

CHƯƠNG 1 LIÊN KẾT

1.1. Liên kết hóa học

Liên kết hóa học đề cập đến lực hấp dẫn giữ các nguyên tử trong hợp chất lại với nhau. Trong khoảng năm 1916 – 1920, G. N. Lewis và I. Langmuir đặt cơ sở cho lý thuyết liên kết hóa học hiện đại. Theo Lewis và Langmuir, các hợp chất ion hình thành từ quá trình chuyển electron giữa các tiểu phân trong khi hợp chất cộng hóa trị liên quan đến quá trình dùng chung các electron giữa hai nguyên tử. Từ các quan điểm này kết hợp với lý thuyết cơ học lượng tử, các lý thuyết về liên kết hóa học ra đời nhằm giải thích và dự đoán sự hình thành liên kết của các hợp chất. Hai lý thuyết quan trọng về liên kết:

- Thuyết VB (Valence bond theory)
- Thuyết MO (Molecular orbital theory)

Đặc tính liên kết khác nhau dẫn đến sự khác biệt về tính chất giữa các hợp chất ion và hợp chất cộng hóa trị (Bảng 1.1.1)

Bảng 1.1.1 Sự khác biệt giữa hợp chất ion và hợp chất cộng hóa trị

Hợp chất ion	Hợp chất cộng hóa trị
1. Điều kiện bình thường (nhiệt độ phòng và 1atm) tồn tại ở thể rắn với nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi cao.	Điều kiện bình thường (nhiệt độ phòng và 1atm) tồn tại ở thể khí, lỏng hoặc rắn với nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi thường thấp.
2. Nhiều chất tan trong dung môi phân cực như nước và tan rất ít trong dung môi không phân cực như CCl_4 .	Nhiều chất tan trong dung môi không phân cực như CCl_4 và tan rất ít trong dung môi phân cực như nước.
3. Trạng thái nóng chảy dẫn điện tốt	Trạng thái lỏng và nóng chảy không dẫn điện
4. Dung dịch nước dẫn điện tốt	Dung dịch nước thường dẫn điện kém
5. Thường được hình thành từ các nguyên tố có tính chất (ái lực electron, năng lượng ion hóa, độ âm điện) rất khác nhau	Thường được hình thành từ các nguyên tố có tính chất (ái lực electron, năng lượng ion hóa, độ âm điện) tương tự nhau

Để có thể hình thành liên kết hóa học giữa các nguyên tử, các electron tham gia vào thực hiện liên kết phải có ái lực với hạt nhân kém, có năng lượng cao. Như vậy, tất cả các electron và orbital tham gia tạo liên kết đều là các electron hóa trị và orbital hóa trị của nguyên tử.

1.1.1. Liên kết ion

1.1.1.1. Điều kiện hình thành và tính chất

Liên kết ion là dạng liên kết hóa học liên quan đến lực hút tĩnh điện giữa các ion trái dấu. Các nguyên tử có khả năng thu nhận thêm các electron sẽ hình thành các ion tích điện âm – anion; các nguyên tử có khả năng nhường các electron sẽ hình thành các ion tích điện dương – cation. Những hợp chất ion đơn giản hình thành từ:

- ❖ Nguyên tử có ái lực electron mạnh: phi kim \Rightarrow hình thành anion
- ❖ Nguyên tử có năng lượng ion hóa nhỏ: kim loại \Rightarrow hình thành cation

Bên cạnh các ion đơn giản một nguyên tử hình thành từ các nguyên tử kim loại và phi kim, các hợp chất ion có thể hình thành từ sự kết hợp của các ion phức tạp nhiều nguyên tử.

Vì bản chất chung của liên kết ion là tương tác tĩnh điện Coulomb nên liên kết ion có tính chất bất định hướng và bất bão hòa. Điều này có nghĩa là mỗi ion sẽ hút được vô số các ion trái dấu bất kể những ion ở vị trí như thế nào trong không gian, dẫn đến một hợp chất ion sẽ tồn tại lượng vô cùng lớn các ion và công thức hợp chất chỉ thể hiện tỷ lệ mol các ion.

1.1.1.2. Độ bền của liên kết ion

Như vậy dựa vào giá trị năng lượng ion hóa và ái lực electron chúng ta có thể dự đoán khả năng hình thành hợp chất ion. Tuy nhiên, vì các giá trị này chỉ đo lường khả năng nhường nhận electron khi nguyên tử ở trạng thái cô lập, thể khí trong khi ở điều kiện bình thường (25°C và 1atm) các hợp chất ion tồn tại ở thể rắn nên năng lượng ion hóa và ái lực electron không giúp dự đoán mức độ bền vững của hợp chất ion. Ở thể rắn, mỗi một cation sẽ được bao quanh bởi một số lượng nhất định các anion và ngược lại. Do đó độ bền của hợp chất ion phụ thuộc vào sự liên kết của tất cả các liên kết ion chứ không chỉ vào liên kết của một cặp cation – anion. Giá trị đánh giá độ bền của hợp chất ion là năng lượng mạng tinh thể.

Năng lượng mạng tinh thể (ký hiệu là $U_{\text{mạng}}$) của hợp chất ion là năng lượng tỏa ra khi hình thành 1 mol hợp chất ion từ các ion riêng rẽ ở thể khí.



Hay: năng lượng mạng của hợp chất ion là năng lượng cần cung cấp để phá vỡ 1 mol hợp chất ion thành các ion riêng rẽ ở thể khí.



Giá trị tuyệt đối của năng lượng mạng tinh thể càng lớn tương ứng hợp chất ion càng bền vững.

Để dự đoán năng lượng mạng tinh thể ion của hợp chất ion đơn giản, có thể sử dụng phương trình Born – Landé hay chu trình Born Haber

❖ **Phương trình Born – Landé**

Trong hợp chất ion, bên cạnh lực hút tĩnh điện Coulomb còn có lực đẩy giữa các electron, lực đẩy giữa các hạt nhân nên độ bền của hợp chất liên quan đến tất cả các lực hút và lực đẩy. Phương trình Born – Landé biểu diễn mối liên hệ giữa năng lượng mạng của hợp chất ion theo các lực tồn tại trong hợp chất:

$$\Delta U(0K) = - \frac{NA|q_+||q_-|e^2}{4\pi\epsilon_0(r_+ + r_-)} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1.1)$$

N	số Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)	ϵ_0	hằng số điện môi trong chân không ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)
A	hằng số Madelung		
q_+, q_-	điện tích tương ứng của cation và anion	e	điện tích của electron ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)
r_+, r_-	bán kính tương ứng của cation và anion	n	hằng số đẩy Born

Trong phương trình (1.1), hằng số Madelung A thay đổi tùy thuộc kiểu mạng tinh thể tức cách sắp xếp của các ion trong mạng tinh thể; hằng số đẩy Born thay đổi tùy thuộc vào cấu hình electron của ion. Phương trình (1.1) có thể viết lại:

$$U = -k \frac{|q_+||q_-|}{(r_+ + r_-)}$$

Như vậy có thể thấy nếu các hợp chất ion có cùng kiểu mạng tinh thể và cấu hình electron của các ion tương tự nhau thì có thể so sánh năng lượng mạng tinh thể của các hợp chất ion thông qua so sánh điện tích và bán kính ion.

Ví dụ: Năng lượng mạng tinh thể của NaCl là 787 kJ/mol. Hãy so sánh năng lượng mạng tinh thể và so sánh với giá trị năng lượng mạng tinh thể của NaCl trong các trường hợp: CsCl, KCl, RbCl và LiCl. Các hợp chất này có kiểu mạng tinh thể giống như NaCl.

Giải: Vì các hợp chất đều là hợp chất ion và kiểu mạng tinh thể giống nhau nên năng lượng mạng phụ thuộc vào điện tích và bán kính của ion.

$$F \sim \frac{|q^+||q^-|}{(r^+ + r^-)}$$

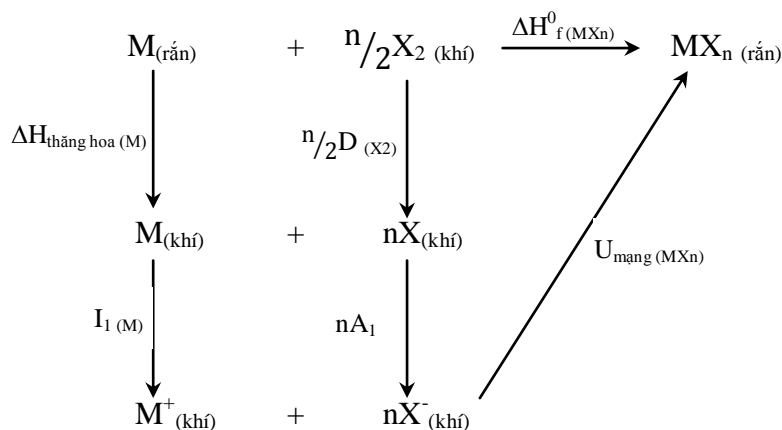
Các hợp chất ion trên có cùng anion là Cl^- và cation đều có điện tích +1 nên năng lượng mạng chỉ phụ thuộc vào bán kính của cation.

Theo chiều từ: $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ bán kính ion tăng dần vì các ion này cùng điện tích và xuất phát từ cùng nhóm 1A.

⇒ Năng lượng mạng tinh thể của các hợp chất giảm dần: $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl} > \text{RbCl} > \text{CsCl}$

Các hợp chất KCl, RbCl và CsCl có năng lượng mạng nhỏ hơn 787 kJ/mol; LiCl có năng lượng mạng lớn hơn 787 kJ/mol.

❖ Chu trình Born – Haber



Hình 1.1.1 Chu trình Born Haber cho hợp chất ion đơn giản

Chu trình Born Haber dự đoán năng lượng mạng tinh thể của hợp chất ion theo nguyên lý 1 của nhiệt động lực học hóa học. Theo đó, hợp chất MX_n rắn có thể hình thành từ các đơn chất hay từ các ion riêng rẽ ở thể khí và tổng năng lượng của hai quá trình bằng nhau, tức là:

$$\Delta H_f^0(MX_n) = \Delta H_{\text{thăng hoa}}(M) + I_{1(M)} + \frac{n}{2}D_{X_2} + nA_{1(X)} + U_{\text{mạng}}(MX_n)$$

$$\Rightarrow U_{\text{mạng}}(MX_n) = \Delta H_f^0(MX_n) - (\Delta H_{\text{thăng hoa}}(M) + I_{1(M)} + \frac{n}{2}D_{X_2} + nA_{1(X)})$$

$\Delta H_f^0(MX_n)$	enthalpy of formation of MX_n	$I_{1(M)}$	first ionization energy of metal M
$\Delta H_{\text{thăng hoa}}(M)$	heat of sublimation of metal M	D_{X_2}	bond dissociation energy of X_2
		$A_{1(X)}$	electron affinity of X

1.1.2. Liên kết cộng hóa trị

1.1.2.1. Điều kiện hình thành và tính chất

Các lý thuyết liên kết đều đưa đến điểm chung là sự gia tăng mật độ electron trên khoảng cách liên nhân và các nguyên tử giữ với nhau nhờ lực hút của các hạt nhân với đám mây electron giữa hai hạt nhân. Sự gia tăng mật độ electron trên đường nối liên nhân liên quan đến sự xen phủ của các orbital hóa trị của những nguyên tử tham gia hình thành liên kết. Do đó để hình thành liên kết cộng hóa trị, các nguyên tử phải có tính chất tương tự nhau. Các nguyên tử này có thể:

- Cùng nguyên tố \Rightarrow tạo thành liên kết cộng hóa trị không phân cực
- Nguyên tử của các nguyên tố khác nhau \Rightarrow tạo thành liên kết cộng hóa trị phân cực.

Các dữ liệu thực nghiệm cho thấy các hợp chất cộng hóa trị bao gồm những nguyên tử liên kết với nhau theo các vị trí, các hướng xác định trong không gian và mỗi nguyên tử chỉ

thực hiện một số lượng liên kết nhất định. Chính vì vậy, tính chất điển hình của liên kết cộng hóa trị là định hướng và bão hòa. Liên kết cộng hóa trị được đặc trưng bằng các tính chất:

- Số phối trí của nguyên tử: số liên kết sigma mà nguyên tử đó thực hiện được trong hợp chất. Số phối trí tương ứng với số nguyên tử biên.
- Hóa trị của nguyên tử: trong hợp chất cộng hóa trị, hóa trị của một nguyên tử là số liên kết cộng hóa trị mà nguyên tử đó thực hiện được trong hợp chất.
- Độ dài liên kết: khoảng cách giữa hai hạt nhân nguyên tử tham gia tạo liên kết
- Góc liên kết: góc tạo bởi hai đường thẳng nối từ hạt nhân một nguyên tử với hạt nhân của hai nguyên tử khác cùng liên kết với nguyên tử trên
- Năng lượng liên kết cộng hóa trị (năng lượng nguyên tử hóa): năng lượng cần thiết để phá vỡ 1 mol liên kết cộng hóa trị thành các nguyên tử riêng rẽ ở thể khí.

a. *Thuyết VSEPR (Valence shell electron pair repulsion theory – lý thuyết về sức đẩy của cặp electron hóa trị)*

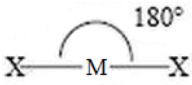
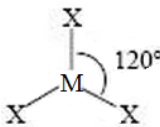
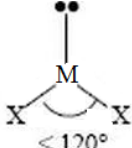
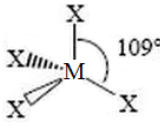
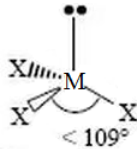

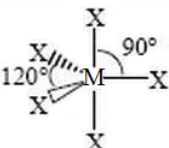
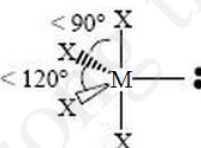
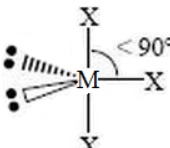
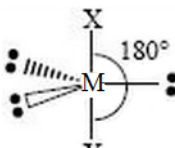
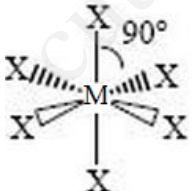
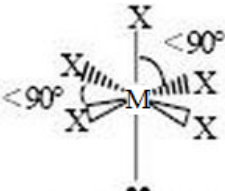
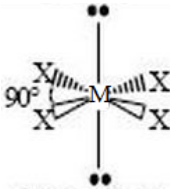
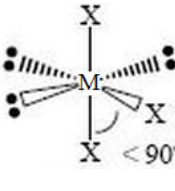
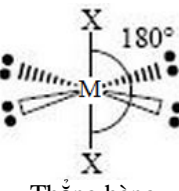
Lý thuyết này cho phép dự đoán dạng hình học, góc liên kết của các phân tử cộng hóa trị hoặc các ion đa nguyên tử có liên kết cộng hóa trị dựa trên việc xem xét lực đẩy giữa các cặp electron liên kết (ký hiệu BE) và các cặp electron không liên kết (ký hiệu là E) quanh nguyên tử trung tâm.

- Các cặp electron đẩy nhau với độ mạnh của lực đẩy thay đổi: các cặp electron không liên kết đẩy nhau mạnh nhất; kế tiếp là giữa cặp electron không liên kết và cặp electron không liên kết; lực đẩy yếu nhất là giữa các cặp electron liên kết.

$$E - E > E - BE > BE - BE$$

- Lực đẩy giữa các cặp electron gia tăng sẽ làm năng lượng của hệ tăng và kém bền. Chính vì vậy để giảm năng lượng đẩy, các đôi electron phải sắp xếp xa nhau nhất có thể, theo nguyên tắc:
 - Đôi electron không liên kết E chiếm vùng không gian rộng hơn đôi electron liên kết (BE)
 - Vùng không gian chứa electron liên kết ba > vùng không gian chứa electron liên kết đôi > vùng không gian chứa electron liên kết đơn
- Sự sắp xếp của các đôi electron hình thành nên dạng hình học của hợp chất (Bảng 1.1.2)

Bảng 1.1.2 Dạng hình học của phân tử cộng hóa trị theo thuyết VSEPR

Số đôi e quanh NTTT	Số đôi e không liên kết trên NTTT				
	0	1	2	3	4
2	 Thẳng hàng				
3	 Tam giác đều	 Dạng góc			
4	 Tứ diện đều	 Tháp tam giác	 Dạng góc		
5	 Lưỡng tháp tam giác đều	 Bập bênh	 Chữ T	 Thẳng hàng	
6	 Bát diện đều	 Tháp vuông	 Vuông phẳng	 Chữ T	 Thẳng hàng

b. Thuyết VB

Theo thuyết VB, các nguyên tử khi tiến lại gần nhau đến một khoảng cách xác định thì orbital của các nguyên tử sẽ xen phủ nhau và làm gia tăng mật độ electron giữa hai hạt nhân của hai nguyên tử, hình thành một liên kết cộng hóa trị. Các orbital tham gia xen phủ phải:

- Có năng lượng tương đương nhau
- Có sự định hướng phù hợp trong không gian để sự xen phủ hiệu quả
- Mỗi orbital của mỗi nguyên tử chỉ chứa 1 electron hoặc một nguyên tử có orbital hóa trị chứa một cặp electron và orbital của nguyên tử kia trống. Sự xen phủ theo cách thứ hai hình thành nên liên kết cộng hóa trị theo kiểu cho – nhận (liên kết phối trí).

Như vậy sau khi xen phủ, vùng không gian xen phủ chỉ chứa 2 electron có spin ngược chiều.

Tùy thuộc vào hình dạng và sự định hướng của orbital nguyên tử tham gia xen phủ mà có thể hình thành các loại liên kết chính như sau:

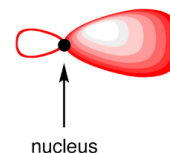
- Liên kết sigma (σ): các orbital xen phủ theo hướng trục nối giữa hai hạt nhân (trục liên nhân) và mật độ electron xen phủ gia tăng ngay trên đường nối giữa hai hạt nhân
- Liên kết pi (π): Các orbital xen phủ bên và mật độ electron xen phủ gia tăng về hai phía của trục liên nhân

Vì liên kết sigma làm gia tăng mật độ electron trên trục liên nhân nhiều hơn so với liên kết pi nên liên kết sigma bền vững hơn và được ưu tiên hình thành trước trong quá trình tạo liên kết giữa các nguyên tử. Sau khi hình thành liên kết sigma, nếu các orbital còn lại của các nguyên tử có định hướng phù hợp sẽ tiếp tục xen phủ để hình thành thêm một liên kết pi tạo nên liên kết đôi (hay liên kết kép: bao gồm một liên kết sigma và một liên kết pi) hoặc hai liên kết pi tạo nên liên kết ba (bao gồm 1 liên kết sigma và 2 liên kết pi).

