , tốc độ phản ứng tăng lên từ 2 tới 4 lần.*

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4$$

γ - hệ số nhiệt độ.

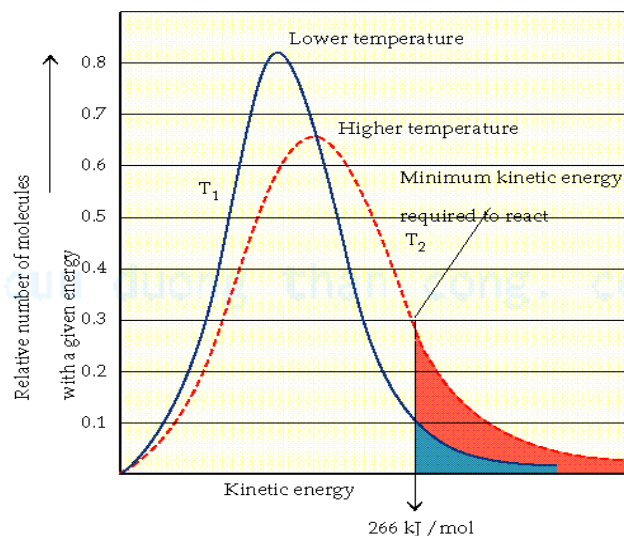
k - hằng số tốc độ. Tổng quát : $\gamma^n = \frac{k_{T+10n}}{k_T}$

b. Giải thích sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nhiệt độ.

- Khi nhiệt độ tăng, chuyển động nhiệt của các tiểu phân tăng, số va chạm giữa chúng tăng lên làm cho tốc độ phản ứng tăng lên. Tuy nhiên khi nhiệt độ tăng, số va chạm tăng không đáng kể.

Ví dụ: khi nhiệt độ tăng từ 27°C lên 37°C ta có thể chứng minh rằng độ tăng tốc độ không thể do có thêm nhiều va chạm giữa các tiểu phân.

- + Nhiệt độ Kenvin chỉ tăng 3,3%
- + Động năng trung bình của các tiểu phân tỷ lệ với nhiệt độ nên động năng trung bình của các tiểu phân cũng sẽ tăng 3,3%.
- + Động năng ($E = \frac{1}{2}mv^2$) sẽ tăng 3,3% khi tốc độ trung bình của chúng tăng 1.8% ($1.8^2 \approx 3.3$)
- + Tần số va chạm giữa các tiểu phân tỷ lệ thuận với tốc độ phản ứng nên khi tăng nhiệt độ lên 10⁰ tần số va chạm chỉ làm tăng 1,8% tốc độ phản ứng.
- Khi nhiệt độ tăng số tiểu phân trở thành hoạt động tăng.



Theo định luật Boltzmann

$$\frac{N'}{N_0} = e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

Trong đó N' - số tiểu phân hoạt động

N_0 – số Avogadro – số phân tử có trong 1 mol chất.

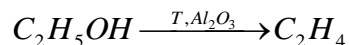
Khi nhiệt độ tăng, số tiểu phân hoạt động tăng rất nhanh, nên tốc độ phản ứng tăng rất nhanh.

3. Ảnh hưởng của xúc tác tới tốc độ phản ứng.

a. Khái niệm về xúc tác và quá trình xúc tác.

- *Xúc tác* là sự làm thay đổi tốc độ của các phản ứng hóa học hoặc gây nên phản ứng nếu về mặt nguyên tắc phản ứng có thể xảy ra ($\Delta G < 0$) được thực hiện bởi một số chất mà sau phản ứng sẽ còn nguyên vẹn về khối lượng và tính chất hóa học.
- *Chất xúc tác* là những chất gây ra sự xúc tác.
- Các chất làm tăng tốc độ phản ứng được gọi là *chất xúc tác*. Các chất làm giảm tốc độ phản ứng gọi là *chất ức chế*.
- Hệ xúc tác được chia thành xúc tác đồng thể và xúc tác dị thể.

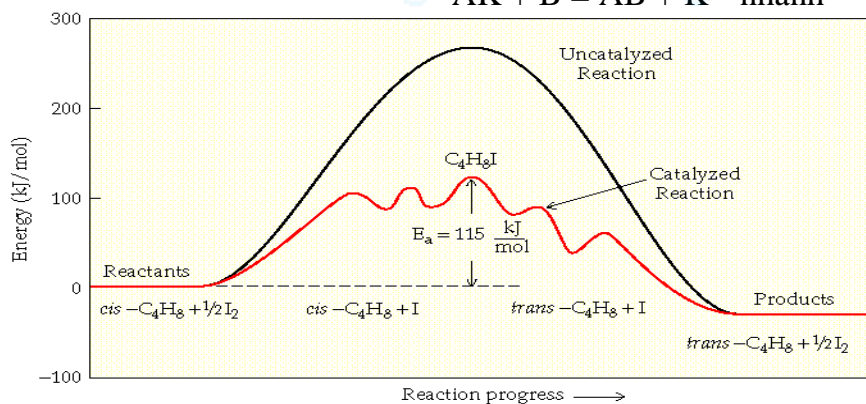
- + Trong các hệ *xúc tác đồng thể*, chất xúc tác và chất phản ứng ở cùng một pha (lỏng hay khí), phản ứng xảy ra trong toàn bộ thể tích hệ phản ứng.
- + Trong các hệ *xúc tác dị thể*, chất xúc tác và chất phản ứng ở các pha khác nhau (thông thường chất xúc tác ở pha rắn, còn chất phản ứng ở pha lỏng hay khí), phản ứng chỉ xảy ra trên bề mặt của chất xúc tác.
- Các đặc điểm chung của các quá trình xúc tác:
 - + Chất xúc tác không làm thay đổi các đặc trưng nhiệt động của hệ phản ứng. Nếu một phản ứng là không thể về mặt nhiệt động thì việc dùng chất xúc tác không thể làm nó xảy ra được.
 - + Chất xúc tác không làm thay đổi cân bằng của phản ứng mà chỉ làm cho cân bằng nhanh đạt được hơn.
 - + Sự xúc tác có tính chọn lọc: một chất xúc tác chỉ có tác dụng xúc tác cho một phản ứng hay một loại phản ứng nhất định; cùng một chất nền, nhưng dưới tác dụng của các chất xúc tác khác nhau sẽ thu được những sản phẩm khác nhau.



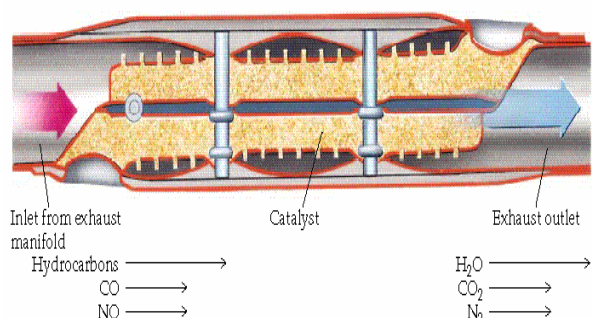
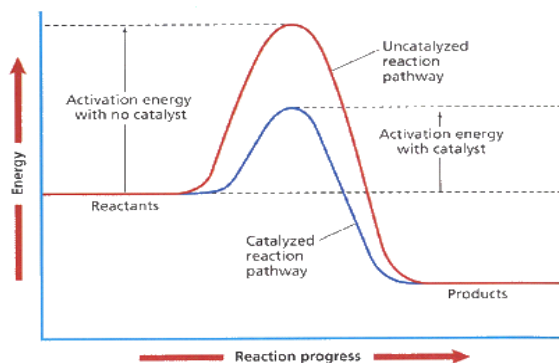
b. Cơ chế của quá trình xúc tác.

Chất xúc tác có tác dụng làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng bằng cách thay đổi cơ chế của phản ứng, từ đó làm thay đổi tốc độ của phản ứng.

- **Cơ chế xúc tác đồng thể:** Thường được giải thích bằng *thuyết hợp chất trung gian*:



- **Cơ chế xúc tác dị thể:** thường được giải thích bằng *thuyết hấp phụ*: sự hấp phụ vật lý chỉ là giai đoạn đầu của quá trình xúc tác, các phân tử bị hấp phụ dưới tác dụng của các lực hóa học trên bề mặt chất xúc tác trở nên hoạt động. Vậy chất xúc tác làm tăng hoạt tính của các phân tử, do đó làm tăng tốc độ của phản ứng.