❖ Sự lai hóa các orbital nguyên tử

Trong nhiều trường hợp, khi sử dụng thuyết VB như trên để giải thích sự hình thành liên kết dẫn đến kết quả sai lệch so với thực nghiệm. Điển hình như phân tử metan trong thực tế có cấu trúc tứ diện đều với các góc liên kết $H - C - H = 109,5^\circ$ và chiều dài các liên kết như nhau nhưng khi dự đoán bằng thuyết VB thì cho thấy chiều dài các liên kết $C - H$ khác nhau và góc liên kết $H - C - H < 109,5^\circ$. Nhằm giải quyết các trường hợp tương tự, Pauling – Slater đưa ra giả thiết về sự lai hóa các orbital nguyên tử:

- Trước khi tham gia xen phủ, các orbital của một nguyên tử sẽ tổ hợp với nhau theo các tỷ lệ xác định để hình thành các orbital nguyên tử mới gọi là các orbital lai hóa.
- Các orbital lai hóa có các đặc điểm:
 - o Hình dạng giống nhau (hình dạng khác so với hình dạng các orbital nguyên tử trước khi lai hóa) - Hình 1.1.2.
 - o Mức năng lượng như nhau và có giá trị trung bình giữa các orbital nguyên tử tham gia lai hóa
 - o Định hướng trong không gian khác nhau
 - o Chỉ phù hợp để xen phủ tạo liên kết sigma

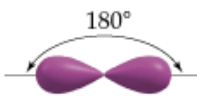
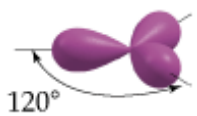
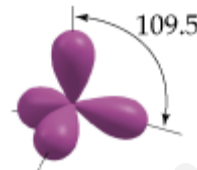
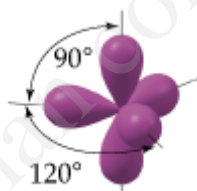
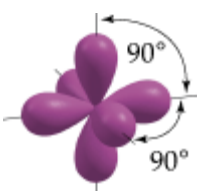


Hình 1.1.2 Sự phân bố xác suất hiện diện electron đối với orbital lai hóa (hình dạng orbital lai hóa)

Đối với các phân tử hay ion chỉ có một NTĐT, thông thường chỉ cần xác định trạng thái lai hóa của NTĐT để giải thích sự hình thành liên kết, dự đoán dạng hình học và góc liên kết. Một số

trạng thái lai hóa của NTTT, sự phân bố các orbital lai hóa và dạng hình học tương ứng trong không gian trình bày ở Bảng 1.1.3.

Bảng 1.1.3 Một số trạng thái lai hóa thường gặp

Trạng thái lai hóa của NTTT	Sự phân bố các orbital lai hóa trong không gian	Dạng hình học
sp		Thẳng hàng
sp^2		Tam giác đều
sp^3		Tứ diện đều
sp^3d		Lưỡng tháp tam giác
sp^3d^2 hay d^2sp^3		Bát diện đều

❖ **Xác định trạng thái lai hóa, dạng hình học của nguyên tử trong phân tử hay ion**

Trường hợp tổng quát, để xác định trạng thái lai hóa của nguyên tử và dạng hình học của phân tử cần tiến hành các bước:

- Vẽ công thức Lewiss
- Xác định số vùng electron quanh nguyên tử
- Số orbital lai hóa = số vùng electron \Rightarrow trạng thái lai hóa
- Xác định trong số các vùng electron có bao nhiêu vùng electron không liên kết \Rightarrow dạng hình học của phân tử hay ion dựa vào thuyết VSEPR

Trường hợp các phân tử hay ion chỉ có một NTTT thì việc xác định trạng thái lai hóa của NTTT như sau:

$$n = (\text{số electron hóa trị của NTĐT} - \text{điện tích ion} + \text{số nguyên tử biên}) / 2$$

n số orbital lai hóa

Lưu ý: khi nguyên tử biên có thể thực hiện liên kết pi với NTĐT (như O, S) thì không tính vào công thức trên.

Ví dụ: Xác định trạng thái lai hóa của NTĐT và dạng hình học của phân tử và ion sau: SO_2 , PO_4^{3-} , NH_4^+

Giải:

a. SO_2 : NTĐT là S, nguyên tử biên là O

$$\text{Số orbital lai hóa} \quad n = 6/2 = 3$$

\Rightarrow NTĐT là S lai hóa $\text{sp}^2 \Rightarrow$ phân tử SO_2 có dạng góc

b. PO_4^{3-} : NTĐT là P, nguyên tử biên là O

$$\text{Số orbital lai hóa} \quad n = (5 - (-3))/2 = 4$$

\Rightarrow NTĐT là P lai hóa $\text{sp}^3 \Rightarrow$ ion PO_4^{3-} có dạng tứ diện đều

c. NH_4^+ : NTĐT là N, nguyên tử biên là H

$$\text{Số orbital lai hóa} \quad n = (5 - 1 + 4) / 2 = 4$$

\Rightarrow NTĐT là N lai hóa $\text{sp}^3 \Rightarrow$ ion NH_4^+ có dạng tứ diện đều

1.1.2.2. Độ bền của liên kết cộng hóa trị

Đối với hợp chất gồm hai nguyên tử, giá trị năng lượng liên kết hay năng lượng nguyên tử hóa có thể dùng để đánh giá độ bền của liên kết cộng hóa trị. Giá trị tuyệt đối của năng lượng liên kết càng lớn tức liên kết cộng hóa trị càng bền vững.

Đối với những hợp chất có từ 3 nguyên tử trở lên, năng lượng để phá vỡ mỗi liên kết không giống nhau, cho dù là các liên kết đều giống nhau. Chính vì vậy, trong đại đa số trường hợp giá trị năng lượng liên kết trung bình được sử dụng để đánh giá độ bền liên kết cộng hóa trị.

Ví dụ: Năng lượng tách H trong phân tử CH_4 thay đổi như sau



Năng lượng liên kết trung bình của liên kết C – H là:

$$\bar{E} = \frac{E_1 + E_2 + E_3 + E_4}{4} = 98 \text{ kcal/mol}$$

Đối với liên kết giữa hai nguyên tử nhất định nào đó, bậc liên kết và độ dài liên kết có liên quan đến độ bền của liên kết cộng hóa trị như sau:

Bậc liên kết	1	2	3
Chiều dài liên kết	Giảm →		
Độ bền liên kết	Tăng →		

Sự thay đổi này do sự hiện diện của liên kết pi làm gia tăng mật độ electron trên khoảng cách giữa hai hạt nhân dẫn đến hai hạt nhân giữ với nhau chặt hơn nên liên kết bền hơn và khoảng cách liên nhân được rút ngắn.

Ví dụ: Sự thay đổi năng lượng liên kết giữa hai nguyên tử: C – C và C – O

Liên kết	Năng lượng liên kết (kcal/mol)	Liên kết	Năng lượng liên kết (kcal/mol)
C – C	82,87	C – O	84
C = C	143	C = O	182
C ≡ C	194		

Một cách tổng quát, độ bền của liên kết cộng hóa trị phụ thuộc các yếu tố sau:

- Mức độ đồng năng (sự tương đương về năng lượng) giữa các orbital tham gia xen phủ càng lớn ⇒ liên kết càng bền
- Diện tích vùng orbital xen phủ lớn ⇒ liên kết càng bền
- Mật độ electron trong vùng orbital xen phủ lớn ⇒ liên kết càng bền

Ví dụ: So sánh độ bền nhiệt của các hợp chất H₂O, H₂S, H₂Te, H₂Se. Giải thích?

Giải: Độ bền nhiệt của các phân tử cộng hóa trị phụ thuộc vào độ bền của liên kết cộng hóa trị trong hợp chất. Các phân tử cộng hóa trị trên có liên kết cộng hóa trị H – X với X là các nguyên tố nhóm 6A. Liên kết H – X được hình thành từ sự xen phủ của orbital 1s chứa electron độc thân của H với orbital np (n là số thứ tự chu kì) chứa electron độc thân của nguyên tố nhóm 6A. Theo thứ tự từ trên xuống dưới của nguyên tố nhóm 6A là O, S, Se, Te, sự biến thiên của các yếu tố ảnh hưởng đến liên kết cộng hóa trị H – X như sau:

- Sự chênh lệch năng lượng giữa orbital 1s và np tăng dần ⇒ độ bền liên kết giảm
- Thể tích vùng orbital xen phủ tăng vì kích thước orbital np tăng ⇒ độ bền liên kết tăng
- Mật độ electron trong vùng orbital xen phủ giảm vì thể tích xen phủ tăng nhưng số electron trong vùng xen phủ không đổi ⇒ độ bền liên kết giảm

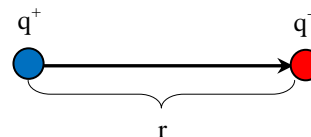
⇒ nhìn chung, độ bền liên kết H – X giảm

⇒ độ bền nhiệt của các phân tử cộng hóa trị giảm theo thứ tự $H_2O > H_2S > H_2Se > H_2Te$

1.1.2.3. Moment lưỡng cực và sự phân cực của phân tử cộng hóa trị

Sự phân bố không đều giữa tâm điện tích dương và điện tích âm làm xuất hiện lưỡng cực điện. Một lưỡng cực điện được đặc trưng:

- Độ lớn của lưỡng cực: $\mu = q \times r$
q: điện tích (C)
r: khoảng cách giữa hai điện tích điểm (m)
 μ : độ lớn của moment lưỡng cực (C.m hay Debye)
 $1 \text{ C.m} = 2,9979 \cdot 10^{29} \text{ D}$
- Phương và chiều: hướng từ cực (+) đến cực (-)



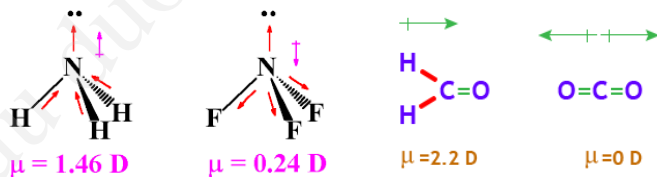
Hình 1.1.3 Vectơ moment lưỡng cực

Trong phân tử cộng hóa trị, lưỡng cực xuất hiện khi:

- Liên kết cộng hóa trị phân cực
- Đôi electron hóa trị không liên kết

Trường hợp phân tử có tổng các vectơ moment lưỡng cực khác 0 ($\mu \neq 0$) thì phân tử có moment lưỡng cực vĩnh cửu và phân tử đó phân cực. Ngược lại, khi tổng các vectơ moment lưỡng cực trong phân tử bằng 0 ($\mu = 0$) thì phân tử không có moment lưỡng cực vĩnh cửu và phân tử đó không phân cực. Đặc tính phân cực của phân tử cộng hóa trị phụ thuộc vào cấu trúc electron của hệ và dạng hình học của phân tử. Dự đoán tính chất phân cực của phân tử góp phần dự đoán khả năng tan của phân tử cộng hóa trị:

- Phân tử cộng hóa trị phân cực ⇒ dễ tan trong dung môi phân cực
- Phân tử cộng hóa trị không phân cực ⇒ dễ tan trong dung môi không phân cực



Hình 1.1.4 Moment lưỡng cực của vài phân tử: NH_3 , NF_3 , $HCHO$, CO_2

Để xác định tính phân cực của phân tử cần:

- Bước 1: Xác định dạng hình học của phân tử
- Bước 2: Xác định phương và chiều của các vectơ moment lưỡng cực thành phần
- Bước 3: Xác định các vectơ moment lưỡng cực thành phần có triệt tiêu nhau hay không

Tổng quát, các bước xác định tính phân cực của phân tử được tóm tắt ở Hình 1.1.5.

Ví dụ: Xác định tính phân cực của các phân tử BF_3 và SO_2

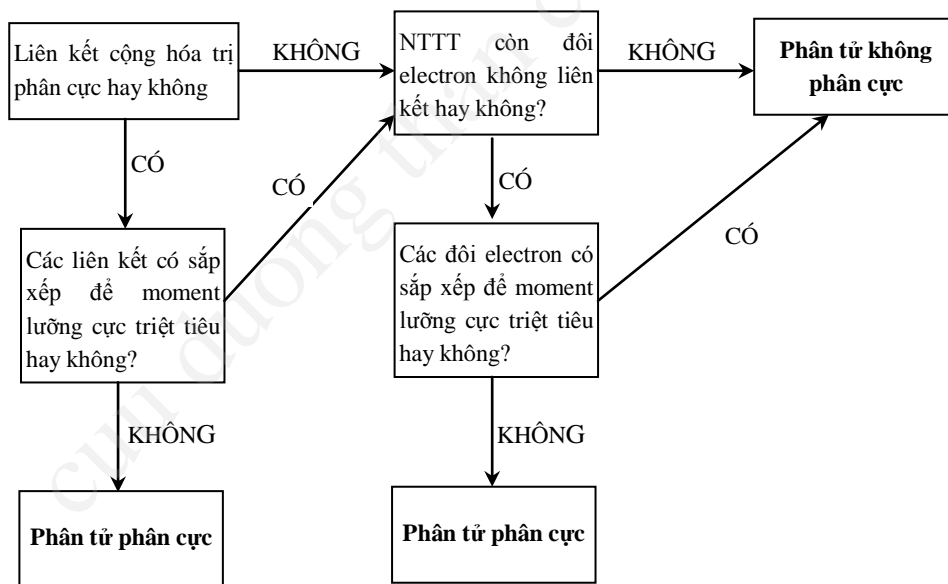
Giải:

a. Xét phân tử BF_3

- NTĐT là B có trạng thái lai hóa sp^2
 - Liên kết B – F là liên kết cộng hóa trị phân cực với các vector hướng từ B đến F
 - Trên NTĐT không còn đôi electron không liên kết
- \Rightarrow Phân tử BF_3 có dạng tam giác đều \Rightarrow các vector sắp xếp theo hướng triệt tiêu nhau
- \Rightarrow Phân tử không phân cực

b. Xét phân tử SO_2

- NTĐT là S lai hóa sp^2
 - Liên kết S – O là liên kết cộng hóa trị phân cực với các vector hướng từ S đến O
 - Phân tử SO_2 có dạng góc \Rightarrow Các liên kết sắp xếp theo hướng không triệt tiêu moment lưỡng cực của nhau
- \Rightarrow Phân tử phân cực



Hình 1.1.5 Các bước xác định phân tử cộng hóa trị có phân cực hay không

1.1.3. Liên kết kim loại

1.1.3.1. Điều kiện hình thành

Thực nghiệm cho thấy đa số các nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn khi ở trạng thái đơn chất thể hiện những tính chất khác biệt so với hợp chất ion và cộng hóa trị. Các đơn chất này có các tính chất:

- Dẫn điện, dẫn nhiệt tốt ở trạng thái rắn
- Đặc tính mềm dẻo nên dễ kéo dài, dễ uốn và dễ dát mỏng
- Có khả năng phản xạ ánh sáng (ánh kim) khi ở dạng khối

Những chất thể hiện các đặc tính như trên được xếp vào loại các chất có liên kết kim loại. Về mặt cấu tạo nguyên tử, các kim loại là những nguyên tố có:

- Số electron lớp ngoài cùng: từ 1 đến 3 (một số trường hợp có thể có 4 electron lớp ngoài cùng như Sn và Pb)
- Tổng năng lượng ion hóa đối với các electron lớp ngoài cùng nhỏ

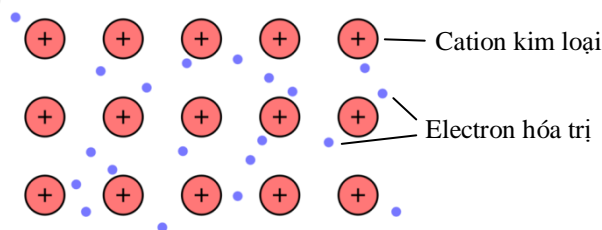
Từ những đặc điểm về cấu tạo nguyên tử như trên có thể thấy đại đa số các nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn là các kim loại.

- Tất cả các nguyên tố s (trừ H): số electron lớp ngoài cùng (chính là số electron hóa trị) từ 1 – 2 electron
- Tất cả các nguyên tố d và nguyên tố f: số electron ngoài cùng ở trên phân lớp ns (n là số thứ tự chu kỳ) từ 1 - 2 electron
- Một số nguyên tố p có bán kính lớn: số electron ngoài cùng ở trên phân lớp ns và np từ 1 – 4 electron

1.1.3.2. Các lý thuyết giải thích sự hình thành liên kết kim loại

a. Thuyết biển electron

Theo lý thuyết này, electron hóa trị trong nguyên tử kim loại liên kết yếu với hạt nhân nên dễ dàng thắng được lực hút này và di chuyển tự do trong toàn bộ mạng lưới. Như vậy, trong mạng lưới tinh thể các cation chỉ dao động quanh vị trí cân bằng là các nút mạng và tồn tại tương tác tĩnh điện giữa cation tích điện dương và các electron tự do tích điện âm.