CHƯƠNG 8: DUNG DỊCH LỎNG

I. KHÁI NIỆM VỀ DUNG DỊCH

1. Khái niệm về hệ phân tán và dung dịch

- Hệ phân tán:

+ **Định nghĩa:** là hệ gồm hai hay nhiều chất trong đó một chất ở dạng các hạt rất nhỏ được phân bố vào trong chất kia. Chất được phân bố - *chất phân tán*, chất trong đó có chất phân tán - *môi trường phân tán*.

+ **Tính chất của hệ phân tán** phụ thuộc vào kích thước của chất phân tán. Chất phân tán có kích thước hạt càng lớn thì chúng càng dễ lắng xuống và hệ càng kém bền.

+ **Phân loại:** theo kích thước hạt d của chất phân tán :

- **Hệ phân tán thô (hệ lơ lửng):** $d > 100\mu m$ (có thể nhìn thấy bằng mắt thường hay kính hiển vi thường). Hệ không bền. Chất phân tán - chất rắn: hệ lơ lửng được gọi là huyền phù.
- chất lỏng - nhũ tương.
- **Hệ phân tán cao (hệ keo):** $1\mu m < d < 100\mu m$ (chỉ có thể nhìn thấy dưới kính siêu hiển vi). Hệ này khá bền.
- **Hệ phân tán phân tử - ion (dung dịch thực):** $d < 1\mu m$ (kích thước phân tử). Hệ này rất bền.

- **Dung dịch:** hệ đồng thể (khí, lỏng hay rắn) gồm hai hay nhiều chất mà thành phần của chúng biến đổi trong một phạm vi tương đối rộng. Trong đó chất phân bố - *chất tan*, môi trường phân tán - *dung môi*.

- Tùy thuộc vào trạng thái tập hợp, các dung dịch có thể là rắn, lỏng hay khí.

2. Khái niệm về độ tan S.

- **Độ tan** của một chất là nồng độ của chất đó tan nhiều nhất trong dung dịch bão hòa ở những điều kiện xác định.

- Độ tan thường được biểu diễn bằng số g (rắn) hoặc số ml (khí) chất tan trong 100g dung môi

$S > 10$ - chất dễ tan

$S < 1$ - chất khó tan

$S < 10^{-3}$ - chất không tan

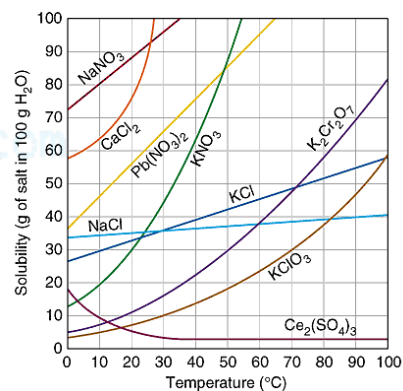
- Độ tan phụ thuộc vào:

+ **Bản chất của dung môi và chất tan:**

chất tan tương tự tan tốt trong dung môi tương tự.

+ **Nhiệt độ:**

- **Hòa tan chất khí trong chất lỏng:** $\Delta H_{ht} < 0 \rightarrow T \uparrow \rightarrow S \downarrow$



- **Hòa tan chất rắn trong chất lỏng:** đa số các hợp chất ion có $\Delta H_{ht} > 0 \rightarrow T \uparrow \rightarrow S \uparrow$
- **Hòa tan chất lỏng trong chất lỏng:** tùy thuộc vào lực tương tác giữa các phân tử của hai chất lỏng mà có thể xảy ra ba trường hợp: hòa tan vô hạn, hòa tan có hạn (phổ biến nhất) và hầu như không hòa tan vào nhau. Vì quá trình hòa tan tương hỗ thường kèm theo hiệu ứng thu nhiệt nên khi tăng nhiệt độ, độ tan tương hỗ thường tăng.

+ **Áp suất:**

- **Hòa tan chất khí trong chất lỏng:** khi $\uparrow P$: $S \uparrow$
- **Hòa tan chất lỏng và chất rắn trong chất lỏng:** hầu như không chịu ảnh hưởng của áp suất.

+ **Trạng thái tập hợp của chất**

+ **Sự có mặt của chất lạ...**

3. Quá trình hoà tan.

a. Quá trình hòa tan và cân bằng hòa tan.

Sự hòa tan bao gồm hai quá trình:

- **Quá trình vật lý:** quá trình phá vỡ cấu trúc của chất tan, đặc biệt là của chất rắn, để tạo thành các nguyên tử, phân tử hay ion.

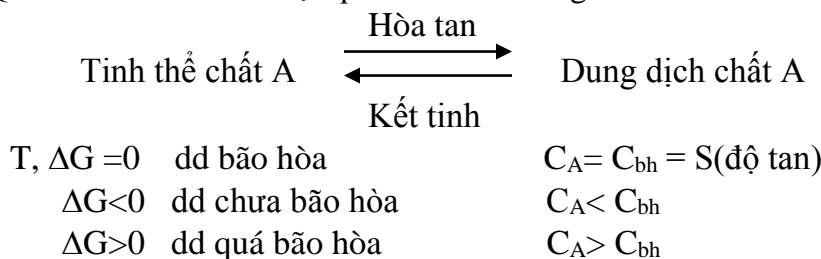
→ Nếu chất tan là chất rắn : $\Delta H_{cp} > 0$

→ Nếu chất tan là chất khí: $\Delta H_{cp} < 0$.

- **Quá trình solvat hóa :** quá trình tương tác của các hạt chất tan với các phân tử dung môi, nếu dung môi là nước gọi quá trình *hydrat hóa*.

→ $\Delta H_{sol} < 0$. $\Delta S_{sol} < 0$.

Quá trình hoà tan là một quá trình cân bằng:



$$\Delta G = RT \ln(C_A/C_{bh})$$

b. Sự thay đổi các tính chất nhiệt động khi tạo thành dd

- Quá trình hòa tan sẽ tự diễn ra khi: $\Delta G_{ht} = \Sigma \Delta G_{sp} - \Sigma \Delta G_{cd} < 0$

$$\Delta G_{ht} = \Delta H_{ht} - T \Delta S_{ht}$$

$$\Delta H_{ht} = \Delta H_{cp} + \Delta H_{sol}$$

Chất khí tan trong chất lỏng < 0 $< 0 \rightarrow \Delta H_{ht} < 0$

Chất rắn tan trong chất lỏng > 0 $< 0 \rightarrow \Delta H_{ht} < 0 / \Delta H_{ht} > 0$

$$\Delta S_{ht} = \Delta S_{cp} + \Delta S_{sol}$$

Chất khí tan trong chất lỏng < 0 $< 0 \rightarrow \Delta S_{ht} < 0$

Chất rắn tan trong chất lỏng > 0 $< 0 \rightarrow \Delta S_{ht} > 0; (|\Delta S_{cp}| > |\Delta S_{sol}|)$

4. Dung dịch lý tưởng: dung dịch có $\Delta H_{ht} = 0$ và $\Delta V_{ht} = 0$

5. Nồng độ dung dịch

a. Nồng độ phần trăm C%: số g chất tan trong 100g dung dịch:

$$C\% = \frac{m_i}{\sum m_i} \times 100\%$$

b. Nồng độ phân tử gam (nồng độ mol) C_M (mol/l; M): số mol chất tan trong 1 lit dung dịch: $C_M = \frac{n_2}{V}$ (V tính bằng lit)

c. Nồng độ molan C_m (m): số mol chất tan trong 1000g dung môi nguyên chất: $C_m = \frac{n_2 \times 1000}{m_1}$ (m_1 tính bằng gam)

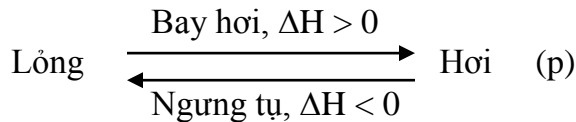
d. Nồng độ phần mol N: tỷ số giữa số mol chất tan và tổng số mol của chất tan và dung môi: $N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \rightarrow \sum N_i = 1$

II. DUNG DỊCH RẤT LOÃNG CHẤT TAN KHÔNG ĐIỆN LY, KHÔNG BAY HƠI VÀ CÁC TÍNH CHẤT

Khi tạo thành dung dịch rất loãng: $\Delta H \approx 0$, $\Delta V \approx 0$. Trong dung dịch, các hạt chất tan ở cách xa nhau, tương tác giữa chúng không đáng kể và dung môi thực tế không biến đổi tính chất \rightarrow dung dịch rất loãng \approx dung dịch lý tưởng.