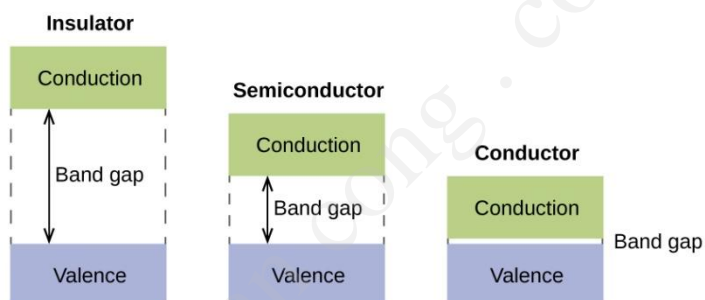
Hình 1.1.6 Mô hình liên kết kim loại theo lý thuyết biển electron

b. Thuyết dải năng lượng

Thuyết dải năng lượng dựa trên cơ sở thuyết MO để giải thích sự hình thành liên kết kim loại. Theo MO, khi hình thành liên kết các electron không định xứ tại các nguyên tử mà phân bố trong toàn hệ, trên các orbital phân tử (MO) liên kết và phản liên kết. Khi hệ gồm số lượng vô cùng lớn các nguyên tử (tinh thể kim loại), xuất phát từ N orbital nguyên tử sẽ hình thành thành N/2 MO liên kết và N/2 MO phản liên kết. Các MO này có mức năng lượng rất gần nhau và tạo thành các dải năng lượng. Các electron của N nguyên tử sẽ phân bố trên các MO theo qui tắc bền vững về mặt năng lượng, qui tắc Hund và nguyên lý loại trừ Pauli.

Vùng năng lượng cao nhất có electron chiếm giữ gọi là vùng hóa trị (valence band). Vùng có năng lượng thấp nhất không có electron chiếm giữ gọi là vùng dẫn (conduction band). Giữa hai vùng có khoảng cách năng lượng gọi là vùng cấm (band gap). Tùy thuộc vào cấu tạo electron, mức năng lượng và mức độ che phủ của các orbital nguyên tử ban đầu mà bề rộng của các vùng năng lượng khác nhau, mức độ che phủ nhau của các vùng năng lượng cũng khác nhau.

- Đối với kim loại: vùng dẫn và vùng hóa trị che phủ nhau hoặc cách nhau một khoảng năng lượng rất nhỏ (thông thường năng lượng vùng cấm bé hơn 0,1 eV) nên electron dễ dàng chuyển từ vùng hóa trị sang vùng dẫn và di chuyển tự do nên kim loại dẫn điện tốt.
- Chất rắn bán dẫn (semiconductor): năng lượng vùng cấm khoảng 0,1 – 3,0 eV. Để electron chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn thì cần cung cấp năng lượng từ bên ngoài (ánh sáng, nhiệt độ,...) đủ để thắng năng lượng vùng cấm
- Chất rắn cách điện (insulator): năng lượng vùng cấm rất lớn, trên 3,0 eV.



Hình 1.1.7 Mô hình lý thuyết dải năng lượng giải thích tính dẫn điện của chất cách điện, chất bán dẫn và chất dẫn

1.1.4. Sự không định ranh giới giữa các liên kết

Liên kết cộng hóa trị và liên kết ion là hai giới hạn của liên kết, được phân loại dựa vào sự phân bố mật độ electron.

- Liên kết ion: mật độ electron tham gia liên kết tập trung quanh một hạt nhân nguyên tử xác định
- Liên kết cộng hóa trị: mật độ electron tham gia liên kết phân bố đều trên khoảng cách giữa hai hạt nhân đối với liên kết cộng hóa trị không phân cực. Đối với liên kết cộng hóa trị phân cực, mật độ electron tham gia liên kết cũng phân bố trên khoảng cách giữa hai hạt nhân nhưng lệch về phía một nguyên tử có độ âm điện lớn hơn.

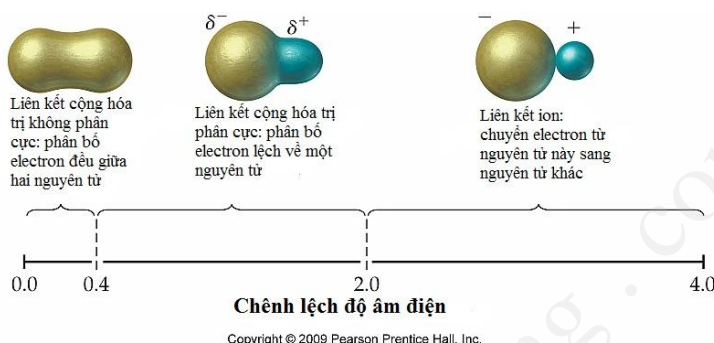
Như vậy, trong liên kết cộng hóa trị có phần nào đó tính ion. Ngoài ra, trên cơ sở cơ học lượng tử chúng ta biết rằng không có vùng không gian mà tại đó xác suất hiện diện electron bằng 0. Do đó trong thực tế không có hợp chất ion 100%, tức là không có sự chuyển electron hoàn toàn từ nguyên tử này sang nguyên tử khác mà luôn luôn tồn tại mật độ electron nhất định giữa hai nguyên tử. Điều này có nghĩa là trong một hợp chất ion điển hình vẫn có đặc tính của liên kết cộng hóa trị.

Nhìn chung, không có ranh giới rõ ràng giữa các loại liên kết hóa học. Việc phân loại hợp chất phần lớn dựa vào thực nghiệm. Tuy nhiên, các nhà khoa học vẫn đưa ra nhiều yếu tố và lý thuyết nhằm mục đích dự đoán đặc tính liên kết của hợp chất.

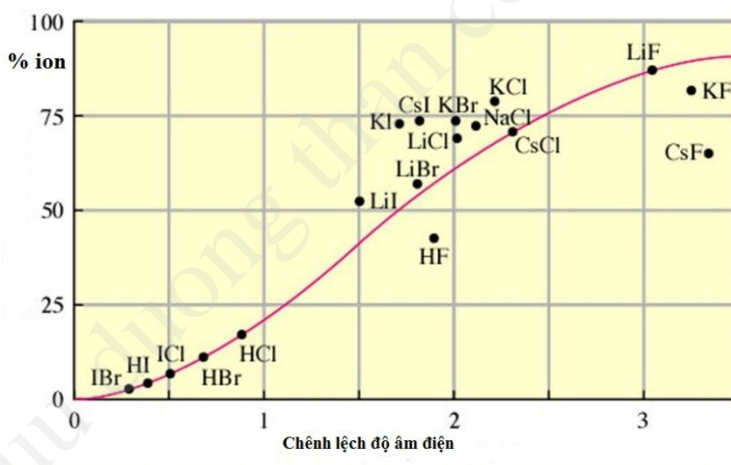
1.1.4.1. Độ âm điện

Theo Mulliken, độ âm điện đo lường khả năng nguyên tử kéo electron liên kết về phía nguyên tử đó khi hình thành liên kết hóa học.

Giá trị này thường được sử dụng để dự đoán bản chất liên kết, thông thường như Hình 1.1.8.



Hình 1.1.8 Dự đoán đặc tính liên kết theo chênh lệch độ âm điện



Hình 1.1.9 Mối liên hệ giữa chênh lệch độ âm điện và % tính ion

Tuy nhiên, việc sử dụng chênh lệch độ âm điện để xác định đặc tính liên kết không chính xác. Như có thể thấy ở Hình 1.1.9, nhiều hợp chất có chênh lệch độ âm điện nhỏ hơn 2 nhưng thể hiện tính chất của hợp chất ion như KI, LiCl,... Ngoài ra, độ âm điện là giá trị không đo được trực tiếp và có giá trị thay đổi tùy thuộc vào trạng thái số oxi hóa, đặc điểm liên kết,... Điều này thể hiện rõ nhất trong trường hợp các hợp chất xuất phát từ những nguyên tố có khả năng đạt được nhiều trạng thái số oxi hóa.

Ví dụ: Xét hai oxid của Mn là MnO và Mn₂O₇. Từ giá trị độ âm điện theo Pauling của hai nguyên tố Mn (1,5) và O (3,5) xác định chênh lệch độ âm điện giữa hai nguyên tố là 2,0. Như vậy cả hai oxid có bản

chất liên kết ion. Kết luận này không đúng vì trong thực tế chỉ có MnO thể hiện tính chất của hợp chất ion trong khi Mn₂O₇ thể hiện tính chất của hợp chất cộng hóa trị.

- MnO: nhiệt độ nóng chảy (1945°C) cao; không tan trong nước, tan trong dung dịch acid hình thành muối của Mn(II)
- Mn₂O₇: nhiệt độ nóng chảy (5,9°C) thấp; tan trong nước tạo dung dịch acid permanganic

Từ những bất hợp lý trên, Allred sử dụng các dữ liệu nhiệt động để tính toán độ âm điện của các nguyên tố khi thay đổi trạng thái số oxi hóa (một số dữ liệu trình bày ở Bảng 1.1.4).

Bảng 1.1.4 Sự thay đổi độ âm điện của một vài nguyên tố theo trạng thái số oxi hóa

Nguyên tố	Độ âm điện	Nguyên tố	Độ âm điện	Nguyên tố	Độ âm điện
Mo(II)	2,18	Fe(II)	1,83	Sn(II)	1,86
Mo(III)	2,19	Fe(III)	1,96	Sn(IV)	1,96Đ
Mo(IV)	2,24	Tl(I)	1,62	Pb(II)	1,87
Mo(V)	2,27	Tl(III)	2,04	Pb(IV)	2,32
Mo(VI)	2,35				

Đối với cùng một nguyên tố, độ âm điện gia tăng khi trạng thái số oxi hóa tăng.

Dùng độ âm điện đánh giá mức độ phân cực của liên kết hóa học: chênh lệch độ âm điện càng lớn \Rightarrow liên kết phân cực càng mạnh.

Ví dụ: Dựa vào vị trí các nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn, sắp xếp các liên kết theo chiều tăng dần độ phân cực của liên kết: C–F ; Si–F ; Ge–F ; F–F. Giải thích?

Giải: Độ phân cực của liên kết gia tăng theo chiều tăng của chênh lệch độ âm điện giữa hai nguyên tố. Trong các liên kết trên, chênh lệch độ âm điện giữa hai nguyên tố:

$$\Delta\text{Đ\AAĐ} = \text{Đ\AAĐ}(\text{F}) - \text{Đ\AAĐ}(\text{X}) \quad \text{với X là C, Si, Ge, F}$$

Đối với liên kết F – F: $\Delta\text{Đ\AAĐ} = 0$

Vì C, Si, Ge thuộc cùng nhóm 4A, theo chiều số lớp electron tăng độ âm điện giảm: C > Si > Ge.

$\Rightarrow \Delta\text{Đ\AAĐ}$ tăng dần theo chiều liên kết: F – F < C – F < Si – F < Ge – F

\Rightarrow Độ phân cực của liên kết tăng dần: F – F < C – F < Si – F < Ge – F

Ví dụ: So sánh độ phân cực của liên kết Cr – O trong các oxid CrO, Cr₂O₃, CrO₃. Giải thích?

Giải: Độ phân cực của liên kết gia tăng theo chiều tăng của chênh lệch độ âm điện giữa hai nguyên tố. Trong các liên kết trên, chênh lệch độ âm điện giữa hai nguyên tố:

$$\Delta\text{Đ\AAĐ} = \text{Đ\AAĐ}(\text{O}) - \text{Đ\AAĐ}(\text{Cr})$$

Các oxit trên của cùng nguyên tố Cr nhưng có trạng thái số oxi hóa thay đổi. Theo chiều tăng trạng thái số oxi hóa của nguyên tố, độ âm điện tăng dần: $\text{Cr}(\text{II}) < \text{Cr}(\text{III}) < \text{Cr}(\text{VI})$.

$\Rightarrow \Delta\text{Đ\AAĐ}$ của liên kết Cr – O tăng dần theo chiều: $\text{CrO}_3 < \text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{CrO}$

\Rightarrow Độ phân cực của liên kết Cr - O tăng dần: $\text{CrO}_3 < \text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{CrO}$

1.1.4.2. Sự cực hóa ion

Như đã đề cập ở trên, liên kết ion cho dù thực hiện giữa hai nguyên tố có chênh lệch độ âm điện rất lớn thì vẫn mang phần nào tính cộng hóa trị. Sự cực hóa ion dựa vào mức độ biến dạng lớp vỏ electron của ion dưới tác dụng của ion khác để giải thích và dự đoán tính cộng hóa trị trong hợp chất ion.

Về mặt lý thuyết, liên kết ion thuần túy bao gồm các ion có dạng hình cầu cứng do có sự chuyển electron hoàn toàn từ nguyên tử này sang nguyên tử khác. Sự cực hóa ion làm gia tăng mật độ electron giữa hai ion dẫn đến tăng tính cộng hóa trị. Hiện tượng này gọi là hiện tượng cực hóa ion. Hiện tượng cực hóa ion gồm hai hướng:

❖ Tác dụng phân cực của ion

Tác dụng phân cực của ion liên quan đến khả năng gây ra trường lực làm biến dạng lớp vỏ electron của ion khác. Tác dụng phân cực thường mạnh hơn đối với cation. Tác dụng phân cực của cation bị ảnh hưởng bởi điện tích, bán kính và cấu hình electron của ion như sau:

- Điện tích cation càng lớn \Rightarrow tác dụng phân cực của ion tăng
- Bán kính cation càng nhỏ \Rightarrow tác dụng phân cực của ion tăng
- Cấu hình electron:
 d^0 (cấu hình khí trơ) $< d^{1-9}$ (cấu hình electron d chưa bão hòa) $< d^{10}$
 \Rightarrow tác dụng phân cực của ion tăng

❖ Độ bị phân cực

Độ bị phân cực của ion liên quan đến mức độ biến dạng lớp vỏ electron của ion đó. Độ bị phân cực thường mạnh hơn đối với anion vì bán kính của anion lớn. Độ bị phân cực của ion bị ảnh hưởng bởi bán kính, điện tích và cấu hình electron của ion:

- Bán kính ion càng lớn \Rightarrow độ bị phân cực của ion tăng
- Điện tích âm càng nhiều \Rightarrow độ bị phân cực của ion tăng
- Cấu hình electron:
 d^0 (cấu hình khí trơ) $< d^{1-9}$ (cấu hình electron d chưa bão hòa) $< d^{10}$
 \Rightarrow độ bị phân cực của ion tăng

❖ **Mối liên hệ giữa đặc tính liên kết và sự cực hóa ion**

	Liên kết ion	Liên kết CHT phân cực	Liên kết CHT
Chênh lệch ĐAĐ	_____	GIẢM	_____→
Độ phân cực của liên kết	_____	GIẢM	_____→
Sự cực hóa ion	_____	TĂNG	_____→

Ví dụ: Sắp xếp các ion theo chiều tăng mức độ bị biến dạng: O^{2-} , F^{-} , Se^{2-} , S^{2-} . Giải thích?

Giải: Độ bị biến dạng của anion phụ thuộc vào điện tích và bán kính của anion.

Anion	F^{-}	O^{2-}	S^{2-}	Se^{2-}
Điện tích	-1	-2	-2	-2
Bán kính	$r(F^{-})$	$< r(O^{2-})$	$< r(S^{2-})$	$< r(Se^{2-})$

Sự thay đổi bán kính ion theo chiều như trên do:

- F^{-} và O^{2-} là hai ion đẳng electron, bán kính giảm khi điện tích hạt nhân tăng
- O^{2-} , S^{2-} và Se^{2-} là các ion cùng điện tích, cùng nhóm 6A, bán kính tăng khi số lớp electron tăng

Theo chiều điện tích anion tăng dần, bán kính anion tăng dần dẫn đến độ bị biến dạng của anion tăng dần: $F^{-} < O^{2-} < S^{2-} < Se^{2-}$

Ví dụ: Sắp xếp các hợp chất theo chiều tăng dần tính cộng hóa trị HNO_3 , $NaNO_3$, $AgNO_3$. Giải thích?

Giải: Các hợp chất trên có cùng anion là NO_3^{-} nên đặc tính của liên kết $M - NO_3^{-}$ (với M^{+} là H^{+} , Na^{+} và Ag^{+}) phụ thuộc vào khả năng (tác dụng) phân cực của cation M^{+} .

Cation:	H^{+}	Na^{+}	Ag^{+}
Cấu hình electron	$1s^0$	$2s^2 2p^6$	$4d^{10}$

Tất cả các cation có cùng điện tích +1 nhưng H^{+} có bán kính rất nhỏ nên tỷ số q^{+}/r^{+} rất lớn \Rightarrow tác dụng phân cực của H^{+} mạnh nhất.

Bán kính ion Ag^{+} lớn hơn Na^{+} vì Ag^{+} có số lớp electron nhiều hơn Na^{+} có cấu hình electron d bão hòa nên tác dụng phân cực của Ag^{+} lớn hơn.

\Rightarrow Tác dụng phân cực của ion tăng dần: $Na^{+} < Ag^{+} < H^{+}$

\Rightarrow Tính cộng hóa trị tăng dần: $NaNO_3 < AgNO_3 < HNO_3$

Ví dụ: So sánh độ phân cực của liên kết $Cr - O$ trong các hợp chất CrO_3 , Cr_2O_3 , CrO . Giải thích?

Giải: Các hợp chất trên có cùng anion là O^{2-} nên đặc tính của liên kết phụ thuộc vào tác dụng phân cực của cation.

Oxid	CrO	Cr ₂ O ₃	CrO ₃
Điện tích cation	+2	+3	+6
Bán kính cation	r (Cr(II))	< r (Cr (III))	< r (Cr(VI))

Theo chiều thay đổi điện tích và bán kính cation như trên, tác dụng phân cực của cation tăng dần: Cr(II) < Cr(III) < Cr(VI).

Vì tác dụng phân cực của cation tăng dẫn đến tính cộng hóa trị của liên kết tăng nên độ phân cực của liên kết giảm theo chiều: CrO < Cr₂O₃ < CrO₃.

Đối với hầu hết các trường hợp, yếu tố điện tích ảnh hưởng mạnh đến sự cực hóa ion. Những trường hợp ion cùng điện tích, yếu tố cấu hình electron của ion ảnh hưởng mạnh hơn yếu tố bán kính ion.