1. Áp suất hơi bão hòa:

Trong tự nhiên giữa pha lỏng và khí bao giờ cũng có quá trình thuận nghịch:



Khi quá trình đạt trạng thái cân bằng ($\Delta G_{bh} = 0$), áp suất hơi – áp suất hơi bão hòa của chất lỏng \rightarrow đặc trưng cho sự bay hơi của chất lỏng.

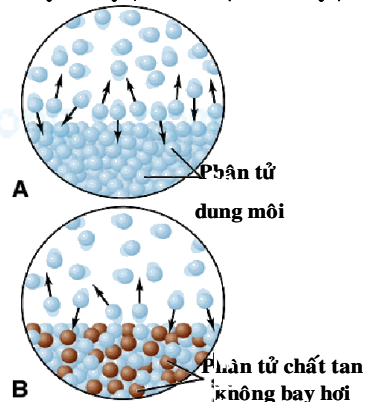
$$\left. \begin{array}{l} S \sim p \\ S \sim N \end{array} \right\} p \sim N$$

$$\begin{array}{l} p_1 \sim N_1 \\ p_1 = kN_1 \quad k - \text{hệ số tỷ lệ.} \end{array}$$

Trong dung môi nguyên chất:

$$\begin{array}{l} N_1 = N_0 = 1 \rightarrow k = p_0 \\ \rightarrow p_1 = p_0 N_1 \end{array}$$

Ảnh hưởng của nồng độ chất tan tới áp suất hơi dung dịch



Định luật Raoult I (F. Raoult, 1830 – 1901, giáo sư hóa học người Pháp, đưa ra năm 1886): *áp suất hơi bão hòa của dung dịch bằng áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất nhân với nồng độ phần mol của dung môi trong dung dịch*

$$\begin{aligned} \text{Thay:} \quad N_1 &= 1 - N_2 \\ \text{Ta được:} \quad p_1 &= p_0(1 - N_2) = p_0 - p_0N_2 \\ \rightarrow \quad N_2 &= \frac{(p_0 - p_1)}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0} \end{aligned}$$

Cách phát biểu khác của định luật Raoult I: *Độ giảm tương đối áp suất hơi bão hòa của dung dịch bằng nồng độ phần mol của chất tan trong dung dịch.*

2. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ kết tinh

a. Định luật Raoult II:

Vì độ giảm áp suất hơi bão hòa của dung dịch loãn tỷ lệ với nồng độ của chất tan trong dung dịch nên: “*độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch rất loãn tỷ lệ với nồng độ molan của dung dịch*”.

$$\Delta T_s = k_s C_m$$

$$\Delta T_{kt} = k_{kt} C_m$$

ΔT_s và ΔT_{kt} – độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc

k_s và k_{kt} – hằng số nghiệm sôi và hằng số nghiệm đông, chỉ phụ thuộc vào bản chất dung môi, không phụ thuộc bản chất chất tan.

C_m – nồng độ molan của dung dịch.

Hằng số nghiệm sôi và hằng số nghiệm đông của một số dung môi:

Dung môi	k_s	k_{kt}
Nước (H_2O)	0.516	1.86
Benzen (C_6H_6)	2.67	5.12
Axit axetic (CH_3COOH)	3.1	3.9
Nitro benzen (C_6H_5)	5.27	6.9

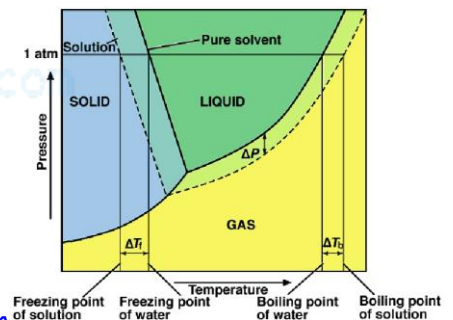
b. Nhiệt độ sôi của dd:

- **Nhiệt độ sôi của chất lỏng** là nhiệt độ tại đó áp suất hơi bão hòa của nó bằng áp suất môi trường xung quanh.

$$\rightarrow T_{dd}^s > T_{dm}^s$$

- **Dung dịch có nồng độ chất tan càng cao sẽ sôi ở nhiệt độ càng cao.**

Nhiệt độ sôi của dung dịch là nhiệt độ bắt đầu sôi. Vì khi dung dịch sôi thì nồng độ chất tan trong dung dịch càng tăng, áp suất hơi bão hòa càng giảm



xuống nên nhiệt độ sôi của dung dịch càng tăng. Khi nồng độ chất tan đạt đến nồng độ bão hòa thì nhiệt độ sôi của dung dịch là hằng số.

c. Nhiệt độ kết tinh của dd:

- **Chất lỏng kết tinh ở nhiệt độ**, tại đó áp suất hơi của pha lỏng bằng áp suất hơi của pha rắn.

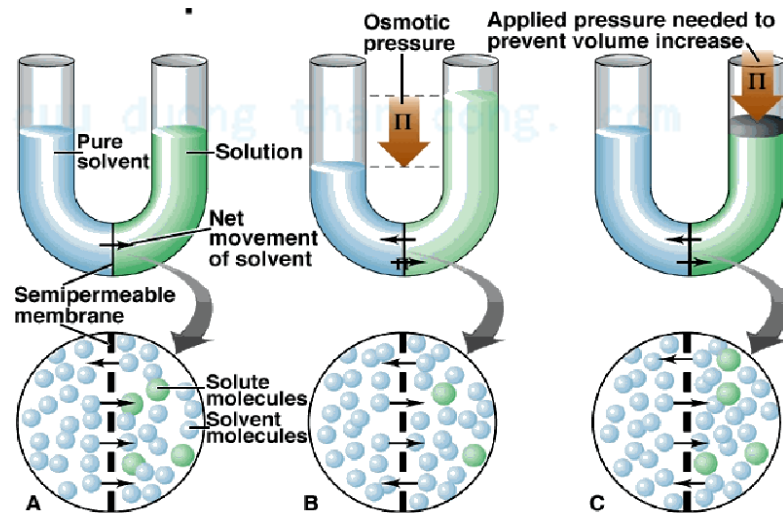
$$\rightarrow T_{dd}^{kt} < T_{dm}^{kt}$$

- **Dung dịch có nồng độ chất tan càng lớn sẽ kết tinh ở nhiệt độ càng thấp.**

- Nhiệt độ kết tinh của dung dịch là nhiệt độ bắt đầu kết tinh. Vì khi dung môi càng kết tinh thì nồng độ chất tan trong dung dịch càng tăng, áp suất hơi bão hòa càng giảm xuống nên nhiệt độ kết tinh của dung dịch càng thấp. Khi nồng độ chất tan đạt đến nồng độ bão hòa thì nhiệt độ đông đặc của dung dịch là hằng số.

3. Áp suất thẩm thấu π

a. Sự thẩm thấu và áp suất thẩm thấu



Hiện tượng thẩm thấu- sự di chuyển dung môi vào dd qua màng bán thấm .

Lực tác dụng lên $1cm^2$ màng bán thấm để ngăn không cho dung môi đi qua nó, nghĩa là ngăn không cho hiện tượng thẩm thấu xảy ra, được gọi là **áp suất thẩm thấu**.

b. Định luật Van't Hoff:

Van't Hoff: đối với dd rất loãng, áp suất thẩm thấu không phụ thuộc vào bản chất của chất tan mà chỉ tỷ lệ với nồng độ của dd và nhiệt độ.

$$\pi = C_M RT$$

trong đó: π - áp suất thẩm thấu

C_M - nồng độ mol của dung dịch

Khi thay $C_M = \frac{n}{V}$, n - số mol chất tan trong thể tích V , ta có: $\pi V = nRT$

Van't Hoff (1887): *Áp suất thẩm thấu của dung dịch loãng bằng áp suất gây ra bởi chất tan nếu như ở trạng thái khí và ở cùng nhiệt độ nó chiếm cùng một thể tích như dung dịch.*

VIII. DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY

1. Tính chất bất thường của các dung dịch axit, baz và muối.

a. Không tuân theo các định luật Raoult và Van't Hoff.

- Các đại lượng π , Δp , ΔT_s , ΔT_{kt} của các dung dịch axit, baz và muối xác định bằng thực nghiệm luôn luôn lớn hơn so với tính toán lý thuyết.

$$i = \frac{\Delta p'}{\Delta p} = \frac{\Delta T'}{\Delta T} = \frac{\pi'}{\pi}$$

- **Van't Hoff:** đối với các dung dịch axit, baz và muối: phải bổ xung thêm hệ số i vào công thức của định luật Raoult và Van't Hoff:

$$\Delta p' = i\Delta p = ip_0 N_2$$

$$\Delta T' = i\Delta T = ikC_m$$

$$\pi' = i\pi = iRTC_M$$

Δp , ΔT , π - tính theo các định luật Raoult và Van't Hoff

$\Delta p'$, $\Delta T'$, π' - đo được bằng thực nghiệm.

i - hệ số đẳng trương hay hệ số Van't Hoff.

b. Dung dịch điện ly có tính dẫn điện.

Nước nguyên chất không dẫn điện.

Các dung dịch nước của các axit, baz và muối dẫn được điện.

2. Sự điện ly và thuyết điện ly.

a) Sự điện ly.

Các tính chất bất thường được Arrhenius giải thích:

- Sự tăng số hạt chất tan là do các phân tử chất tan đã phân ly thành hai hay nhiều hạt bé hơn.

- Tính dẫn điện của các dung dịch axit, baz và muối được giải thích là sự dịch chuyển đến điện cực của các hạt mang điện gọi là *ion*. Ion mang điện dương đi đến cực âm (catod) được gọi là *cation*, còn ion mang điện âm đi đến cực dương (anod) được gọi là *anion*.

b) Thuyết điện ly cổ điển của Arrhenius.

- Các axit, baz và muối khi tan trong nước phân ly thành ion.

- Các chất trong dung dịch phân ly thành các ion gọi là *chất điện ly*.

Ưu điểm: giải thích được các t/c bất thường của các dd điện ly.

Nhược điểm: không chú ý đến tương tác giữa chất tan và dung môi, thuyết điện ly của Arrhenius coi phân tử phân ly thành ion tự do.

c) Thuyết điện ly hiện đại của Kablukov.

- Trong dd nước không có ion tự do, chỉ có các ion bị hydrat hóa và sự hydrat hóa là nguyên nhân chính của sự phân ly phân tử thành ion.

Khi bỏ một hợp chất ion vào nước, những ion trên bề mặt tinh thể làm cho những phân tử nước xoay hướng sao cho các đầu của lưỡng cực nước ở gần những ion trái dấu. Kết quả là có các phân tử nước bao quanh các ion. Do đó lực tương tác giữa các ion bị suy yếu đi đến mức năng lượng chuyển động phân tử ở trong dung dịch cũng đủ làm cho các ion tách rời nhau và đi vào dung dịch. Đó là **hiện tượng điện ly**.

- Khi chất tan là phân tử cộng hóa trị phân cực mạnh, ví dụ HCl, giai đoạn trước của sự phân ly là dưới tác dụng của phân tử nước, kiến trúc có cực được chuyển thành kiến trúc ion. Đó là **hiện tượng ion hóa**.

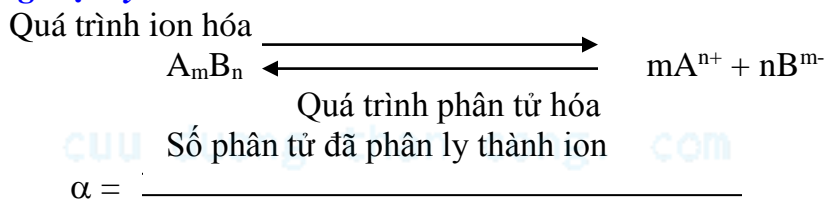
- Trong trường hợp trường hợp phân tử dung môi ít phân cực, sự xoay hướng của các lưỡng cực xung quanh ion xảy ra với mức độ kém hơn. Do đó lực tương tác giữa các ion không bị suy yếu nhiều nên năng lượng chuyển động của các phân tử trong dung dịch không đủ làm cho các ion tách rời nhau. Bởi vậy sự ion hóa không xảy ra. Trong các dung môi thường dùng, có tác dụng ion hóa lớn nhất là nước, kém nhất là benzen.

- Nếu trong phân tử chất tan có nhiều kiểu liên kết hóa học khác nhau thì sự phân ly sẽ xảy ra trước hết ở liên kết ion, rồi đến liên kết cộng hóa trị phân cực mạnh và không xảy ra ở liên kết cộng hóa trị phân cực yếu hoặc không phân cực.



d) Độ điện ly α : đặc trưng cho khả năng phân ly của các chất điện ly trong dung dịch.

- **Cân bằng điện ly:**



$$\alpha = \frac{\text{Số phân tử đã phân ly thành ion}}{\text{Tổng số phân tử đã hòa tan trong dung dịch}}$$

$\alpha = 0$ khi sự phân ly hoàn toàn không xảy ra: dung dịch phân tử

$\alpha = 1$ khi sự phân ly xảy ra hoàn toàn.

- **Phân loại:**

+ Chất điện ly mạnh: $\alpha = 1$ (HCl, HNO₃, NaOH, Ca(OH)₂, KCl...)

+ Chất điện ly yếu: $\alpha < 1$ (HCN, H₂CO₃, CH₃COOH, NH₄OH...)

- **Độ phân ly phụ thuộc vào:**

- + Bản chất chất tan và dung môi.
- + Nồng độ dung dịch
- + Nhiệt độ (ít)

- **Mối liên hệ giữa độ phân ly α và hệ số Van't Hoff i :** $\alpha = \frac{i-1}{q-1}$

Sự phân ly:	$A_mB_n \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-}$
Ban đầu	n_0
Phân ly	$n_0\alpha \quad mn_0\alpha \quad nn_0\alpha$
Cân bằng	$n_0(1-\alpha) \quad mn_0\alpha \quad nn_0\alpha$
Σ số hạt có trong dd là:	$n_0(1-\alpha) + mn_0\alpha + nn_0\alpha = n_0(1-\alpha) + n_0\alpha(m+n)$
q - số ion do một ptử đly ra	$= n_0(1-\alpha) + n_0\alpha q$ $= n_0(1-\alpha + n_0q)$

$$i = \frac{\pi'}{\pi} = \frac{RTC'_M}{RTC_M} = \frac{n'_0}{n_0} = \frac{n_0(1-\alpha + n_0q)}{n_0} = 1 - \alpha + n_0q$$

$$\alpha = \frac{i-1}{q-1} \quad \text{- độ điện ly biểu kiến}$$

- **Quy ước theo độ điện ly biểu kiến:** trong dung dịch **nước 0.1N, 25°C**

- + Chất điện ly mạnh: có $\alpha > 30\%$
- + Chất điện ly yếu: có $\alpha < 3\%$
- + Chất điện ly trung bình: có $3\% < \alpha < 30\%$

3. Cân bằng trong dung dịch chất điện ly yếu.

	$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$
Ban đầu	C_0
Điện ly	$C_0\alpha \quad C_0\alpha \quad C_0\alpha$
Cân bằng	$C_0(1-\alpha) \quad C_0\alpha \quad C_0\alpha$
Hằng số cân bằng điện ly:	$K = \frac{C_{A^+} \cdot C_{B^-}}{C_{AB}} = \frac{C_0\alpha^2}{1-\alpha}$

$$\text{Khi } \alpha \ll 1 \text{ thì } (1-\alpha) \approx 1, \text{ do đó: } \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C_0}}$$

Khi pha loãng C_0 giảm, α tăng.

4. Trạng thái của chất điện ly mạnh trong dung dịch.

- **Suy luận: Chất điện ly mạnh là chất điện ly hoàn toàn. Chứng minh:**

+ Bằng các phương pháp nghiên cứu quang phổ và quang học hiện đại người ta khẳng định rằng trong dung dịch chất điện ly mạnh không có phân tử trung hòa điện.

Do đó đối với dung dịch các chất điện ly mạnh:

- + $\alpha = 1$
- + hệ số Van't Hoff i là các số nguyên
- + khi pha loãng độ dẫn điện không thay đổi vì số ion trong dung dịch là không thay đổi.

- **Thực tế:**

- + $\alpha < 1$
- + hệ số Van't Hoff i không phải là số nguyên
- + khi pha loãng độ dẫn điện tăng lên.

→ Các tính chất của dd chất đly mạnh giống như của dd chất đly yếu.

- **Lý thuyết chất điện ly mạnh:**

+ Trong dd các chất điện ly mạnh nồng độ các ion rất lớn → các ion ở gần nhau → xuất hiện *lực hút tương hỗ giữa các ion* → mỗi ion trong dd được bao quanh bởi các ion trái dấu (*bầu khí quyển ion*), còn xa hơn là các ion cùng dấu. Như vậy trong dd ion được phân bố gần giống trong tinh thể → ion chuyển động không hoàn toàn tự do. Khi pha loãng, khoảng cách giữa các ion tăng, lực hút tương hỗ giảm, độ dẫn điện tăng.