1.2. Các loại liên kết vật lý (tương tác)

Mỗi hợp chất đều có thể tồn tại ở 3 trạng thái: rắn, lỏng và khí. Ở trạng thái khí, các tiểu phân ở khoảng cách xa hơn nhiều so với kích thước tiểu phân nên xem như không có tương tác giữa các tiểu phân. Tuy nhiên, ở trạng thái lỏng và rắn, khoảng cách giữa các tiểu phân gần nhau giữa các tiểu phân sẽ có sự tương tác. Như vậy, tính chất vật lý và hóa học của hợp chất không chỉ bị ảnh hưởng bởi liên kết hóa học giữa các nguyên tử trong hợp chất mà còn bị ảnh hưởng bởi tương tác giữa các tiểu phân. Tương tác giữa các tiểu phân có thể là liên kết mạnh (phần 1.1) hay những tương tác yếu.

Dạng hợp chất	Tiểu phân	Tương tác giữa các tiểu phân	Ví dụ
Hợp chất ion	Cation, anion	Liên kết ion	NaCl, KMnO ₄ , ...
Kim loại	Nguyên tử	Liên kết kim loại	Cu, Fe, ...
Hợp chất cộng hóa trị	Nguyên tử	Liên kết cộng hóa trị	SiO ₂ , C (dạng thù hình kim cương), ...
Phân tử cộng hóa trị	Phân tử	Tương tác yếu	H ₂ O, CH ₄ , ...

1.2.1. Tương tác Van der Waals

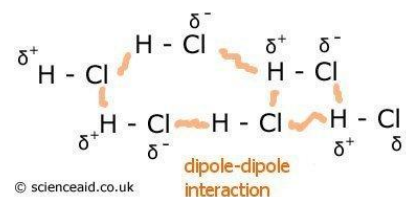
1.2.1.1. Tương tác lưỡng cực – lưỡng cực (tương tác định hướng)

Các phân tử có moment lưỡng cực thường trực (moment lưỡng cực vĩnh cửu) được giữ với nhau bởi tương tác lưỡng cực – lưỡng cực. Các phân tử có khuynh hướng sắp xếp sao cho cực dương của phân tử này hướng đến cực âm của phân tử khác để lực hút giữa các phân tử là lớn nhất, lực đẩy là nhỏ nhất.

Ví dụ: Phân tử HCl; NO; ...

Các yếu tố ảnh hưởng đến cường độ của tương tác lưỡng cực – lưỡng cực:

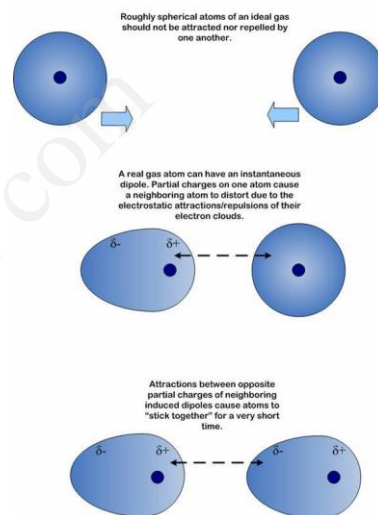
- Moment lưỡng cực của phân tử càng lớn
⇒ tương tác càng mạnh
- Nhiệt độ càng thấp
⇒ tương tác càng mạnh



Hình 1.2.1 Tương tác lưỡng cực – lưỡng cực giữa các phân tử HCl

1.2.1.2. Tương tác khuếch tán (tương tác London)

Cấu trúc electron trong nguyên tử và hợp chất được mô tả trên cơ sở xác suất hiện diện của electron tại một vị trí nhất định trong không gian và thời gian xác định. Đối với các phân tử cộng hóa trị không phân cực, phần lớn thời gian, electron phân bố đều giữa khoảng cách hai nguyên tử và phân tử không có moment lưỡng cực thường trực. Tuy nhiên, tại một thời điểm xác định, đám mây electron sẽ phân bố lệch về một nguyên tử nào đó và làm phát sinh moment lưỡng cực – được gọi là moment lưỡng cực tạm thời. Sự xuất hiện của moment lưỡng cực tạm thời gây ra hiệu ứng làm biến dạng lớp vỏ electron của phân tử lân cận. Do đó phân tử lân cận cũng sẽ phát sinh một moment lưỡng cực – được gọi là moment lưỡng cực cảm ứng. Phân tử có moment lưỡng cực tạm thời tương tác với phân tử có moment lưỡng cực cảm ứng cũng theo quy tắc là các cực trái dấu hút nhau, tương tác này gọi là tương tác khuếch tán.



Hình 1.2.2 Sự xuất hiện moment lưỡng cực tạm thời, moment lưỡng cực cảm ứng và tương tác khuếch tán giữa hai nguyên tử

Như vậy, tương tác khuếch tán tồn tại trong mọi loại phân tử: phân tử phân cực và phân tử không phân cực

Các yếu tố ảnh hưởng đến cường độ của tương tác:

- Thể tích phân tử càng lớn ⇒ tương tác càng mạnh

1.2.1.3. Tương tác cảm ứng

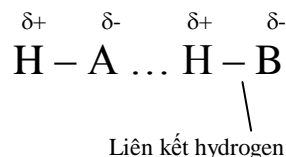
Như đã đề cập ở phần 1.1.1.1, phân tử không phân cực cũng tồn tại moment lưỡng cực tức thời do sự phân bố lệch của đám mây electron tại một thời điểm nào đó. Do đó khi đặt phân tử không phân cực trong môi trường chứa phân tử phân cực sẽ có tương tác giữa moment lưỡng cực tạm thời (của phân tử không phân cực) và moment lưỡng cực vĩnh cửu (của phân tử phân cực). Tương tác này gọi là tương tác cảm ứng.

Các yếu tố ảnh hưởng đến cường độ tương tác cảm ứng:

- Moment lưỡng cực lớn ⇒ tương tác càng mạnh

1.2.2. Liên kết hydro

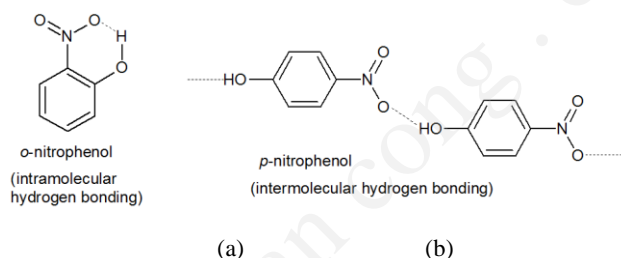
Trường hợp các phân tử có H liên kết cộng hóa trị với một nguyên tử X có độ âm điện lớn, bán kính nhỏ (X là F, O, N), liên kết H – X sẽ tồn tại moment lưỡng cực rất lớn với cực dương lệch về phía nguyên tử H. Vì nguyên tử H có bán kính nhỏ nên lúc này mật độ điện tích dương trên nguyên tử H rất lớn, dẫn đến H có ái lực mạnh với nguyên tử có mật độ e cao trên phân tử lân cận. Tương tác giữa hai phân tử như vậy thực chất là tương tác lưỡng cực – lưỡng cực nhưng năng lượng tương tác thông thường lớn hơn tương tác định hướng nên còn được gọi là liên kết hydro.



A, B là nguyên tố có độ âm điện lớn, bán kính nhỏ

Hình 1.2.3 Mô hình liên kết hydro

Liên kết hydro có thể thực hiện giữa phân tử này với phân tử khác (liên kết hydro liên phân tử) hay thực hiện trong bản thân một phân tử (liên kết hydro nội phân tử)



Hình 1.2.4 Liên kết hydro (a) nội phân tử; (b) liên phân tử nitrophenol

Cường độ của liên kết hydro:

- Độ âm điện của nguyên tử càng lớn \Rightarrow liên kết hydro càng mạnh

1.2.3. Ảnh hưởng của đặc điểm liên kết đến tính chất hợp chất

Đặc điểm liên kết giữa các nguyên tử, các tiểu phân trong hợp chất ảnh hưởng đến các tính chất vật lý, hóa học của hợp chất.

Đối với các phân tử cộng hóa trị, liên kết giữa các phân tử là các tương tác yếu (phần 1.2.1 và 1.2.2). Lực tương tác liên phân tử này càng mạnh thì năng lượng mạng lưới của các chất càng lớn, nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi càng cao. Mức độ ảnh hưởng của các loại tương tác:

- Bất kỳ hợp chất nào cũng có tương tác khuếch tán \Rightarrow tương tác quan trọng, chiếm ưu thế trong đa số trường hợp.
- Liên kết hydro liên phân tử thường có năng lượng lớn hơn tương tác định hướng.
- Liên kết hydro nội phân tử \Rightarrow giảm thể tích phân tử \Rightarrow giảm năng lượng khuếch tán.
- Nếu các phân tử có khối lượng tương đương nhau, bên cạnh tương tác khuếch tán, hợp chất có thêm tương tác định hướng sẽ có năng lượng tương tác liên phân tử lớn hơn.

Bảng 1.2.1 Sự khác biệt về tính chất giữa các loại hợp chất khác nhau

	<i>Hợp chất ion</i>	<i>Kim loại</i>	<i>Hợp chất cộng hóa trị</i>	<i>Phân tử cộng hóa trị</i>
1. Năng lượng mạng	Lớn	Lớn	Lớn	Nhỏ
2. Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi	Cao	Cao	Cao	Thấp
3. Khả năng dẫn điện khi ở thể rắn	Không	Tốt	Kém	Không
4. Tính tan	Có khả năng tan trong các dung môi phân cực		Thường không tan trong bất cứ dung môi nào	Phụ thuộc vào đặc tính phân cực của phân tử
5. Hoạt tính hóa học	Liên kết giữa các nguyên tử, các tiểu phân càng bền vững \Rightarrow hoạt tính hóa học kém			

Ví dụ: Xác định loại tiểu phân (phân tử, nguyên tử hay ion) tồn tại và liên kết giữa các tiểu phân trong mỗi hợp chất khi ở thể lỏng và rắn? H_2O , HCl , Ne , Fe , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, KMnO_4

Giải:

	<i>Liên kết trong chất</i>	<i>Loại tiểu phân</i>	<i>Liên kết giữa các tiểu phân</i>
Fe	Kim loại	Nguyên tử Fe	Kim loại
KMnO₄	Liên kết ion giữa K^+ và MnO_4^- Liên kết cộng hóa trị giữa Mn và O trong MnO_4^-	Ion K^+ và MnO_4^-	Liên kết ion
H₂O	Liên kết cộng hóa trị giữa H và O (nguyên tố có độ âm điện mạnh và bán kính nhỏ)	Phân tử	Liên kết hydro liên phân tử và tương tác khuếch tán
HCl	Liên kết cộng hóa trị giữa H – Cl	Phân tử phân cực	Tương tác định hướng và tương tác khuếch tán
C₂H₅OH	Liên kết cộng hóa trị giữa các nguyên tử C, H và O	Phân tử phân cực	Liên kết hydro liên phân tử và tương tác khuếch tán
Ne	Không	Nguyên tử Ne	Tương tác khuếch tán

CHƯƠNG 2 PHẢN ỨNG ACID - BASE

2.1. Thuyết acid – base Arrhenius

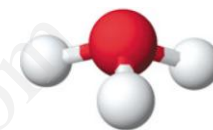
Acid là hợp chất có chứa hydro và tạo ra ion H^+ trong dung dịch nước.

Base là hợp chất có chứa nhóm hydroxyl (OH) và tạo ra ion OH^- (ion hydroxide) trong dung dịch nước.

Phản ứng trung hòa do đó là sự kết hợp của ion H^+ và OH^- để tạo ra phân tử nước (H_2O).



Theo thuyết Arrhenius, H^+ tồn tại một cách riêng rẽ trong dung dịch nước nhưng ngày nay các nhà khoa học đã chứng minh rằng ion H^+ tồn tại trong dung dịch nước ở dạng kết hợp với các phân tử nước (sự hydrat hóa): $H^+(H_2O)_n$ với n là số nguyên. Thông thường, chúng ta biểu diễn sự hydrat hóa bằng công thức đơn giản: H_3O^+ (ion hydronium). Hiện tượng này do sự hấp dẫn giữa ion H^+ có mật độ điện tích dương cao với nguyên tử oxy tích điện âm trên phân tử nước.



Hình 2.1.1: Mô hình ion hydronium (H_3O^+)

Thuyết Arrhenius không giải thích được tính acid / base của nhiều hợp chất không chứa H^+ hay OH^- trong thành phần hóa học như NH_3 hay các hợp chất muối. Ngoài ra, lý thuyết cũng chỉ giới hạn tính chất acid / base trong dung dịch nước.

2.2. Thuyết acid – base Brønsted – Lowry

2.2.1. Định nghĩa

Vào năm 1923, J. N. Brønsted ở Đan Mạch và T. M. Lowry ở Anh đã đồng thời đưa ra lý thuyết mới về acid – base một cách độc lập. Theo lý thuyết này:

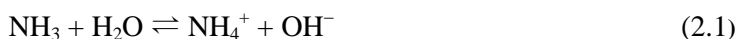
Acid là chất có khả năng cho proton và base là chất có khả năng nhận proton.

Theo định nghĩa trên, một chất chỉ thể hiện tính acid hay base khi có một chất khác có khả năng nhận hay nhường proton tương ứng. Đồng thời tính chất acid – base của chất có thể thể hiện ở nhiều loại dung môi khác nhau, không chỉ là dung môi nước.

Như vậy, phản ứng acid – base là phản ứng chuyển proton từ acid sang base.

Ví dụ 2.2.1: Viết phương trình phản ứng thể hiện tính base của NH_3 ?

Giải: Có thể mô tả tính base trong dung dịch nước của NH_3 theo lý thuyết Brønsted – Lowry bằng phương trình phản ứng:



Trong phương trình trên: NH_3 đóng vai trò là base vì nhận proton từ H_2O

H_2O đóng vai trò là acid vì nhường proton cho NH_3

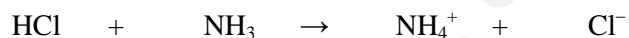
Ví dụ 2.2.2: HCl là acid theo quan điểm Arrhenius. Vậy theo quan điểm Brønsted – Lowry, HCl có phải là acid trong dung dịch nước hay không?

Giải: Theo quan điểm Brønsted – Lowry, dung dịch nước của HCl thể hiện tính acid vì HCl có khả năng nhường proton cho nước.

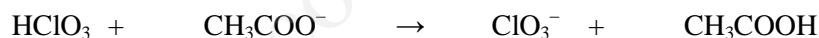


Ví dụ 2.2.3: Viết phương trình phản ứng giữa: HCl và NH_3 ; HClO_3 và CH_3COO^- . Ở mỗi trường hợp xác định chất nào là acid, chất nào là base theo quan điểm Brønsted – Lowry?

Giải:



Acid Base

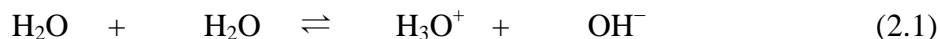


Acid Base

Các acid theo quan điểm Arrhenius cũng là các acid theo quan điểm Brønsted – Lowry; các base theo quan điểm Arrhenius cũng là các base theo quan điểm Brønsted – Lowry.

2.2.2. Tính chất lưỡng tính và hằng số tự ion hóa của nước

Dữ liệu thực nghiệm về độ dẫn của nước tinh khiết là khoảng $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ S/m}$. Độ dẫn khác 0 cho thấy trong nước tinh khiết cũng tồn tại một lượng ion xác định, xuất phát từ phương trình phản ứng:



Phương trình trên được gọi là phương trình tự ion hóa của nước, đồng thời thể hiện tính chất lưỡng tính của nước theo quan điểm Brønsted – Lowry (nước vừa có khả năng cho proton và khả năng nhận proton). Hằng số cân bằng của phương trình trên được biểu diễn:

$$K = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

K_w còn được gọi là hằng số tự ion hóa của nước hay tích số ion của nước. Kết quả thực nghiệm xác định được ở 25°C :

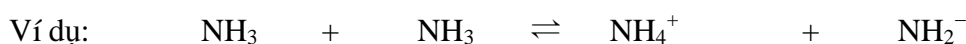
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Khi có một chất hòa tan vào nước, chất thể hiện tính acid khi nhường proton cho nước và làm gia tăng $[H_3O^+]$; chất thể hiện tính base khi nhận proton từ nước và làm gia tăng $[OH^-]$

Tương tự như nước, những dung môi xuất phát từ các hợp chất cộng hóa trị chứa H và có tính chất phân cực cũng có khả năng tự ion hóa theo phương trình:



Với hằng số tự ion hóa: $K_s = [H_2Sol^+][Sol^-]$



Các dung môi có đặc tính tự ion hóa như trên còn được gọi là dung môi proton hóa. Nhìn chung, một chất hòa tan vào dung môi proton hóa có khả năng nhường H^+ cho phân tử dung môi và làm gia tăng $[H_2Sol^+]$ sẽ thể hiện tính acid; chất hòa tan có khả năng lấy proton từ phân tử dung môi và làm gia tăng $[Sol^-]$ sẽ thể hiện tính base. Vì mỗi dung môi proton hóa có hằng số K_s khác nhau nên tính acid / base của cùng một chất khi hòa tan trong các dung môi khác nhau là không giống nhau.

2.2.3. pH và pOH

Khái niệm pH – potential of hydrogen - được nhà hóa học người Đan Mạch Søren Sørensen đưa ra vào năm 1909. Giá trị pH đặc trưng cho tính acid hay base của dung dịch nước và được định nghĩa:

$$pH = -\lg[H_3O^+] \quad \text{với } [H_3O^+] \text{ là nồng độ mol/L của ion } H_3O^+$$

Đôi khi khái niệm pOH cũng được sử dụng và được định nghĩa tương tự như pH, tức là:

$$pOH = -\lg[OH^-] \quad \text{với } [OH^-] \text{ là nồng độ mol/L của ion } OH^-$$

Trong nước tinh khiết, ở 25°C: $[H_3O^+] = [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

$$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg(1,0 \cdot 10^{-7}) = 7 \quad \text{và} \quad pOH = -\lg[OH^-] = -\lg(1,0 \cdot 10^{-7}) = 7$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$-\lg K_w = -\lg[H_3O^+] + (-\lg[OH^-])$$

$$pK_w = pH + pOH = 7 + 7 = 14$$

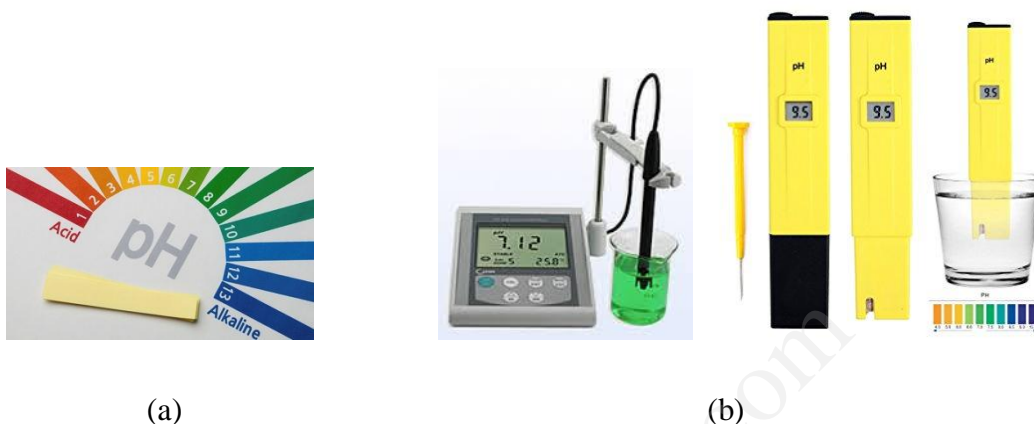
Như vậy, dung dịch nước có:

$$[H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow pH = 7: \text{dung dịch có tính trung tính}$$

$$[H_3O^+] > [OH^-] \Rightarrow pH < 7: \text{dung dịch có tính acid}$$

$$[H_3O^+] < [OH^-] \Rightarrow pH > 7: \text{dung dịch có tính base}$$

Trong thực tế để xác định nhanh pH của dung dịch có thể sử dụng giấy pH vạn năng với thang đo pH trong khoảng 1 – 14. Những trường hợp cần xác định chính xác có thể sử dụng máy đo pH. (Hình 2.2.1)



Hình 2.2.1: (a) Giấy pH vạn năng và thang đo pH tương ứng; (b) máy đo pH

Ví dụ 2.2.4: pH của mẫu nước mưa là 4,35 và pH của mẫu amoniac là 11,28. Xác định nồng độ H_3O^+ và nồng độ OH^- của mỗi mẫu?

Giải:

$$\text{Mẫu nước mưa: } \text{pH} = 4,35 = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,35} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-5}} = 2,2 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{Mẫu amoniac: } \text{pH} = 11,28 = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11,28} = 5,2 \cdot 10^{-12}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{5,2 \cdot 10^{-12}} = 1,9 \cdot 10^{-3}$$

2.2.4. Hằng số ion hóa của acid / base trong dung dịch nước

Hằng số ion hóa của acid / base là hằng số cân bằng của phản ứng trao đổi proton với dung môi. Với dung môi là nước, hằng số ion hóa là hằng số cân bằng của các phản ứng (1.4) và (1.5).

- Acid HA và H_2O :



$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \equiv K_a$$

K_a là hằng số ion hóa hay hằng số acid của acid HA

- Base B và H₂O:



$$K = \frac{[HB][OH^-]}{[B]} \equiv K_b$$

K_b là hằng số ion hóa hay hằng số base của base B.

Các giá trị hằng số acid và hằng số base của các chất đặc trưng cho khả năng nhường / nhận proton với dung môi nước và do đó thể hiện độ mạnh của acid và base tương ứng.

K_a càng lớn \Rightarrow khả năng nhường proton càng mạnh (gia tăng $[H_3O^+]$ càng mạnh) \Rightarrow tính acid càng mạnh.

K_b càng lớn \Rightarrow khả năng nhận proton càng mạnh (gia tăng $[OH^-]$ càng mạnh) \Rightarrow tính base càng mạnh.

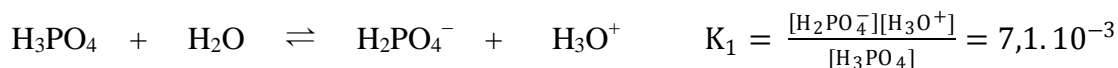
Những hợp chất HA có tính acid mạnh hơn H_3O^+ thì phản ứng (4) dịch chuyển hoàn toàn về phía phải và trong dung dịch chỉ tồn tại ion H_3O^+ và A^- . Như vậy mọi acid mạnh đều chuyển thành H_3O^+ trong dung dịch nước một cách hoàn toàn và không thể so sánh cường độ của các acid mạnh này với nhau khi sử dụng dung môi là nước. Muốn so sánh cường độ của các acid mạnh này phải sử dụng dung môi khác nước. Tương tự, những hợp chất B có tính base mạnh hơn OH^- thì phản ứng (5) dịch chuyển hoàn toàn về phía phải và cường độ của các base mạnh sẽ không thể phân biệt khi sử dụng dung môi nước. Tóm lại, trong dung môi nước, acid mạnh nhất có thể tồn tại là H_3O^+ và base mạnh nhất có thể tồn tại là OH^- .

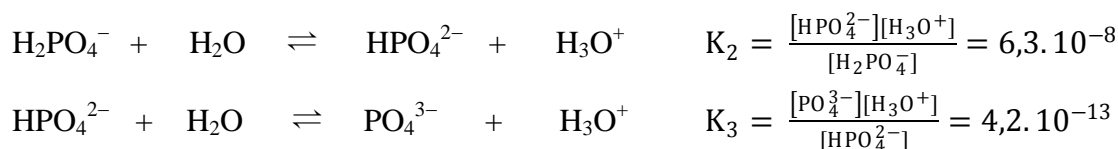
Bảng 2.2.1 Một số acid mạnh và base mạnh

Acid mạnh		Base mạnh	
HNO ₃	HCl	LiOH	Ca(OH) ₂
HClO ₄	HBr	NaOH	Sr(OH) ₂
	HI	KOH	Ba(OH) ₂
	H ₂ SO ₄	RbOH	CsOH

❖ Acid đa nấc

Những acid mà trong phân tử có nhiều hơn một nguyên tử H có thể ion hóa là những acid đa nấc. Đối với những acid này, sự ion hóa xảy ra theo từng nấc, mỗi nấc có hằng số cân bằng riêng. Chẳng hạn như acid H₃PO₄ có chứa 3 nguyên tử H có thể ion hóa và các quá trình ion hóa xảy ra theo từng nấc như sau:

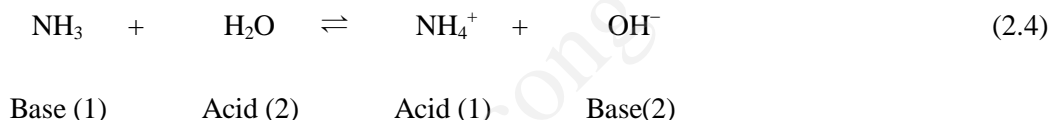




K_1 , K_2 , K_3 còn được gọi là hằng số acid nấc thứ nhất, thứ hai và thứ ba của acid phosphoric. Nhận thấy rằng $K_1 \gg K_2 \gg K_3$ tương ứng với quá trình ion hóa xảy ra mạnh nhất ở nấc thứ nhất. Từ phương trình ion hóa ở trên có thể thấy quá trình loại proton thứ nhất tương ứng với việc tách proton từ phân tử trung hòa. Trong khi đó, quá trình loại proton thứ hai và thứ ba tương ứng với việc tách proton từ ion mang điện tích âm lần lượt là (-1) và (-2). Chính vì vậy, hằng số ion hóa nấc thứ hai và thứ ba nhỏ hơn nhiều so với nấc thứ nhất.

Đối với những acid đa nấc khác, các giá trị hằng số ion hóa cũng thay đổi tương tự, tức là: $K_1 \gg K_2 > K_3 > \dots$

Ví dụ 2.2.5. Phương trình thể hiện tính base của NH_3 trong dung dịch nước:

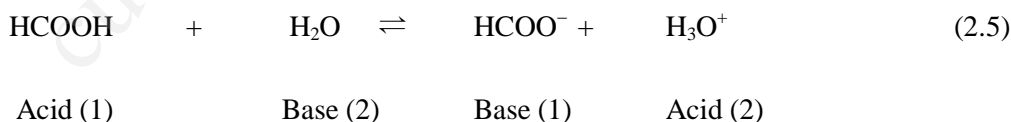


Mức độ ion hóa hay hằng số cân bằng của phản ứng (2.6) ở 25°C được biểu diễn:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,8 \cdot 10^{-5} = K_{b(\text{NH}_3)}$$

Hằng số cân bằng K_b là hằng số base của NH_3 . Giá trị này cho biết tại vị trí cân bằng, tích số nồng độ $[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]$ nhỏ hơn $[\text{NH}_3]$ khoảng 10^5 lần.

Ví dụ 2.2.6. Tương tự, phương trình biểu diễn tính acid của acid formic theo thuyết Brønsted – Lowry như sau:

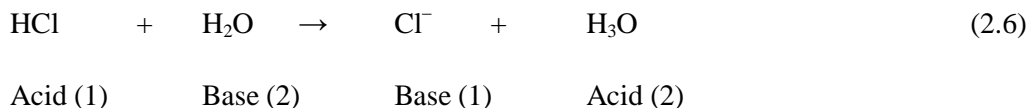


Mức độ ion hóa của HCOOH trong nước ở 25°C được biểu diễn bởi hằng số cân bằng:

$$K = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-4} = K_{a(\text{HCOOH})}$$

Hằng số cân bằng K_a của acid formic còn được gọi là hằng số acid của acid formic. Giá trị này cho biết tại vị trí cân bằng, tích số nồng độ ion $[\text{HCOO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]$ nhỏ hơn nồng độ $[\text{HCOOH}]$ khoảng 10000 lần hay nói cách khác khả năng phân ly của HCOOH tạo ion H_3O^+ trong dung dịch nước là nhỏ.

Ví dụ 2.2.7. Đối với acid mạnh như HCl, tính acid cũng được biểu diễn tương tự:



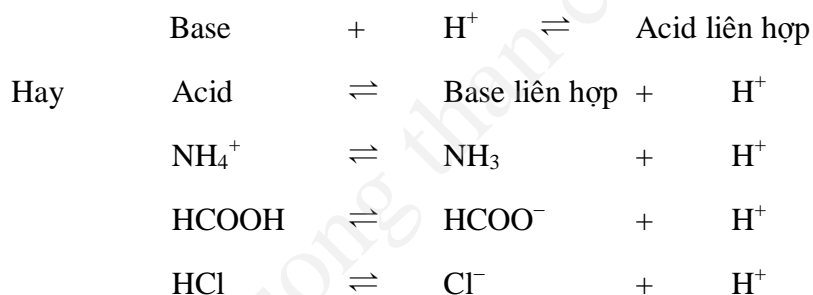
Hằng số cân bằng của phương trình (2.6):

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]} = 1,0 \cdot 10^6 = K_{a(\text{HCl})}$$

Giá trị K cho biết tại vị trí cân bằng, tích số nồng độ ion $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-]$ lớn hơn 10^6 lần so với $[\text{HCl}]$ chưa phân ly. Nói cách khác khả năng phân ly tạo ion H_3O^+ của HCl lớn. Như vậy, HCl được xem như ion hóa hoàn toàn trong dung dịch nước.

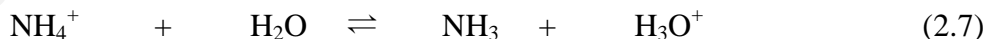
2.2.5. Cặp acid – base liên hợp

Như đã thấy ở phần trên, phản ứng acid – base theo thuyết Brønsted – Lowry là phản ứng chuyển proton từ một acid sang một base và hình thành một acid và một base mới. Các cặp acid (1) / base (1), acid (2) / base (2) trong các phản ứng (2.4), (2.5), (2.6) được gọi là các cặp acid / base liên hợp. Mỗi cặp acid / base liên hợp có mối liên hệ:



Nói cách khác, trong phản ứng acid – base có sự hiện diện của ít nhất là hai cặp acid – base liên hợp. Như vậy, mối liên hệ của acid và base liên hợp như thế nào?

Phương trình (2.4) ở trên thể hiện tính base của NH_3 và hằng số base tương ứng. Acid liên hợp của NH_3 là NH_4^+ thể hiện tính acid trong dung dịch nước qua phương trình:



Hằng số cân bằng của phương trình (2.9) cũng là hằng số acid của NH_4^+ như sau:

$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_{a(\text{NH}_4^+)}$$

Từ hằng số base của NH_3 và hằng số acid của NH_4^+ , nhận thấy:

$$K_{a(\text{NH}_4^+)} \times K_{b(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

Như vậy, có thể xác định hằng số acid của NH_4^+ ở 25°C là:

$$K_{a(NH_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b(NH_3)}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 0,56 \cdot 10^{-9}$$

Phương trình (2.5) thể hiện tính acid của acid formic và hằng số acid tương ứng. Base liên hợp của acid formic là $HCOO^-$ thể hiện tính base trong dung dịch nước qua phương trình:



Hằng số cân bằng của phương trình (2.8) cũng là hằng số base của $HCOO^-$ như sau:

$$K = \frac{[HCOOH][OH^-]}{[HCOO^-]} = K_{b(HCOO^-)}$$

$$K_{a(HCOOH)} \times K_{b(HCOO^-)} = \frac{[HCOO^-] \times [H_3O^+]}{[HCOOH]} \times \frac{[HCOOH] \times [OH^-]}{[HCOO^-]} = [H_3O^+] \times [OH^-] = K_w$$

$$K_{b(HCOO^-)} = \frac{K_w}{K_{a(HCOOH)}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \times 10^{-4}} = 0,56 \cdot 10^{-10}$$

Tương tự đối với acid mạnh HCl, ion Cl^- là base liên hợp của acid HCl với phương trình phản ứng và hằng số base như sau:



$$K = \frac{[HCl] \times [OH^-]}{[Cl^-]} = K_{b(Cl^-)}$$

$$K_{a(HCl)} \times K_{b(Cl^-)} = \frac{[H_3O^+] \times [Cl^-]}{[HCl]} \times \frac{[HCl] \times [OH^-]}{[Cl^-]} = [H_3O^+] \times [OH^-] = K_w$$

$$K_{b(Cl^-)} = \frac{K_w}{K_{a(HCl)}} = \frac{10^{-14}}{10^6} = 10^{-20}$$

Từ các ví dụ trên có thể thấy rằng:

Tại nhiệt độ cố định, cặp acid / base liên hợp luôn luôn có: $K_a \times K_b = K_w$

\Rightarrow Acid càng mạnh thì base liên hợp có tính base càng yếu và ngược lại acid càng yếu thì base liên hợp có tính base càng mạnh.

❖ Acid liên hợp và base liên hợp của nước

Từ phương trình (1.3) có thể thấy:

- Khi nước đóng vai trò là acid thì base liên hợp của nước là OH^- . Các hằng số acid, base tương ứng:

$$K_{a(H_2O)} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} = \frac{10^{-14}}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

$$K_{b(OH^-)} = \frac{K_w}{K_{a(H_2O)}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-16}} = 56$$

- Khi nước đóng vai trò là base thì acid liên hợp của nước là H_3O^+ . Các hằng số acid, base tương ứng:

$$K_{b(H_2O)} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} = \frac{10^{-14}}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

$$K_{a(H_3O^+)} = \frac{K_w}{K_{b(H_2O)}} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-16}} = 56$$

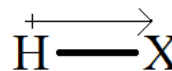
Như vậy, nước có tính lưỡng tính nhưng tính acid và base đều rất yếu thể hiện ở giá trị hằng số acid và hằng số base của nước rất nhỏ.

2.2.6. Môi liên hệ giữa cấu tạo phân tử và cường độ acid, base

Cường độ của acid phụ thuộc vào nhiều yếu tố: tính chất của dung môi, nhiệt độ và cấu trúc phân tử của acid. Trong điều kiện dung môi và nhiệt độ giống nhau, chúng ta có thể so sánh cường độ acid dựa vào cấu trúc phân tử của acid.

2.2.6.1. Cường độ của acid bậc hai

Hydracid là những hợp chất của hydro liên kết với nguyên tố X có độ âm điện lớn hơn độ âm điện của hydro. Liên kết giữa H với nguyên tố X là liên kết cộng hóa trị phân cực với nguyên tố H phân cực dương.



Hình 2.2.2: Liên kết H-X và moment lưỡng cực

Độ mạnh của acid liên quan đến khả năng nhường proton nên có liên quan đến tính chất của liên kết cộng hóa trị H – X.

- (1) Liên kết cộng hóa trị H – X càng kém bền \Rightarrow khả năng nhường proton càng mạnh \Rightarrow tính acid càng mạnh
- (2) Liên kết cộng hóa trị H – X có độ phân cực càng lớn \Rightarrow khả năng nhường proton càng mạnh \Rightarrow tính acid càng mạnh

Thực nghiệm cho thấy các acid có nguyên tố X thuộc cùng phân nhóm thì độ bền của liên kết cộng hóa trị H – X ảnh hưởng đến tính acid trội hơn. Thật vậy, các nguyên tố X trong cùng nhóm có biến thiên bán kính nguyên tử rất mạnh dẫn đến độ bền của liên kết cộng hóa trị H – X cũng biến thiên nhanh trong khi sự thay đổi độ phân cực liên kết không mạnh vì biến thiên độ âm điện nhỏ.

Xem xét các dữ liệu thực nghiệm của hydracid của nguyên tố nhóm 7A trình bày ở

Bảng 2.2.2 có thể thấy cường độ acid thay đổi theo trật tự $\text{HF} \ll \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$. Nguyên nhân của sự biến thiên này do bán kính nguyên tử halogen tăng dần từ $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ dẫn đến mật độ electron trong vùng orbital xen phủ giảm dần và do đó độ bền liên kết $\text{H}-\text{X}$ (với X là các halogen) giảm dần.

Bảng 2.2.2. Moment lưỡng cực liên kết, năng lượng liên kết và hằng số acid của các hydracid nhóm 7A

	HF	HCl	HBr	HI
Moment lưỡng cực của liên kết (Debye)¹	1,91	1,08	0,80	0,42
Năng lượng liên kết (kJ/mol)	565	431	364	297
Hằng số acid K_a	6,6.10 ⁻⁴	1.10 ⁶	1.10 ⁸	1.10 ⁹

Cũng cần lưu ý là HF có tính acid rất yếu so với các acid trong cùng nhóm vì tồn tại liên kết hydro giữa các phân tử HF cũng như giữa phân tử HF và H₂O dẫn đến sự hạn chế khả năng giải phóng proton.