+ Trong dd chất điện ly mạnh có thể xảy ra *sự liên hiệp ion*, ví dụ $NaCl_2^-$, Na_2Cl^+ ..., khi pha loãng các liên hiệp ion này lại phân ly thành các ion đơn giản.

→ số ion trong dung dịch nhỏ hơn số tính theo sự điện ly hoàn toàn của chất tan và độ điện ly trên thực tế thể hiện được gọi là *độ điện ly biểu kiến*.

→ dùng khái niệm *hoạt độ a* thay cho khái niệm nồng độ:

$$a = fC$$

f - hệ số hoạt độ, đặc trưng cho sự khác biệt về tính chất của các dung dịch thực so với dung dịch lý tưởng.

Đối với ion i: $a_i = f_i C_i$

Đối với chất điện ly $A_m B_n$ $a_{A_m B_n} = f_{A_m B_n} C_{A_m B_n}$

$$f_{A_m B_n} = \sqrt[m+n]{f_{A^{n+}}^m f_{B^{m-}}^n} - \text{hệ số hoạt độ của chất } A_m B_n$$

Hoạt độ và hệ số hoạt độ của các chất điện ly có thể xác định thực nghiệm bằng các phương pháp nghiệm đông, nghiệm sôi, đo độ dẫn điện, sức điện động... nhưng cũng có thể tính gần đúng dựa trên các phương trình của Debye và Huckel biểu diễn sự phụ thuộc của hệ số hoạt độ vào lực ion của dung dịch chất điện ly mạnh:

$$\lg f_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$\lg f_{A_m B_n} = -\frac{A|z_{A^{n+}} z_{B^{m-}}| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

trong đó: A - hằng số, phụ thuộc vào bản chất dung môi và nhiệt độ

z - điện tích ion

I - lực ion của dung dịch: $I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$

(tổng được lấy đối với tất cả các ion trong dung dịch)

Đối với dung dịch nước và ở 25°C: A = 0,5

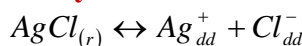
Khi $I \leq 0,01$ phương trình trên có dạng đơn giản như sau:

$$\lg f_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{I}$$

$$\lg f_{A_mB_n} = -0,5 \left| z_{A^{n+}} z_{B^{m-}} \right| \sqrt{I}$$

5. Cân bằng trong dd chất điện ly khó tan và tích số tan.

a. Cân bằng dị thể của chất đly khó tan và tích số tan.



Hằng số cân bằng: $K = C_{Ag^{+}} \cdot C_{Cl^{-}} = T_{AgCl}$ - tích số tan của AgCl

Tổng quát: với chất rắn ít tan A_mB_n : $A_mB_{n(r)} \leftrightarrow mA_{(dd)}^{n+} + nB_{(dd)}^{m-}$

Tích số tan: $T_{A_mB_n} = C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n$

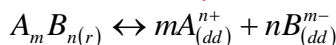
Tích số tan của một hợp chất ít tan là tích số nồng độ của các ion trong dung dịch bão hòa và là hằng số ở nhiệt độ xác định.

Tích số tan của một chất phụ thuộc vào bản chất của dung môi và T

Mối liên hệ giữa tích số tan và các đại lượng nhiệt động:

$$\Delta G^0 = -RT \ln T_{A_mB_n} = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

b. Tích số tan và độ tan của chất điện ly khó tan.



Sự điện ly S mS nS

Tích số tan: $T_{A_mB_n} = C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n = (mS)^m (nS)^n = m^m n^n S^{(m+n)}$

$$S = {}^{(m+n)} \sqrt{\frac{T_{A_mB_n}}{m^m n^n}}$$

Nhận xét: Trong những điều kiện như nhau, chất có T càng nhỏ càng ít tan.

c. Ảnh hưởng của các ion trong dd đến S của chất điện ly.

- **Ảnh hưởng của ion cùng loại:** Khi có mặt ion cùng loại với các ion của chất điện ly, cân bằng điện ly sẽ dịch chuyển theo chiều nghịch làm giảm độ tan của chất điện ly.

- **Ảnh hưởng của ion khác loại:** Vì chất điện ly khó tan là các chất điện ly mạnh (điện ly hoàn toàn) nên tích số tan phải được tính theo hoạt độ:

$$T_{A_mB_n} = a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n = C_{A^{n+}}^m \cdot f_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n \cdot f_{B^{m-}}^n = (mS)^m (nS)^n f_{A_mB_n}^{(m+n)} = m^m n^n S^{(m+n)} f_{A_mB_n}^{(m+n)}$$

$$S = {}^{(m+n)} \sqrt{\frac{T_{A_mB_n}}{m^m n^n f_{A_mB_n}^{(m+n)}}}$$

Khi có mặt ion lạ, lực ion tăng, dẫn đến giảm hệ số hoạt độ và do đó sẽ làm tăng độ tan của chất điện ly khó tan.

d. Điều kiện hoà tan và kết tủa của chất đly khó tan.

Chất điện ly sẽ kết tủa khi: $C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n > T_{A_mB_n}$

Chất điện ly sẽ tan hết khi: $C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n \leq T_{A_mB_n}$

Chương 9

ĐIỆN HÓA

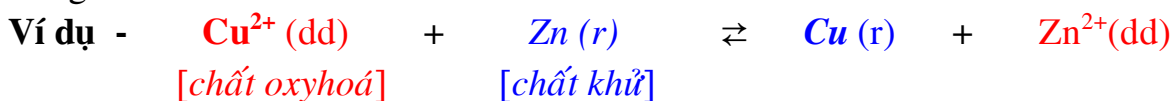
Điện hóa học nghiên cứu sự chuyển hóa tương hỗ giữa hóa năng và điện năng, nghĩa là nghiên cứu mối liên hệ qua lại giữa phản ứng hóa học và dòng điện.

Việc nghiên cứu sự chuyển hóa tương hỗ giữa hai dạng năng lượng này cho phép hiểu được sâu sắc những quá trình hóa học xảy ra có kèm theo sự thay đổi số oxy hóa của các nguyên tố. Lý thuyết điện hóa học cho phép chúng ta xác định được chiều hướng và mức độ diễn ra của các phản ứng oxy hóa - khử và công có ích mà chúng có thể sản sinh ra được.

Áp dụng điện hóa học vào kỹ thuật cho phép tạo ra các nguồn điện khác nhau (pin, acquy), các kỹ thuật điện phân khác nhau (chế tạo và tinh chế kim loại, mạ điện, đúc điện...), thiết bị nghiên cứu khoa học (máy pH, máy đánh bóng điện phân...)

I. PHẢN ỨNG OXY HÓA - KHỬ

1. Định nghĩa – bản chất của phản ứng oxyhoá -khử là sự trao đổi electron giữa các chất trong quá trình phản ứng, do đó làm thay đổi số oxyhoá của các nguyên tố tham gia phản ứng.



- ✓ **Chất oxyhoá (chất bị khử)** – là chất có khả năng nhận electron trong phản ứng.
- ✓ **Chất khử (chất bị oxyhoá)** – là chất có khả năng cho electron trong phản ứng.
- ✓ **Quá trình khử** – là quá trình dạng oxyhoá nhận electron → dạng khử liên hợp :

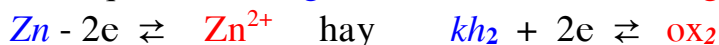


trong đó – $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ là cặp oxyhoá -khử liên hợp thứ nhất ($\text{ox}_1 / \text{kh}_1$).

Cu^{2+} là dạng oxyhoá và Cu – là dạng khử của cặp oxyhoá- khử liên hợp thứ nhất.

Trong một cặp oxyhoá khử liên hợp, dạng oxyhoá bao giờ cũng có số oxyhoá dương hơn dạng khử một giá trị bằng số electron trao đổi.

- ✓ **Quá trình oxyhoá** – là quá trình dạng khử cho electron → dạng oxyhoá liên hợp :



trong đó – $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ là cặp oxyhoá -khử liên hợp thứ hai ($\text{ox}_2 / \text{kh}_2$).



2. Các loại phản ứng oxyhoá khử

* **Phản ứng giữa chất oxyhoá khác chất khử**

* **Phản ứng oxyhoá khử nội phân tử** : $\text{AgNO}_3 \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{NO} + \text{O}_2$

* **Phản ứng tự oxyhoá khử (phản ứng dị phân)** : $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{HCl}$

3. Cân bằng phản ứng oxy hóa - khử

Nguyên tắc chung: trong phản ứng oxy hóa - khử, tổng số electron mà chất khử nhường phải bằng tổng số electron mà chất oxy hóa nhận.

Có hai phương pháp cân bằng phản ứng oxy hóa - khử thường dùng:

- * Phương pháp cân bằng electron.
- * Phương pháp ion – electron (phương pháp nửa phản ứng).

4. Cách tiến hành phản ứng oxyhoá khử

a. Trực tiếp – cho chất oxyhoá tiếp xúc trực tiếp với chất khử, điện tử chuyển trực tiếp từ chất khử sang chất oxyhoá. *Hoá năng của phản ứng chuyển thành nhiệt năng.*

b. Gián tiếp – chất oxyhoá không tiếp xúc trực tiếp với chất khử. Quá trình oxyhoá và quá trình khử tuy xảy ra đồng thời nhưng ở hai nơi khác nhau trong không gian. Điện tử được chuyển từ chất khử sang chất oxyhoá bằng dây dẫn kim loại. *Hoá năng phản ứng chuyển thành điện năng.*

II. NGUYÊN TỐ GANVANIC VÀ SỨC ĐIỆN ĐỘNG

1. Thế điện cực

Điện cực kim loại- là hệ thống gồm một thanh kim loại nhúng vào dung dịch muối của nó. Trong hệ sẽ đồng thời xảy ra hai quá trình :

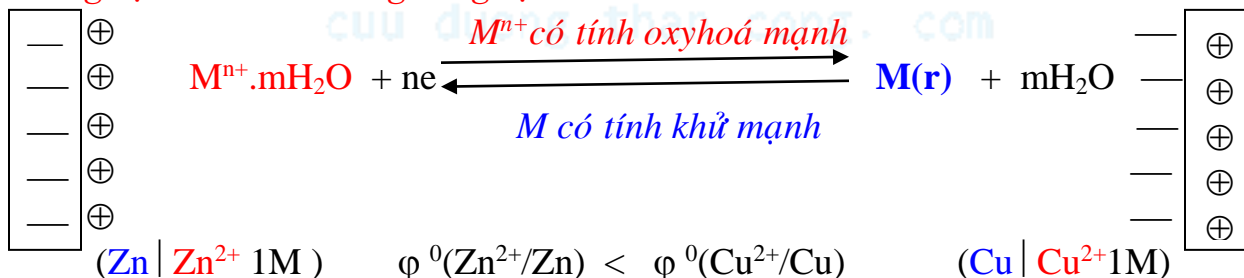
➤ Các cation kim loại từ trên thanh kim loại sẽ chuyển vào dung dịch (do chuyển động nhiệt và do sự hydrat hóa của các phân tử nước) để lại các electron trên bề mặt thanh kim loại:



Mức độ diễn ra của quá trình này phụ thuộc vào khả năng nhường electron của kim loại.

➤ Các ion kim loại ngoài dung dịch chuyển động, va chạm với bề mặt thanh kim loại, nhận electron trên thanh kim loại và kết tủa trên điện cực : $M_{dl}^{n+} + ne_{dc} \rightarrow M_{dc}$.

Mức độ diễn ra của quá trình này phụ thuộc vào khả năng nhận electron của ion kim loại và nồng độ của ion đó trong dung dịch.



Khi hệ đạt trạng thái cân bằng, tùy thuộc vào bản chất của kim loại và nồng độ của ion

Mⁿ⁺ trong dung dịch lúc ban đầu mà trên thanh kim loại có thể có điện tích âm hơn hoặc

đương hơn so với lớp dung dịch tiếp xúc nó . Do lực hút tĩnh điện, ion trái dấu với bề mặt thanh kim loại sẽ bị hút, tạo thành một lớp tích điện trái dấu. Như vậy, giữa thanh kim loại và dung dịch (bề mặt phân chia pha) đã xuất hiện một **lớp điện tích kép**.

Hiệu điện tích của lớp điện tích kép đặc trưng cho khả năng nhường và nhận electron của kim loại và ion kim loại trong điện cực và được gọi là thế điện cực kim loại .

Ký hiệu φ

Theo qui ước của I.U.P.A.C, thế điện cực là thế của quá trình khử :



Nhận xét

*Nếu quá trình diễn ra theo chiều thuận nhiều thì thanh kim loại tích điện tích dương càng nhiều, tức φ có giá trị càng dương, có nghĩa là M^{n+} có tính oxyhoá mạnh và M có tính khử yếu.

*Nếu quá trình càng diễn ra theo chiều nghịch thì thanh kim loại tích điện tích âm càng nhiều, tức φ có giá trị càng âm, có nghĩa là M^{n+} có tính oxyhoá yếu và M có tính khử mạnh.

Tổng quát $\mathbf{ox} + n\mathbf{e} \rightleftharpoons \mathbf{kh} \quad ; \quad \Delta G = - nF\varphi$ (quá trình khử)

➤ Thế điện cực (φ)- là đại lượng đặc trưng cho khả năng nhường và nhận electron của cặp oxyhoá- khử liên hợp.

➤ Thế điện cực phụ thuộc vào các yếu tố như : bản chất cặp oxyhoá- khử liên hợp, nồng độ, bản chất dung môi, nhiệt độ, pH môi trường, ảnh hưởng của phản ứng tạo phức, phản ứng tạo kết tủa....

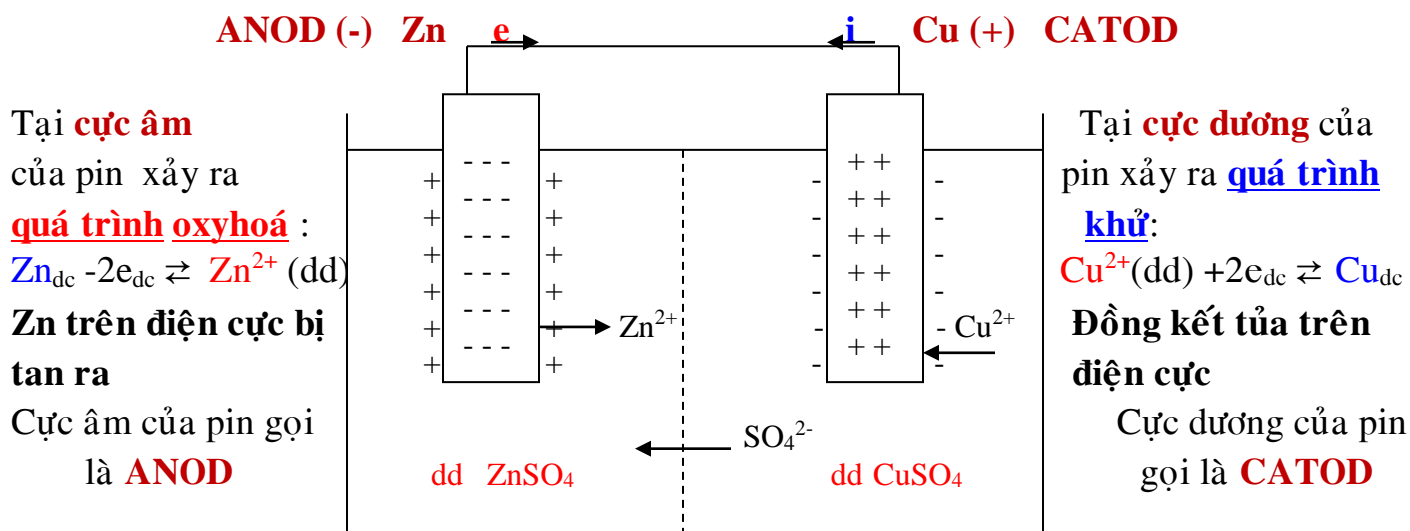
➤ Thế điện cực có giá trị càng dương thì dạng oxyhoá có tính oxyhoá càng mạnh và dạng khử có tính khử càng yếu hoặc ngược lại.

2. Cấu tạo và hoạt động của Nguyên tố Ganvanic (pin điện hóa học).

Nguyên tố Ganvanic - là dụng cụ cho phép biến hóa năng của phản ứng oxy hóa - khử thành điện năng.