Ngược lại, các hydracid có nguyên tố X xuất phát từ cùng một chu kỳ bị ảnh hưởng của mức độ phân cực liên kết đến tính acid nhiều hơn so với sự ảnh hưởng của độ bền liên kết. Nguyên nhân là do sự tăng độ âm điện của các nguyên tố trong cùng chu kỳ nhanh hơn so với sự giảm bán kính nguyên tử nên độ phân cực của liên kết tăng mạnh trong khi độ bền liên kết giảm chậm.

Ví dụ: So sánh tính acid của các hợp chất H₂O, NH₃ và HF. Giải thích sự biến đổi này?

Giải: Các hợp chất NH₃, H₂O và HF là những hợp chất xây dựng từ liên kết cộng hóa trị giữa H và nguyên tố có độ âm điện lớn hơn nên các hợp chất này được xem là các hydracid. Các nguyên tố N, O và F thuộc cùng chu kỳ 2, theo chiều tăng số thứ tự nhóm:

- Bán kính nguyên tử giảm chậm từ N > O > F \Rightarrow độ bền liên kết H – X thay đổi không đáng kể
- Độ âm điện tăng nhanh từ N < O < F \Rightarrow độ phân cực của liên kết H – X tăng nhanh \Rightarrow khả năng nhường proton tăng dần từ NH₃ < H₂O < HF

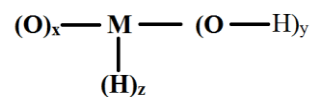
\Rightarrow Tính acid tăng dần trong dãy hợp chất: NH₃ < H₂O < HF

2.2.6.2. Cường độ của oxyacid

Oxy acid là những hợp chất chứa 3 loại nguyên tố trong thành phần: H, O và một NTĐT (M) – hợp chất bậc 3. Công thức tổng quát của các oxyacid là M(O)_x(OH)_y(H)_z với:

¹ http://www.vias.org/genchem/physprop_12595_03.html

- x nhóm O^{2-} liên kết với nguyên tử trung tâm M (ký hiệu O^*)
- y nhóm OH^- liên kết với nguyên tử trung tâm M qua nguyên tử oxy
- z nhóm H liên kết với nguyên tử trung tâm (Đa số các oxyacid có số $z = 0$)



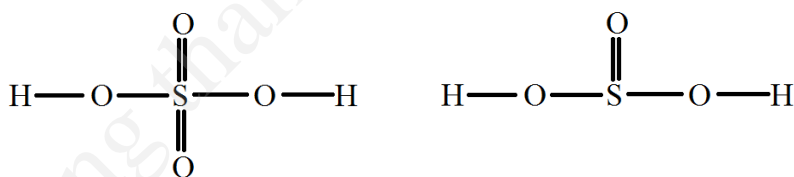
Hình 2.2.3. Mô hình oxyacid

Đặc tính acid của oxyacid thể hiện qua khả năng nhường proton từ nhóm hydroxyl (OH). Oxyacid thể hiện tính acid càng mạnh khi khả năng nhường proton từ nhóm hydroxyl càng lớn, ứng với:

- (1) Số nhóm x càng nhiều (ký hiệu O^*)
- (2) Nguyên tử trung tâm M có độ âm điện / tác dụng phân cực càng lớn, tức là nguyên tử trung tâm M có:
 - Điện tích (q^+) càng lớn
 - Bán kính ion của nguyên tử trung tâm M càng nhỏ

Ví dụ 2.2.8. So sánh tính acid của H_2SO_4 và H_2SO_3 . Giải thích?

Giải:



Công thức cấu tạo:

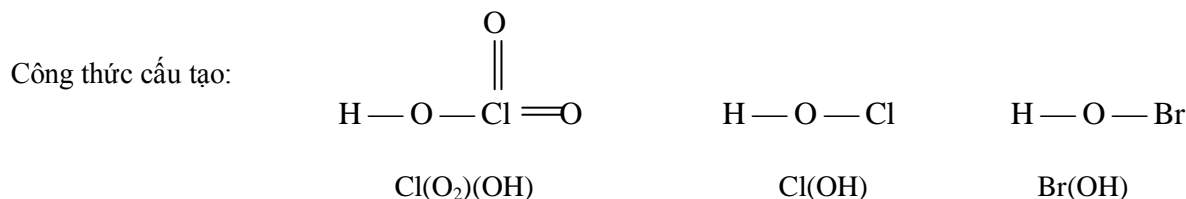
	$S(O)_2(OH)_2$	$S(O)(OH)_2$
Số O^* :	2	1
Điện tích của NTTT:	S(+6)	S(+4)
Bán kính của NTTT:	S(+6)	< S(+4)

Vì H_2SO_4 có số O^* nhiều hơn, NTTT S(+6) có điện tích lớn hơn và bán kính nhỏ hơn nên tính acid mạnh hơn.

(Giá trị thực nghiệm cho thấy: $K_{a1}(H_2SO_4) \sim 10^3$ và $K_{a1}(H_2SO_3) = 1,3 \cdot 10^{-2}$)

Ví dụ 2.2.9. So sánh tính acid của các acid và giải thích? $HClO_3$, $HClO$ và $HBrO$

Giải:



Số O*:	2		1		1
Điện tích của NTĐT:	Cl(+5)		Cl(+1)		Br(+1)
Bán kính của NTĐT:	Cl(+5)	<	Cl(+1)	<	Br(+1)
Độ âm điện của NTĐT:	Cl(+5)	>	Cl(+1)	>	Br(+1)
⇒ Độ mạnh của acid:	HClO ₃	>	HClO	>	HBrO

❖ Các dẫn xuất của oxyacid

Với thành phần tương tự như oxyacid, các loại hợp chất sau được xem như là dẫn xuất của oxyacid:

- Hydroxid $M(OH)_y$
- Oxid MO_x
- Oxyhydroxid $M(O)_x(OH)_y$

Đặc tính acid của các dẫn xuất phụ thuộc mức độ phân cực của NTĐT. Khi NTĐT có tác dụng phân cực càng mạnh dẫn đến tính acid của hợp chất càng mạnh.

Ví dụ: So sánh tính acid của hai hydroxid Fe(OH)₂ và Fe(OH)₃? Giải thích?

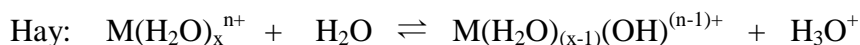
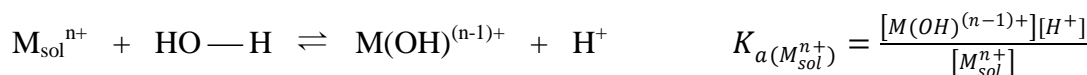
Giải: Tính acid của hai hydroxid phụ thuộc tác dụng phân cực của Fe²⁺ và Fe³⁺. Vì Fe³⁺ có điện tích lớn hơn, bán kính ion nhỏ hơn nên tác dụng phân cực của Fe³⁺ lớn hơn so với Fe²⁺.

⇒ Tính acid thay đổi như sau: Fe(OH)₂ < Fe(OH)₃

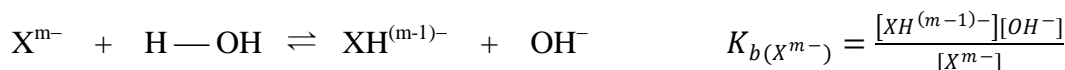
2.2.7. Phản ứng thủy phân của ion và tính chất acid – base của muối

Muối là sản phẩm của phản ứng giữa acid và base, trong đó có sự thay thế một phần hay hoàn toàn các nguyên tử H bằng cation khác. Đa số các muối là những hợp chất phân ly hoàn toàn trong dung dịch nước. Tùy theo bản chất của các ion tạo nên muối mà dung dịch muối có thể có tính chất acid, base hay trung tính. Thuyết acid – base Brønsted – Lowry có thể dự đoán và giải thích tính chất acid – base của các dung dịch muối dựa vào khả năng phản ứng của ion với dung môi nước – phản ứng thủy phân – như sau:

- Phản ứng thủy phân của cation có điện tích n⁺ ⇒ gia tăng nồng độ H₃O⁺ trong dung dịch nước ⇒ tạo môi trường acid



- Phản ứng thủy phân của anion có điện tích m⁻ ⇒ gia tăng nồng độ OH⁻ trong dung dịch nước ⇒ tạo môi trường base



Có thể thấy phản ứng thủy phân xuất phát từ ái lực của ion với phần tử tích điện trái dấu trong phân tử nước: $H^{(\sigma+)} - OH^{(\sigma-)}$. Như vậy, đối với các ion đơn giản, khả năng thủy phân càng mạnh khi mật độ điện tích ² trên ion càng lớn. Ngoài ra, hằng số K_a và K_b của các ion cũng có thể suy ra từ mối liên hệ với base liên hợp hay acid liên hợp như ở phần 2.2.5. Khi các hằng số K_a hay K_b của ion quá nhỏ so với $K_b(H_2O)$ hay $K_a(H_2O)$ thì xem như phản ứng thủy phân của ion không xảy ra.

Bảng 2.2.3 tóm tắt khả năng thủy phân và pH tương ứng của các dung dịch muối xuất phát từ các acid / base có cường độ khác nhau.

Bảng 2.2.3. Khả năng thủy phân của ion và pH của dung dịch muối

	<i>Tính chất của cation</i>	<i>Tính chất của anion</i>	<i>pH của dung dịch</i>	<i>VD</i>
Muối từ acid mạnh & base mạnh	Acid rất yếu Không thủy phân	Base rất yếu Không thủy phân	~ 7	NaCl, KNO ₃ , ...
Muối từ acid mạnh & base yếu	Acid rất yếu Không thủy phân	Base mạnh hơn nước Thủy phân \Rightarrow tăng $[OH^-]$	> 7	NaHCO ₃ , Na ₂ SO ₃ , ...
Muối từ acid yếu & base mạnh	Acid mạnh hơn nước Thủy phân \Rightarrow tăng $[H_3O^+]$	Base rất yếu Không thủy phân	< 7	FeCl ₃ , Ag ₂ SO ₄ , ...
Muối từ acid yếu & base yếu	Acid mạnh hơn nước Thủy phân \Rightarrow tăng $[H_3O^+]$	Base mạnh hơn nước Thủy phân \Rightarrow tăng $[OH^-]$	Tùy thuộc hằng số acid của cation và hằng số base của anion: $K_a > K_b \Rightarrow pH < 7$ $K_a < K_b \Rightarrow pH > 7$ $K_a \sim K_b \Rightarrow pH \sim 7$	

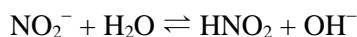
Ví dụ 2.2.10. So sánh pH của các dung dịch cùng nồng độ NaNO₂ và NH₄NO₃? Giải thích?

Giải:

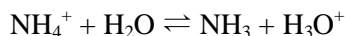
Các dung dịch muối có cùng nồng độ thì pH dung dịch chỉ phụ thuộc vào hằng số ion hóa của các ion.

Muối NaNO₂ xuất phát từ base mạnh và acid yếu nên anion sẽ thủy phân \Rightarrow gia tăng $[OH^-] \Rightarrow$ môi trường base

² Mật độ điện tích là tỷ số $|q| / r$ với q là điện tích của ion và r là bán kính ion



Muối NH_4NO_3 xuất phát từ base yếu và acid mạnh nên cation sẽ thủy phân \Rightarrow gia tăng $[\text{H}_3\text{O}^+]$
 \Rightarrow môi trường acid



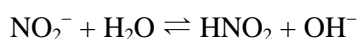
Như vậy, pH của hai dung dịch có cùng nồng độ: $\text{NaNO}_2 > \text{NH}_4\text{NO}_3$.

Ví dụ 2.2.11. Sắp xếp pH theo chiều tăng dần của các dung dịch có cùng nồng độ sau: NaNO_2 , $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{COO}$, NaCN ? Giải thích?

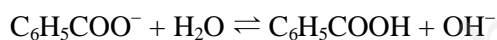
Cho biết: $K_a(\text{HNO}_2) = 7,2 \cdot 10^{-4}$; $K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 6,3 \cdot 10^{-5}$; $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$

Giải:

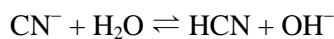
Các dung dịch muối trên có cùng nồng độ nên pH dung dịch chỉ phụ thuộc vào hằng số ion hóa của các ion. Tất cả các muối đều xuất phát từ base mạnh và acid yếu nên các anion sẽ thủy phân và tạo môi trường base:



$$K_{b(\text{NO}_2^-)} = \frac{K_w}{K_{a(\text{HNO}_2)}}$$



$$K_{b(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)} = \frac{K_w}{K_{a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})}}$$



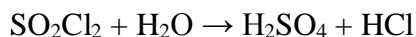
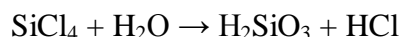
$$K_{b(\text{CN}^-)} = \frac{K_w}{K_{a(\text{HCN})}}$$

Vì hằng số acid của các acid tăng dần theo chiều: $\text{HCN} < \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} < \text{HNO}_2$ nên hằng số base của các base liên hợp tương ứng biến thiên: $\text{CN}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- > \text{NO}_2^-$.

Các dung dịch có cùng nồng độ nên pH dung dịch càng lớn khi K_b càng lớn, tức pH dung dịch tăng theo chiều: $\text{NaNO}_2 < \text{NaC}_6\text{H}_5\text{COO} < \text{NaCN}$.

2.2.8. Phản ứng thủy phân của các hợp chất cộng hóa trị

Các hợp chất cộng hóa trị hình thành từ các nguyên tố có độ âm điện tương đương nhau nên liên kết trong hợp chất có độ phân cực thấp, do đó các hợp chất cộng hóa trị không phân ly trong nước. Tuy nhiên các hợp chất cộng hóa trị bị phân hủy hoàn toàn trong nước tạo ra sản phẩm là hai acid: oxy acid của hợp phần dương điện và hydracid của hợp phần âm điện.



2.3. Thuyết acid – base Lewis

2.3.1. Định nghĩa

Vào năm 1923, G. N. Lewis đưa ra lý thuyết acid – base mới dựa trên cấu trúc và liên kết trong hợp chất như sau:

Acid là chất có orbital hóa trị trống có khả năng nhận đôi electron để hình thành liên kết cộng hóa trị cho – nhận.

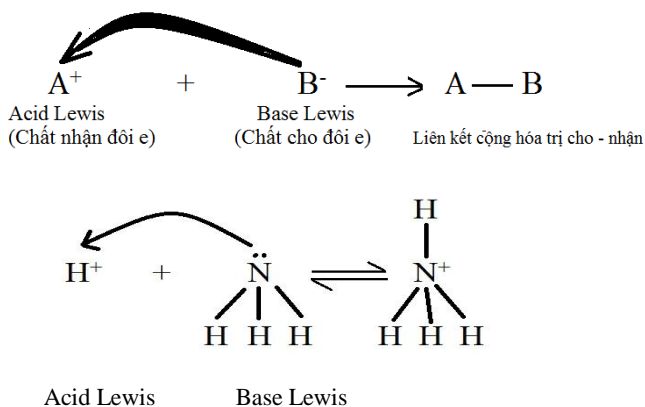
Base là chất có cặp electron hóa trị không liên kết và có khả năng nhường đôi electron để hình thành liên kết cộng hóa trị cho – nhận.

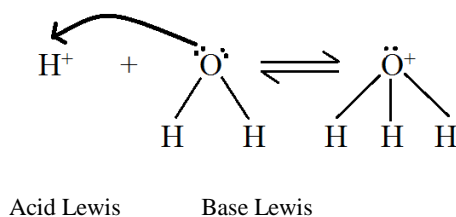
Theo định nghĩa này, khái niệm acid – base mở rộng hơn, số lượng các acid / base tăng lên. Những chất có khả năng là acid hay base Lewis được trình bày ở Bảng 2.3.1.

Bảng 2.3.1. Các acid và base Lewis

• Acid Lewis	- Các cation kim loại	$\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \dots$
	- Các ion, phân tử thiếu electron (quanh NTĐT có ít hơn 8 electron)	$\text{BF}_3, \text{AlCl}_3, \dots$
	- Các phân tử mà NTĐT có khả năng có nhiều hơn 8 electron xung quanh	$\text{PCl}_5, \text{SiCl}_4, \dots$
	- Các phân tử có liên kết bội	$\text{CO}_2, \text{SO}_2, \dots$
• Base Lewis	- Các anion đơn giản	$\text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{S}^{2-}, \dots$
	- Các phân tử, ion chứa nguyên tử còn đôi electron không liên kết	$\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{CN}^-, \text{OH}^-, \dots$

Như vậy, phản ứng acid – base là phản ứng trao đổi đôi electron hóa trị và kết quả là hình thành liên kết cộng hóa trị theo kiểu cho – nhận.





Có thể thấy proton là tiểu phân có orbital hóa trị trống (1s) nên có thể nhận đôi electron hóa trị không liên kết trên nguyên tử N trong NH_3 hình thành ion NH_4^+ ; H^+ cũng có thể nhận đôi electron trên nguyên tử O trong phân tử H_2O hình thành ion H_3O^+ . Như vậy, các acid – base theo quan điểm Arrhenius và Bronsted – Lowry cũng là các acid – base theo quan điểm Lewis.

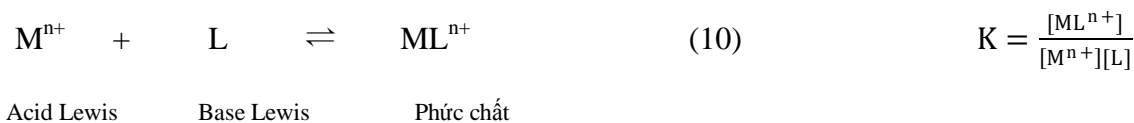
2.3.2. Phản ứng tạo phức & cường độ của acid – base theo Lewis

Vì phản ứng acid – base là phản ứng chuyển đôi electron hóa trị để hình thành liên kết cộng hóa trị nên cường độ acid – base phụ thuộc rất lớn vào bản chất của các acid và base phản ứng với nhau, bao gồm: hiệu ứng cảm, hiệu ứng cộng hưởng, hiệu ứng lập thể của các tiểu phân; cấu trúc electron của các tiểu phân.