* **Cấu tạo của nguyên tố Ganvanic (Cu – Zn)** gồm hai điện cực Cu và Zn, trong đó điện cực Cu nhúng vào dd $\text{CuSO}_4 1\text{M}$, điện cực Zn nhúng vào dd $\text{ZnSO}_4 1\text{M}$. Hai điện cực này được nối với nhau bởi một dây dẫn kim loại . Ở giữa có màng ngăn không cho hai dung dịch này trộn lẫn nhưng vẫn cho các ion đi qua dưới tác dụng của điện trường.

Vì Zn hoạt động hơn Cu nên trên thanh Zn có chứa nhiều electron hơn trên thanh Cu. Khi đóng mạch ngoài electron sẽ chuyển từ điện cực Zn (có thế âm hơn - điện cực âm) sang điện cực Cu (có thế dương hơn – cực dương). Kết quả làm cân bằng của các lớp điện tích kép trên hai điện cực bị phá vỡ. Để thiết lập lại cân bằng ta có:



Dưới tác dụng của điện trường các ion SO_4^{2-} từ ngăn catod sang anod bảo đảm sự trung hoà điện tích giữa hai ngăn.

Thế trên hai điện cực lại được khôi phục và quá trình chuyển electron lại xảy ra. Như vậy, trong hệ đã sinh ra một dòng điện nhờ phản ứng oxy hóa - khử xảy ra trên hai điện cực.

- Ký hiệu nguyên tố Ganvanic: $(-)\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} (\text{dd}) \parallel \text{Cu}^{2+} (\text{dd}) \mid \text{Cu} (+)$

Tổng quát:



Khi điện cực hoặc dung dịch chứa nhiều thành phần, thì chúng được ngăn cách nhau bởi dấu phẩy.

Nhận xét

*Cực dương của pin tương ứng với điện cực có thế điện cực dương hơn so với cực âm.

**Tại cực dương của pin luôn xảy ra quá trình khử (nhận electron) nên gọi là catod.*

**Tại cực âm của pin luôn xảy ra quá trình oxyhoá (cho electron) nên gọi là anod.*

*Chiều dòng điện từ cực dương sang cực âm ngược với chiều chuyển động của electron.

3. Một số loại điện cực.

a. Điện cực loại 1 - hệ gồm kim loại hoặc á kim nhúng vào dung dịch chứa ion của kim loại hoặc á kim đó.

Thực tế điện cực kim loại thông dụng và dễ chế tạo hơn điện cực á kim.

*Sơ đồ điện cực kim loại : $\text{M} \mid \text{M}^{n+}$

*Phản ứng điện cực tương ứng : $\text{M}^{n+} (\text{dd}) + ne \rightleftharpoons \text{M} (\text{r})$

b. Điện cực loại 2 - hệ gồm kim loại được phủ một hợp chất khó tan (muối, oxyt hay hydroxyt) của kim loại đó và nhúng vào dung dịch chứa anion của hợp chất khó tan đó.

* Điện cực loại 2 được biểu diễn như sau: $\text{A}^{n-} \mid \text{MA} \mid \text{M}$

* Phản ứng điện cực tương ứng : $\text{MA} + ne \rightleftharpoons \text{M} + \text{A}^{n-}$

Điện cực loại 2 có điện thế rất ổn định, dễ lập lại nên thường dùng làm điện cực so sánh.

Ví dụ – **điện cực Calomel**: $\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}, \text{Pt}$; $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

Điện cực bạc- clorua bạc: $\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}$; $\text{AgCl} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

c. Điện cực loại 3 - hệ gồm kim loại tiếp xúc với hai muối khó tan có chung anion, được nhúng vào dung dịch chứa cation của muối khó tan thứ hai.

*Sơ đồ điện cực: $\text{M}^{n+} | \text{M}'\text{A}, \text{MA} | \text{M}$

Ví dụ – $\text{Pb} | \text{PbCO}_3, \text{CaCO}_3 | \text{Ca}^{2+}$; $\text{Ca}^{2+} + \text{PbCO}_3 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CaCO}_3$

d. Điện cực khí – hệ gồm một kim loại trơ tiếp xúc đồng thời với khí và dung dịch chứa ion của khí này. Kim loại trơ sử dụng tốt nhất là Pt, nó vừa đóng vai trò truyền dẫn điện tử, vừa là chất xúc tác cho phản ứng điện cực.

Điện cực hydro (dùng làm điện cực so sánh) : $\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$; $2\text{H}^+ (\text{dd}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{k})$

e. Điện cực oxy hóa - khử - hệ gồm một điện cực trơ (Pt) nhúng vào dung dịch chứa đồng thời hai dạng oxyhoá và khử. Điện cực trơ không có khả năng tan vào dung dịch, nó chỉ có tác dụng truyền dẫn electron do phản ứng oxyhoá khử trong dung dịch gây ra. Trong hệ cũng xảy ra hai quá trình:

- Dạng khử va chạm với điện cực, nhường electron cho điện cực.
- Dạng oxy hóa sẽ nhận electron từ điện cực.

Sơ đồ điện cực: $\text{Ox} | \text{kh}, \text{Pt}$; $\text{ox} + \text{ne} \rightleftharpoons \text{kh}$

Ví dụ – điện cực $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}, \text{Pt}$; $\text{Fe}^{3+} (\text{dd}) + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} (\text{dd})$

điện cực $\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ | \text{Mn}^{2+}, \text{Pt}$; $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

4. Thế điện cực và phương trình Nernst.

a. Thế điện cực

***Thế điện cực tiêu chuẩn**- là đại lượng đặc trưng cho khả năng nhường và nhận electron của cặp oxyhoá- khử liên hợp, trong đó các chất phải ở trạng thái chuẩn

* **Trạng thái chuẩn**

- ✓ Áp suất 1atm, nhiệt độ thường chọn 25°C
- ✓ Khí (giả định là khí lý tưởng) $P_{\text{khí}} = 1 \text{ atm}$
- ✓ Rắn, lỏng : bền
- ✓ Dung dịch : $C = 1 \text{ mol/l}$ ($a = 1 \text{ mol/l}$)
- ✓ $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/l}$ ($a_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol/l}$)
- ✓ $[\text{OH}^-] = 1 \text{ mol/l}$ ($a_{\text{OH}^-} = 1 \text{ mol/l}$)

Do không thể đo được giá trị tuyệt đối thế hiệu đặc trưng của các điện cực bằng thực nghiệm, nên phải xác định thế điện cực bằng cách so sánh với thế điện cực của điện cực Hydro tiêu chuẩn mà được quy ước bằng không.

***Điện cực hydro tiêu chuẩn** là điện cực hydro làm việc ở điều kiện: $a_{H^+} = 1 \text{ mol/l}$, $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$.

Quy ước: thế điện cực của điện cực hydro tiêu chuẩn ở mọi nhiệt độ $\varphi_{H_2}^0 = 0$.

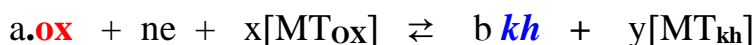
***Thế điện cực của một điện cực bất kỳ là đại lượng bằng thế hiệu của nó so với điện cực hydro tiêu chuẩn. Dấu của nó sẽ trùng với dấu điện tích của điện cực khi so với điện cực Hydro tiêu chuẩn.**

Nói cách khác, thế điện cực của một điện cực có giá trị bằng suất điện động của nguyên tố Ganvanic tạo thành từ điện cực đó và điện cực hydro tiêu chuẩn.

***Nếu điện cực làm việc ở điều kiện chuẩn thì thế đo được gọi là thế điện cực tiêu chuẩn.**

Ký hiệu : φ^0 (tra ở trang 509-511 sách Hoá Đại Cương)

b. Phương trình Nernst.



Phương trình Nernst:
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]^a \cdot [\text{MT}_{\text{ox}}]^x}{[\text{kh}]^b \cdot [\text{MT}_{\text{kh}}]^y}$$

Khi thay: $T = 298\text{K}$; $R = 8.314\text{J/mol.K}$; $F = 96500\text{Culong/mol}$ và $\ln = 2.303\lg$ vào biểu thức trên ta có:

$$\text{Ở } 25^\circ\text{C} \quad \varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]^a \cdot [\text{MT}_{\text{ox}}]^x}{[\text{kh}]^b \cdot [\text{MT}_{\text{kh}}]^y}$$

Nhận xét

➤ Thế điện cực phụ thuộc vào các yếu tố như : bản chất cặp oxy hoá- khử liên hợp, bản chất dung môi, nồng độ, nhiệt độ, pH môi trường, ảnh hưởng của phản ứng tạo phức, phản ứng tạo kết tủa...

✓ Khi nồng độ dạng oxyhoá càng lớn thì φ tăng, tính oxyhoá của dạng oxyhoá sẽ tăng, ngược lại dạng khử có tính khử giảm. Khi nồng độ dạng khử càng lớn thì φ giảm, tính oxyhoá của dạng oxyhoá sẽ giảm, ngược lại dạng khử có tính khử tăng.

✓ Nếu dạng oxyhoá tham gia tạo phức hay tạo kết tủa thì φ giảm, tính oxyhoá của dạng oxyhoá sẽ giảm, ngược lại dạng khử có tính khử tăng.

✓ Nếu dạng khử tham gia tạo phức hay tạo kết tủa thì φ tăng, tính oxyhoá của dạng oxyhoá sẽ tăng, ngược lại dạng khử có tính khử giảm.

➤ Thế điện cực có giá trị càng dương thì dạng oxyhoá có tính oxyhoá càng mạnh, dạng khử có tính khử càng yếu hoặc ngược lại.

➤ Ý nghĩa của φ^0 - khi $C_{\text{ox}} = C_{\text{kh}} = 1\text{mol/l}$, thì $\varphi = \varphi^0$.

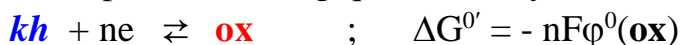
➤ Thế điện cực là đại lượng cường độ, sự thay đổi hệ số tỉ lượng không làm thay đổi giá trị của φ .

Chú ý: theo quy ước châu Mỹ dấu của φ phải có ý nghĩa nhiệt động nói lên khả năng xảy ra của quá trình điện cực.

Thế khử $\varphi^0(kh)$ – là thế phát sinh trong quá trình khử.



Thế oxyhoá $\varphi^0(ox)$ – là thế phát sinh trong quá trình oxyhoá



Vì hai phản ứng ngược chiều nhau nên ta có : trong cùng một cặp oxyhoá khử liên hợp, thế oxyhoá có giá trị bằng thế khử nhưng ngược dấu.

$$\varphi^0(kh) = -\varphi^0(ox)$$

Theo qui ước Quốc tế , trong các bảng thế điện cực chuẩn, thế điện cực được ghi ở dạng thế khử ($\text{ox} + ne \rightleftharpoons kh$) . Khi cần chuyển sang dạng oxyhoá ta cần đổi dấu của giá trị ghi trong bảng.

Ví dụ Quá trình khử : $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$ $\varphi^0(kh) = -0,763\text{V}$ (bảng tra)

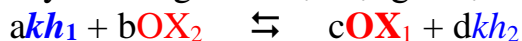
Quá trình oxyhoá : $\text{Zn} - 2e \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ $\varphi^0(ox) = +0,763\text{V}$

5. Sức điện động của Pin và chiều diễn biến của phản ứng oxyhoá- khử.

a. Sức điện động của Pin.

- **Sức điện động của Pin (E)** là hiệu điện thế cực đại xuất hiện giữa hai điện cực; có được khi nguyên tố Ganvanic hoạt động thuận nghịch, nghĩa là phản ứng oxy hóa - khử cơ sở của nó diễn ra thuận nghịch nhiệt động.

Giả sử phản ứng xảy ra trong Pin hoạt động thuận nghịch là:



Giữa sức điện động E của pin và biến thiên thế đẳng áp có mối liên hệ:

$$\Delta G = -A_{\max}' = E(neN) = -nFE$$

trong đó: n - là số electron trao đổi của phản ứng oxyhoá - khử .

F - hằng số Faraday.

Ở điều kiện tiêu chuẩn, nồng độ tất cả các chất bằng 1 đv thì:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad ; \quad E^0 - \text{sức điện động tiêu chuẩn của Pin.}$$

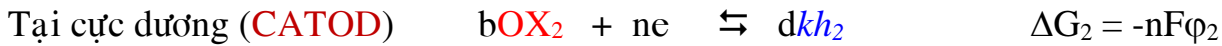
Áp dụng phương trình đẳng nhiệt Vant Hoff vào phản ứng trên ta có:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln \frac{\text{OX}_1^c \text{kh}_2^d}{\text{kh}_1^a \text{OX}_2^b} \\ -nFE &= -nFE^0 + RT \ln \frac{\text{OX}_1^c \text{kh}_2^d}{\text{kh}_1^a \text{OX}_2^b} \\ E &= E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{OX}_1^c \text{kh}_2^d}{\text{kh}_1^a \text{OX}_2^b} \end{aligned}$$

$$\text{Ở } 25^{\circ}\text{C}; \quad E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{OX_1^c kh_2^d}{kh_1^a OX_2^b}$$

b. Chiều diễn biến của phản ứng oxyhoá- khử.

Giả sử phản ứng xảy ra trong Pin là:



Hay $\Delta G = -nF(\varphi_2 - \varphi_1) = -nF(\varphi_+ - \varphi_-) = -nFE$

$$E = \varphi_+ - \varphi_- ; \quad E^0 = \varphi_+^0 - \varphi_-^0$$

**** Chiều diễn biến của phản ứng oxyhoá khử***

- ❖ Nếu $\varphi_2 > \varphi_1$ thì $E > 0$ dẫn đến $\Delta G < 0$: phản ứng tự phát theo chiều thuận.
- ❖ Nếu $\varphi_2 < \varphi_1$ thì $E < 0$ dẫn đến $\Delta G > 0$: phản ứng tự phát theo chiều nghịch.
- ❖ Nếu $\varphi_2 = \varphi_1$ thì $E = 0$ dẫn đến $\Delta G = 0$: phản ứng đạt trạng thái cân bằng hoá học.

$$\Delta G^0 = -nE^0F = -RT \ln K$$

$$\ln K = \frac{nE^0F}{RT}$$

ở 25°C

$$\lg K = \frac{nE^0}{0,059}$$

**** Quy tắc nhận biết chiều diễn ra của các phản ứng oxy hóa - khử:***

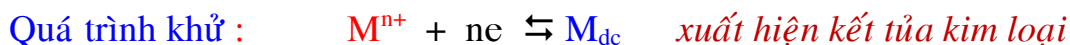
"Phản ứng oxy hóa khử xảy ra theo chiều dạng oxy hóa của cặp có thế điện cực lớn hơn sẽ oxy hóa dạng khử của cặp oxy hóa - khử có thế điện cực nhỏ hơn."



Chú ý: chỉ có thể sử dụng đại lượng thế điện cực tiêu chuẩn φ^0 để xét chiều của phản ứng oxy hóa - khử khi thế điện cực tiêu chuẩn của hai cặp cách xa nhau hoặc khi tiến hành phản ứng gần điều kiện tiêu chuẩn. Trường hợp chúng có giá trị thế điện cực tiêu chuẩn khá gần nhau hoặc điều kiện phản ứng khá khác điều kiện tiêu chuẩn thì phải tính giá trị thế điện cực (φ) ứng với điều kiện thực tế để xác định chiều của phản ứng.

6. Pin nồng độ- gồm hai điện cực tạo bởi cùng một kim loại, nhúng vào hai dung dịch của cùng một chất điện ly (có cation là kim loại làm điện cực) nhưng có nồng độ khác nhau.

- Cực dương (**CATOD**) là điện cực có nồng độ dung dịch lớn hơn (C_+) nên có thế khử lớn hơn.



- Cực âm (**ANOD**) – là điện cực có nồng độ dung dịch nhỏ hơn (C_-) nên có thế khử nhỏ hơn.

Quá trình oxyhoá : $M_{dc} - ne \rightleftharpoons M^{n+}$ *điện cực bị tan ra*

- Chiều vận chuyển của electron là từ cực âm (có nồng độ nhỏ) sang cực dương (có nồng độ lớn). Chiều dòng điện thì ngược lại.

Sức điện động của Pin nồng độ.

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_+}{C_-} \quad ; \quad \text{ở } 25^\circ\text{C} \quad E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_+}{C_-}$$

Ví dụ - $(-)Ag | C_2, Ag^+ || Ag^+, C_1 | Ag (+) \quad C_1 > C_2$

Tại cực dương (catod) có thể φ_1 : $Ag^+ (dd) + 1e \rightleftharpoons Ag_{dc}$

Tại cực âm (anod) có thể φ_2 : $Ag_{dc} - 1e \rightleftharpoons Ag^+ (dd)$

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad ; \quad \text{ở } 25^\circ\text{C} \quad E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_1}{C_2}$$

cuu duong than cong. com

cuu duong than cong. com