- Những hiệu ứng góp phần làm gia tăng mật độ electron trên base \Rightarrow base Lewis mạnh
- Những hiệu ứng góp phần làm gia tăng mật độ điện tích dương trên acid \Rightarrow acid Lewis mạnh
- Những tiểu phân có cấu trúc electron phù hợp để hình thành thêm liên kết π theo kiểu cho – nhận \Rightarrow phản ứng acid – base Lewis càng mạnh

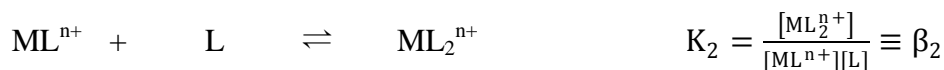
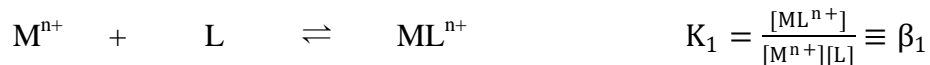
Như vậy việc dự đoán cường độ của acid – base Lewis là rất khó. Trong thực tế, những dữ liệu nhiệt động của phản ứng acid – base như biến thiên enthalpi (ΔH) hay biến thiên năng lượng tự do Gibbs (ΔG) có thể dùng để xác định cường độ của các acid – base Lewis. Các giá trị nhiệt động càng âm tức phản ứng acid – base càng thuận lợi về mặt năng lượng, cho thấy độ mạnh của acid / base càng lớn.

Theo Lewis, tất cả các cation kim loại đều là acid vì những tiểu phân này đều có orbital hóa trị trống. Phản ứng giữa các cation kim loại (M^{n+}) với các base Lewis hình thành nên dạng hợp chất được gọi là phức chất.

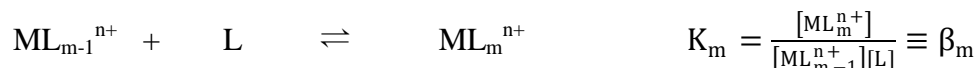


Phức chất bao gồm M^{n+} là nguyên tử trung tâm (NTTT) và L là ligand, hay còn gọi là phối tử. Hằng số cân bằng của phản ứng (10) còn được gọi là hằng số bền của phức chất và có thể ký hiệu là β .

Những trường hợp NTTT có thể tạo phức chất với nhiều hơn một ligand, phản ứng sẽ theo từng nấc, mỗi nấc có một hằng số bền tương ứng gọi là hằng số bền từng bậc, như sau:



....



Hằng số K hay β là hằng số bền toàn phần của phức chất và đánh giá độ bền của phức chất. Giá trị K càng lớn cho thấy phản ứng dịch chuyển theo chiều thuận càng thuận lợi tức quá trình hình thành phức chất thuận lợi về mặt năng lượng hay phức chất càng bền vững. Như vậy, hằng số bền phức chất càng lớn cũng cho biết độ mạnh của acid Lewis (tức cation kim loại) và base Lewis (tức ligand) càng lớn.

2.4. Các lý thuyết acid – base khác

2.4.1. Acid – base cứng – mềm

Sự phân loại dựa vào tác dụng phân cực, mức độ biến dạng của tiểu phân.

Acid cứng là những cation, phân tử có kích thước nhỏ, mật độ điện tích dương lớn, không có khả năng cho đi electron. Base cứng là những anion, phân tử có kích thước nhỏ, khó bị biến dạng, không có khả năng nhận electron.

Acid mềm là những cation, phân tử có kích thước lớn, mật độ điện tích dương nhỏ, dễ bị biến dạng. Base mềm là những anion, phân tử có kích thước lớn, dễ bị biến dạng.

Bên cạnh những acid – base cứng – mềm cũng tồn tại nhiều acid – base có tính chất trung gian. Lý thuyết này cũng có thể sử dụng để dự đoán độ bền của phức chất trên cơ sở: acid cứng phản ứng với base cứng; acid mềm phản ứng với base mềm để tạo ra các hợp chất bền vững.

2.4.2. Acid – base Usanovich

Acid là chất có thể cho cation, kết hợp với anion hay kết hợp với electron trong các phản ứng hóa học.

Base là chất có thể cho anion, kết hợp với cation hay cho đi electron trong các phản ứng hóa học.

Như vậy có thể thấy thuyết acid – base Usanovich đã bao hàm tất cả các acid theo các lý thuyết trên và mở rộng phản ứng acid – base ở cả trạng thái nóng chảy.

2.5. Chiều và trạng thái cân bằng của phản ứng acid – base

Phản ứng acid – base bao gồm nhiều kiểu phản ứng như phản ứng trung hòa, phản ứng tạo phức, phản ứng thủy phân, phản ứng trao đổi. Đặc điểm chung của các phản ứng acid – base là trạng thái số oxi hóa của các nguyên tố không thay đổi trước và sau khi phản ứng. Cũng tương tự các quá trình hóa lý khác trong tự nhiên, phản ứng acid – base xảy ra theo chiều hình thành các chất bền vững hơn so với ban đầu, quá trình giải phóng càng nhiều năng lượng càng thuận lợi, tức biến thiên năng lượng tự do Gibbs của phản ứng càng âm:

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$$

với ΔG : biến thiên năng lượng tự do Gibbs của phản ứng

ΔH : biến thiên enthalpi của phản ứng

ΔS : biến thiên entropi của phản ứng

T : nhiệt độ tiến hành phản ứng

Và
$$\Delta G = - R \times T \times \ln(K)$$

với R : hằng số khí lý tưởng

T : nhiệt độ tiến hành phản ứng

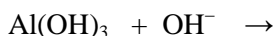
K : hằng số cân bằng của phản ứng

Như vậy, bên cạnh giá trị ΔG , có thể sử dụng hằng số cân bằng K của phản ứng để đánh giá chiều và mức độ của phản ứng acid – base:

K càng lớn so với 1 \Leftrightarrow phản ứng càng dịch chuyển theo chiều thuận hoàn toàn

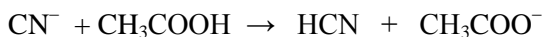
Nếu phản ứng tiến hành ở 25°C, hằng số cân bằng của một phản ứng có thể được tính toán từ các giá trị hằng số cân bằng sẵn có như hằng số acid, hằng số base, hằng số bền phức và tích số tan của chất ít tan.

Ví dụ 2.5.1. Hoàn thành các phương trình phản ứng và tính hằng số cân bằng của các phản ứng sau:



Cho biết: $K_a(\text{HCN}) = 4,9 \cdot 10^{-10}$; $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $T(\text{Al}(\text{OH})_3) = 10^{-32}$; $\beta([\text{Al}(\text{OH})_4]^-) = 10^{33}$

Giải:



$$K = \frac{[\text{HCN}][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CN}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{HCN}][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CN}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]} \times \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-][\text{H}^+]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \\ = \frac{1}{K_{\text{a}(\text{HCN})}} \times K_{\text{a}(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = 3,7 \cdot 10^4$$



$$K = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{OH}^-]} \times \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{Al}^{3+}]} \times \frac{[\text{OH}^-]^3}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^4} \times [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \\ = \beta_{(\text{Al}(\text{OH})_4^-)} \times T_{(\text{Al}(\text{OH})_3)} = 10^{33} \times 10^{-32} = 10$$

CHƯƠNG 3 PHẢN ỨNG OXI HÓA – KHỬ

Các phản ứng oxi hóa – khử đều liên quan đến quá trình chuyển electron và do đó có mối liên hệ giữa sự biến đổi năng lượng hóa học và năng lượng điện. Chính vì vậy, những phản ứng oxi hóa – khử còn được gọi là phản ứng điện hóa. Trong thực tế, những phản ứng oxi hóa – khử được ứng dụng nhiều và chia thành hai loại chính:

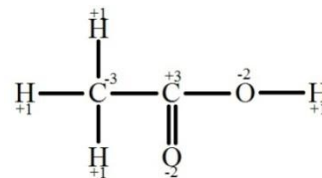
- Quá trình điện phân: sử dụng năng lượng điện để phản ứng oxi hóa – khử xảy ra
- Pin: phản ứng hóa học tự xảy ra và tạo năng lượng điện

3.1. Một số khái niệm

Phản ứng oxi hóa – khử là tất cả các phản ứng có sự thay đổi trạng thái số oxi hóa của một hoặc vài nguyên tử trong các hợp chất trước và sau phản ứng.

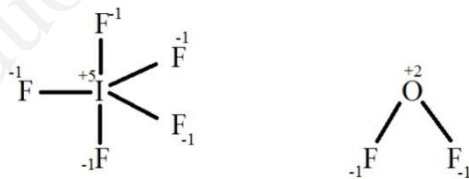
Số oxi hóa của một nguyên tử trong hợp chất là điện tích hình thức của nguyên tử đó khi giả sử electron liên kết thuộc hoàn toàn về nguyên tử có độ âm điện lớn hơn.

Ví dụ: Số oxi hóa của các nguyên tử trong CH_3COOH như Hình 3.1.1 vì độ âm điện của các nguyên tử C lớn hơn so với H và của O lớn hơn H; liên kết C – C không sử dụng để xác định số oxi hóa vì độ âm điện giống nhau.



Hình 3.1.1. Công thức cấu tạo và số oxi hóa của các nguyên tử trong acid acetic

Ví dụ: Số oxi hóa của IF_5 và OF_2 như Hình 3.1.2 vì độ âm điện của $\text{F} > \text{I}$ và độ âm điện của $\text{F} > \text{O}$.



Hình 3.1.2. Công thức cấu tạo và số oxi hóa của các nguyên tử trong IF_5 và OF_2

Chất khử là chất có khả năng nhường electron

Chất oxi hóa là chất có khả năng nhận electron

Quá trình khử là quá trình chất oxi hóa nhận electron

Quá trình oxi hóa là quá trình chất khử nhường electron.

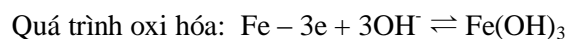
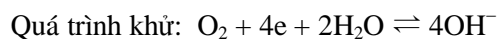
Mỗi quá trình khử / oxi hóa được gọi là một bán phản ứng.

Phản ứng oxi hóa – khử chỉ xảy ra khi có ít nhất một chất nhường electron và một chất nhận electron.

Ví dụ: Xét phản ứng ăn mòn sắt trong tự nhiên:



Phản ứng gồm hai quá trình:



O_2 là chất oxi hóa

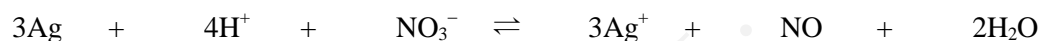
Fe là chất khử

Nhận thấy O_2 khi nhận electron chuyển thành OH^- , OH^- có tính khử; Fe khi nhường electron chuyển thành Fe(OH)_3 , Fe(OH)_3 có tính oxi hóa.

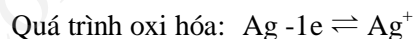
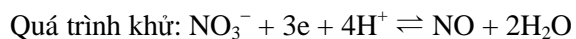
Ví dụ: Xét phản ứng hòa tan Ag bằng acid nitric:



Phương trình ion thu gọn:



Phản ứng gồm hai quá trình:



NO_3^- là chất oxi hóa

Ag là chất khử

Nhận thấy, NO_3^- nhận electron chuyển thành NO - có tính khử; Ag nhường electron chuyển thành Ag^+ - có tính oxi hóa.

Các cặp chất O_2/OH^- ; $\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}$; NO_3^-/NO và Ag^+/Ag được gọi là các cặp chất oxi hóa / chất khử liên hợp. Mỗi cặp chất oxi hóa / chất khử liên hợp liên hệ với nhau bởi phương trình:



ne: số electron trao đổi

3.2. Điện cực

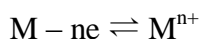
Điện cực được sử dụng trong hệ điện phân hay pin nhằm nghiên cứu chiều hướng phản ứng oxi hóa – khử. Bề mặt điện cực là nơi xảy ra bán phản ứng trao đổi electron, trong đó vật liệu làm điện cực có thể tham gia trực tiếp vào quá trình trao đổi electron hoặc chỉ là vật trung gian nơi xảy ra quá trình trao đổi electron. Trường hợp vật liệu làm điện cực không tham gia vào quá trình trao đổi electron thì điện cực gọi là điện cực trơ.

Điện cực nơi xảy ra quá trình khử gọi là catod.

Điện cực nơi xảy ra quá trình oxi hóa gọi là anod.

Các loại điện cực thường gặp:

- Điện cực kim loại – ion kim loại: gồm thanh kim loại M nhúng vào dung dịch chứa ion kim loại đó. Các quá trình có thể xảy ra trên điện cực:

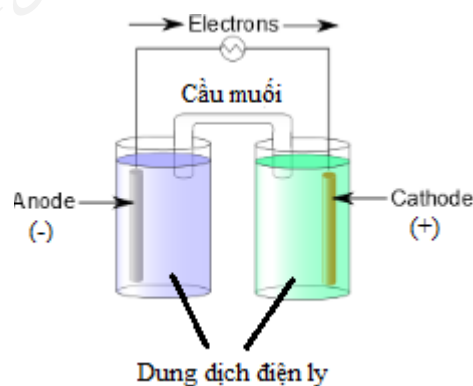


- Điện cực ion – ion: Phản ứng trao đổi electron chỉ liên quan đến các ion trong dung dịch và điện cực chỉ là nơi xảy ra quá trình trao đổi \Rightarrow điện cực trơ như Pt,...
- Điện cực khí: Phản ứng trao đổi electron liên quan đến chất khí và điện cực chỉ là nơi xảy ra quá trình trao đổi \Rightarrow điện cực trơ như Pt,...
- Điện cực chứa chất ít tan: Phản ứng trao đổi electron liên quan đến kim loại và muối ít tan của kim loại đó. Điện cực này gồm kim loại M phủ muối ít tan và nhúng vào dung dịch điện ly chứa anion của muối ít tan.

❖ Nguyên tố Galvani (Pin Galvani)

Pin Galvani là một hệ xảy ra phản ứng oxi hóa – khử tự nhiên và chuyển năng lượng hóa học thành điện năng. Một pin Galvani bao gồm:

- 2 điện cực, mỗi điện cực được gọi là một bán pin.
- Màng bán thấm hay cầu muối nhằm mục đích:
 - Không cho hai dung dịch điện ly của hai bán pin trộn lẫn nhau
 - Trung hòa điện trong dung dịch điện ly của mỗi bán pin khi xảy ra quá trình trao đổi electron nhờ sự di chuyển của ion trong cầu muối hay màng bán thấm
- Dây dẫn nối 2 điện cực

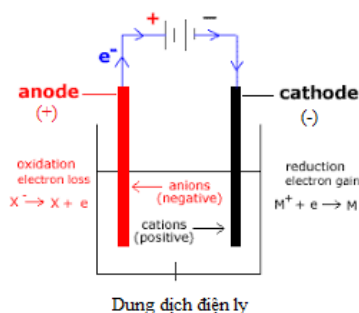


Hình 3.2.1 Mô hình pin Galvani đơn giản

❖ Quá trình điện phân

Các quá trình điện phân liên quan đến việc sử dụng nguồn điện ngoài để các phản ứng hóa học xảy ra. Về cơ bản, hệ điện phân cũng bao gồm những thành phần tương tự như một pin điện hóa:

- 2 điện cực
- Dung dịch điện ly
- Nguồn điện



Hình 3.2.2 Mô hình của hệ thống điện phân

3.3. Viết phương trình phản ứng oxi hóa – khử

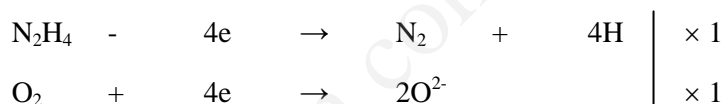
3.3.1. Phương pháp cân bằng electron

- Xác định trạng thái số oxi hóa của các nguyên tố
- Xác định nguyên tố thay đổi số oxi hóa \Rightarrow xác định chất oxi hóa và chất khử
- Xác định số electron trao đổi đối với chất oxi hóa và chất khử
- Cân bằng số electron trao đổi \Rightarrow hệ số của các chất có sự thay đổi số oxi hóa
- Cân bằng nguyên tố

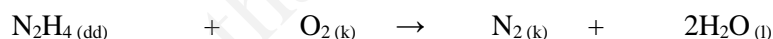
Ví dụ: Cân bằng phương trình phản ứng: $\text{N}_2\text{H}_4(\text{dd}) + \text{O}_2(\text{k}) \rightarrow \text{N}_2(\text{k}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Giải:

- Xác định số oxi hóa: $\overset{(-2)}{\text{N}_2\text{H}_4(\text{dd})} + \overset{(0)}{\text{O}_2(\text{k})} \rightarrow \overset{(0)}{\text{N}_2(\text{k})} + \overset{(-2)}{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}$
- Chất oxi hóa: O_2 và chất khử: N_2H_4
- Quá trình trao đổi electron và cân bằng số electron trao đổi



- Thay hệ số vào phương trình:

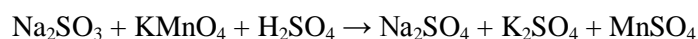


- Cân bằng nguyên tố: đã cân bằng nguyên tố

3.3.2. Phương pháp ion – electron (phương pháp bán phản ứng)

- Xác định số oxi hóa của các nguyên tố \Rightarrow xác định chất oxi hóa và chất khử
- Viết các quá trình khử, quá trình oxi hóa ở dạng các bán phản ứng. Các chất viết trong bán phản ứng phải ở dạng ion thu gọn. Mỗi bán phản ứng cần:
 - + Số electron trao đổi
 - + Cân bằng điện tích hai vế: bằng cách thêm OH^- hay H^+ vào các vế, tùy thuộc môi trường khi tiến hành phản ứng là môi trường kiềm hay acid
 - + Cân bằng số nguyên tử O, H ở hai vế: bằng cách thêm phân tử H_2O nếu cần
- Cân bằng số electron trao đổi
- Cộng hai bán phản ứng có kèm theo hệ số khi cân bằng số electron trao đổi
- Chuyển sang phương trình phân tử nếu cần

Ví dụ: Hoàn thành phương trình phản ứng

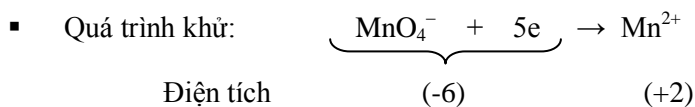


Giải:

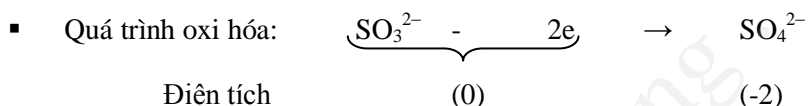
- Xác định số oxi hóa: $\overset{(-4)}{\text{Na}_2}\overset{(+7)}{\text{SO}_3} + \overset{(+7)}{\text{KMnO}_4} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \overset{(+6)}{\text{Na}_2}\overset{(+6)}{\text{SO}_4} + \overset{(+2)}{\text{K}_2}\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4$

- Chất oxi là KMnO_4 và chất khử là Na_2SO_3

- Các bán phản ứng:



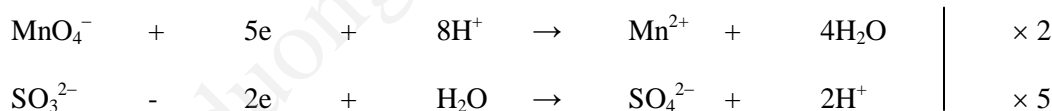
Để cân bằng điện tích 2 vế, thêm H^+ vào vế trái hay thêm OH^- vào vế phải. Ở bán phản ứng này cần thêm H^+ vào vế trái vì phản ứng tiến hành ở môi trường acid. Sau khi thêm 8H^+ vào vế trái cần thêm $4\text{H}_2\text{O}$ vào vế phải để cân bằng nguyên tố. Bán phản ứng khử cuối cùng:



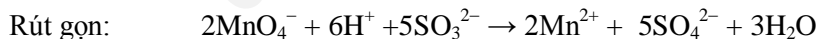
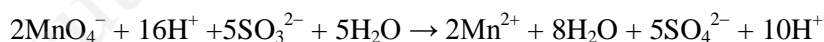
Để cân bằng điện tích 2 vế, thêm H^+ vào vế phải hay thêm OH^- vào vế trái. Ở bán phản ứng này cần thêm H^+ vào vế phải vì phản ứng tiến hành ở môi trường acid. Sau khi thêm 2H^+ vào vế phải cần thêm H_2O vào vế trái để cân bằng nguyên tố. Bán phản ứng oxi hóa cuối cùng:



- Cân bằng số electron trao đổi



- Cộng hai bán phản ứng có kèm theo hệ số cân bằng số electron trao đổi:

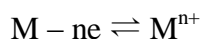


Chuyển sang phương trình phân tử:



3.4. Thế điện cực tiêu chuẩn (E^0) và phương pháp xác định

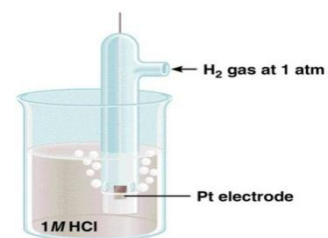
Khi nhúng một điện cực kim loại vào dung dịch điện ly chứa ion kim loại đó, sẽ có quá trình kim loại M nhường electron hình thành ion M^{n+} và quá trình ngược lại. Hai quá trình này nhanh chóng đạt trạng thái cân bằng như sau:



Cân bằng này làm phát sinh điện tích âm trên bề mặt kim loại tiếp xúc với dung dịch và vùng dung dịch tiếp xúc với điện cực sẽ tích điện dương. Sự chênh lệch điện tích này làm phát sinh chênh lệch thế trên điện cực. Chênh lệch thế này rất nhỏ và không thể xác định bằng thực nghiệm một cách trực tiếp. Tuy nhiên, khi kết hợp các điện cực để tạo ra một pin galvani sẽ làm phát sinh phản ứng oxi hóa – khử. Khi xảy ra phản ứng oxi hóa – khử, có sự di chuyển của dòng electron trên dây dẫn và tạo ra sự chênh lệch thế giữa hai điện cực. Hiệu thế giữa hai điện cực có thể xác định được bằng thực nghiệm. Nhờ việc xác định hiệu thế giữa hai điện cực nên có thể xác định thế của mỗi điện cực bằng cách tạo pin Galvani gồm hai bán pin: bán pin là điện cực cần xác định thế điện cực và bán pin còn lại là một bán pin đã biết trước thế điện cực, được gọi là điện cực tham chiếu.

Trong thực tế, nhiều giá trị thế điện cực được xác định trên cơ sở đo hiệu thế của pin cấu tạo từ điện cực cần xác định thế và điện cực hydro. Nếu thực nghiệm tiến hành ở điều kiện tiêu chuẩn thì thế điện cực đo được gọi là thế điện cực chuẩn, ký hiệu là E^0 . Điều kiện chuẩn tương ứng:

- Nồng độ các ion 1 mol/L
- Áp suất riêng phần của chất khí 1 atm
- Chất rắn tinh khiết

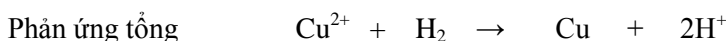


Hình 3.4.1. Điện cực hydro tiêu chuẩn

Thế điện cực của điện cực hydro tiêu chuẩn (Hình 3.4.1) được quy ước bằng 0,0 V.

Ví dụ: Hình 3.4.2 là mô hình pin Galvani tiêu chuẩn giữa điện cực $Cu|Cu^{2+}$ và $Zn|Zn^{2+}$ với điện cực hydro tiêu chuẩn.

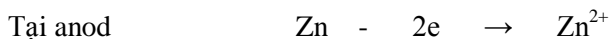
a. Pin Galvani $Pt | H_2 | H^+ || Cu^{2+} | Cu$

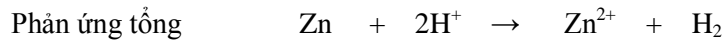


Hiệu thế giữa hai điện cực $\Delta E^0 = E^0_{\text{catod}} - E^0_{\text{anod}} = 0,337 \text{ V}$

$\Rightarrow E^0_{\text{catod}} \equiv E^0_{(Cu^{2+}/Cu)} = 0,337 \text{ V}$

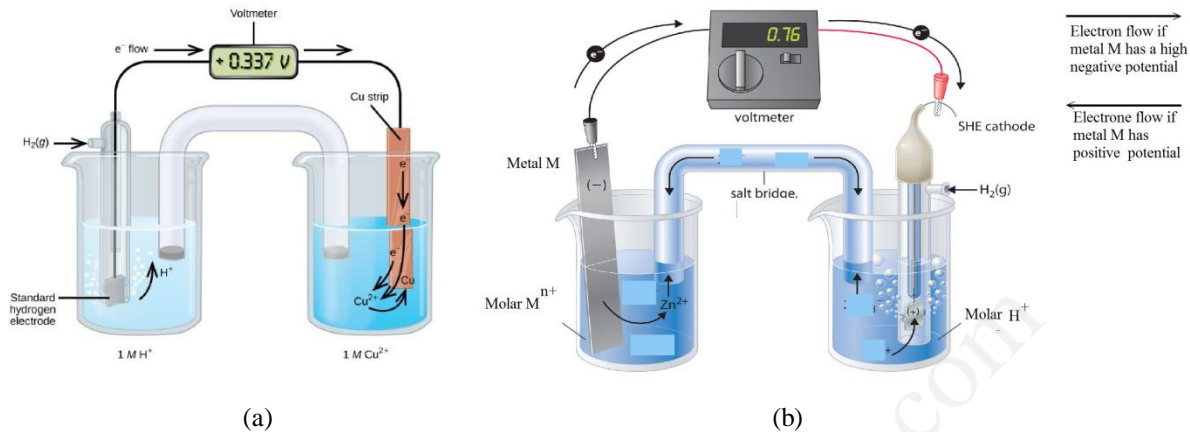
b. Pin Galvani $Zn | Zn^{2+} || H^+ | H_2 | Pt$





Hiệu thế giữa hai điện cực $\Delta E^0 = E^0_{\text{catod}} - E^0_{\text{anod}} = 0,76 \text{ V}$

$\Rightarrow E^0_{\text{anod}} \equiv E^0_{(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})} = -0,76 \text{ V}$



Hình 3.4.2. Pin Galvani tiêu chuẩn giữa (a) điện cực Cu/Cu²⁺ và điện cực hydro tiêu chuẩn; (b) điện cực Zn/Zn²⁺ và điện cực hydro tiêu chuẩn

Từ ví dụ trên có thể thấy tùy thuộc vào bản chất của điện cực làm việc mà điện cực này có thể đóng vai trò là anod hay catod trong pin galvani với điện cực hydro tiêu chuẩn. Để thuận tiện trong việc tra cứu, tất cả các dữ liệu thế điện cực tiêu chuẩn được quy ước là trình bày theo quá trình khử và được ký hiệu như sau:

$$E^0_{\text{OXH} / \text{Khử liên hợp}}$$

OXH	dạng chất oxi hóa
Khử liên hợp	dạng chất khử liên hợp

Như vậy, thế điện cực tiêu chuẩn của Cu và Zn trong ví dụ trên:

$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 \text{ V} \quad E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$$

Giá trị thế điện cực cho biết khả năng nhận electron của chất oxi hóa và khả năng nhường electron của chất khử liên hợp.

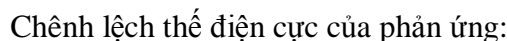
Thế điện cực E càng lớn \Leftrightarrow khả năng nhận electron của chất oxi hóa càng mạnh hay tính oxi hóa càng mạnh; đồng thời khả năng nhường electron của chất khử liên hợp càng yếu hay tính khử càng yếu.

3.5. Chiều hướng của phản ứng oxi hóa – khử

Tương tự như các phản ứng hóa học khác, phản ứng oxi hóa – khử tự xảy ra khi chênh lệch năng lượng tự do Gibbs âm ($\Delta G < 0$):

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S = -R \times T \times \ln(K)$$

Xét phản ứng oxi hóa – khử tổng quát trong môi trường nước:



Mối liên hệ giữa chênh lệch năng lượng tự do Gibbs và chênh lệch thế điện cực tiêu chuẩn của phản ứng:

n: số electron trao đổi của phản ứng oxi hóa – khử

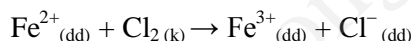
F: hằng số Faraday

Để phản ứng tự xảy ra thì: $\Delta G < 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta E > 0$

Nếu dự đoán chiều hướng của phản ứng oxi hóa – khử ở điều kiện tiêu chuẩn thì sử dụng thế điện cực chuẩn E^0 , tức phản ứng xảy ra khi chênh lệch thế điện cực chuẩn dương.

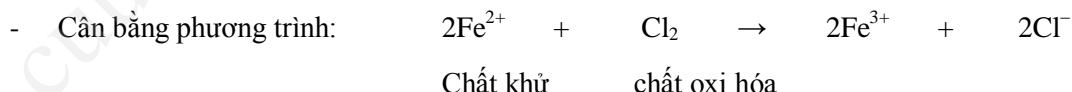
$\Delta E^0 > 0 \Leftrightarrow$ phản ứng oxi hóa – khử tự xảy ra ở điều kiện tiêu chuẩn

Ví dụ: Hoàn thành phương trình phản ứng và dự đoán phản ứng sau có thể tự xảy ra ở điều kiện tiêu chuẩn hay không? Giải thích?



Cho biết: $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$ và $E^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,36\text{V}$

Giải:



- Xác định chênh lệch thể khử chuẩn:

$$\Delta E^0 = E^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) - E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 1,36 - 0,77 = 0,59 \text{ (V)}$$

Vì $\Delta E^0 > 0$ nên phản ứng tự xảy ra ở điều kiện tiêu chuẩn.

3.6. Các yếu tố ảnh hưởng đến thế điện cực và phản ứng oxi hóa – khử

Xem xét một bán phản ứng khử tổng quát:



Phương trình Nernst cho thấy mối liên hệ giữa thế điện cực với các điều kiện phản ứng:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[OXH]}{[K]}$$

Nếu phản ứng tiến hành ở 25°C và thay thế các giá trị hằng số khí lí tưởng, hằng số Faraday thì phương trình trên có thể viết lại:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[OXH]}{[K]}$$

Tỷ số $[OXH]/[K]$ là tỷ số nồng độ mol/L tương ứng của các chất ở vế trái và vế phải. Đối với chất rắn, nồng độ tương ứng là 1 và đối với chất khí, nồng độ được biểu thị bằng áp suất riêng phần của khí đó (đơn vị là atm).

Từ phương trình Nernst có thể thấy:

- Khi nồng độ các chất OXH và K khác 1M thì thế điện cực $E \neq E^0$. Thế điện cực E lúc này được gọi là thế điện cực điều kiện.
- Các yếu tố ảnh hưởng đến nồng độ chất OXH và K: pH, sự tạo chất ít tan, sự tạo phức chất \Rightarrow sự thay đổi thế điện cực

3.6.1. Ảnh hưởng của sự thay đổi pH

Đối với các bán phản ứng khử có sự tham gia của ion H^+ hay OH^- , giá trị thế khử sẽ thay đổi theo pH của môi trường phản ứng dẫn đến sự thay đổi cường độ của các chất oxi hóa và chất khử liên hợp.

Xét chất oxy hóa thông dụng là oxy với bán phản ứng trong môi trường acid như sau:



Như có thể thấy ở bán phản ứng có sự hiện diện của ion H^+ nên giá trị thế khử của cặp $O_2, H^+/H_2O$ sẽ thay đổi theo pH. Ở điều kiện tiêu chuẩn: $[H^+] = 1M$ (pH = 0) và áp suất riêng phần của O_2 là 1atm, giá trị thế khử chuẩn là $E^0 = 1,23 V$. Khi tiến hành phản ứng ở môi trường trung tính, tức $[H^+] = 10^{-7} M$ (pH = 7), giá trị thế khử của bán phản ứng sẽ thay đổi theo biểu thức:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[OXH]}{[K]} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg (p_{O_2} \cdot [H^+]^4) = 1,23 + \frac{0,059}{4} \lg (1 \cdot (10^{-7})^4) = 0,817 (V)$$

Như vậy, giá trị thế khử giảm khi pH tăng, tương ứng tính oxi hóa của O_2 ở môi trường trung tính yếu hơn so với môi trường acid.

Tương tự, xem xét chất khử SO_3^{2-} với bán phản ứng trong môi trường acid như sau:



Ở điều kiện tiêu chuẩn, khi nồng độ tất cả các ion là 1M (tương ứng pH = 0), giá trị thế khử chuẩn: $E^0 = 0,17 \text{ V}$. Nếu tiến hành phản ứng ở điều kiện pH = 14, tức $[H^+] = 10^{-14}$, giá trị thế khử thay đổi theo biểu thức:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[OXH]}{[K]} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[SO_4^{2-}][H^+]^4}{[H_2SO_3]} = 0,17 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1 \cdot (10^{-14})^4}{1} = -1,48 \text{ V}$$

Như vậy, giá trị thế khử giảm khi pH tăng, tương ứng tính khử của SO_3^{2-} ở môi trường base mạnh hơn môi trường acid.

Nhìn chung, sự gia tăng pH của môi trường dẫn đến giảm thế khử chuẩn và do đó tính oxi hóa của chất oxi hóa giảm nhưng tính khử của chất khử liên hợp tăng.

3.6.2. Ảnh hưởng của sự tạo tủa và tạo phức

Khi chất oxi hóa hay chất khử liên hợp có khả năng tạo tủa hay tạo phức với một tác nhân trong môi trường phản ứng sẽ dẫn đến nồng độ tự do của chất oxi hóa hay chất khử liên hợp giảm và làm thay đổi giá trị thế khử chuẩn.

Xét trường hợp chất oxi hóa là Ni^{2+} với bán phản ứng khử:



a. Môi trường phản ứng có ion sulfur

Nếu môi trường phản ứng có sulfur, Ni^{2+} sẽ phản ứng với S^{2-} đến khi đạt trạng thái cân bằng theo phương trình:



Lúc này, nồng độ ion Ni^{2+} trong dung dịch là: $[Ni^{2+}] = T_{NiS} / [S^{2-}]$

Giá trị thế khử của cặp Ni^{2+}/Ni sẽ thay đổi theo biểu thức:

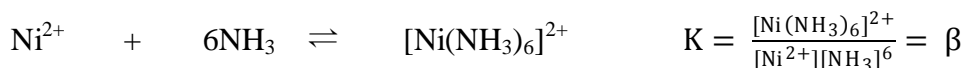
$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg [Ni^{2+}] = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{T_{NiS}}{[S^{2-}]}$$

Vì $T_{NiS} \gg 1$ nên $E < E^0 \Rightarrow$ Tính oxi hóa của Ni^{2+} trong môi trường có S^{2-} sẽ giảm

Tính khử của Ni trong môi trường có S^{2-} sẽ tăng

b. Môi trường phản ứng có NH_3

Khi môi trường phản ứng có NH_3 là một tác nhân tạo phức khá tốt với các cation kim loại, Ni^{2+} sẽ phản ứng với NH_3 đến khi đạt trạng thái cân bằng theo phương trình:



Lúc này nồng độ ion Ni^{2+} trong dung dịch là:

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}{\beta \cdot [\text{NH}_3]^6}$$

Giá trị thế khử của cặp Ni^{2+}/Ni sẽ thay đổi theo biểu thức:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Ni}^{2+}] = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}{\beta \cdot [\text{NH}_3]^6}$$

Vì $\beta \gg 1$ nên $E < E^0 \Rightarrow$ Tính oxi hóa của Ni^{2+} trong môi trường có NH_3 giảm
 Tính khử của Ni trong môi trường có NH_3 tăng