

CHƯƠNG VI: NHIỆT HÓA HỌC

I. CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN:

1. Khái niệm về nhiệt động học, nhiệt động hóa học, nhiệt hóa học và nhiệt phản ứng:

Vật chất không ngừng chuyển động, mọi quá trình chuyển động đều đi kèm theo sự biến đổi năng lượng. Để nghiên cứu quá trình chuyển động của vật chất cần nghiên cứu các qui luật biến đổi giữa các dạng năng lượng với nhau.

a. **Nhiệt động học (Thermodynamics):** là môn học nghiên cứu sự chuyển hóa tương hỗ giữa tất cả các dạng năng lượng với nhau, đặc biệt là những qui luật có liên quan tới các biến đổi nhiệt năng thành các dạng năng lượng khác.

Cơ sở lý thuyết của Nhiệt động học là 3 nguyên lý I, II và III. Trong đó quan trọng nhất là nguyên lý I và II.

b. **Nhiệt động hóa học (Chemical thermodynamics):** là một nhánh của nhiệt động học nghiên cứu các qui luật về sự chuyển hóa tương hỗ giữa hóa năng và các dạng năng lượng khác trong các quá trình hóa học.

c. **Nhiệt hóa học (Thermo chemistry):** là môn học chuyên nghiên cứu sự chuyển hóa giữa hóa năng và nhiệt năng, nghĩa là chuyển năng lượng của phản ứng hóa học thành nhiệt năng.

d. **Nhiệt phản ứng (hay còn gọi hiệu ứng nhiệt của phản ứng):** là lượng nhiệt đi kèm theo một phản ứng dưới dạng thu vào hay phát ra. Người ta phân biệt:

- Hiệu ứng nhiệt trong quá trình đẳng áp ($P = \text{const}$): ký hiệu ΔH .
- Hiệu ứng nhiệt trong quá trình đẳng tích ($V = \text{const}$): ký hiệu ΔU .

Quy ước về dấu: * quá trình phát nhiệt có $\Delta H, \Delta U < 0$.

* quá trình thu nhiệt có $\Delta H, \Delta U > 0$.

($\Delta = \text{trạng thái cuối} - \text{trạng thái đầu}$)

2. Khái niệm về hệ, trạng thái, quá trình:

a. **Hệ (nhiệt động):** là lượng xác định của một hay nhiều cấu tử ở điều kiện nhiệt độ, áp suất và nồng độ xác định. Phần còn lại bao quanh hệ được gọi là môi trường.

Các loại hệ:

- **Hệ hở:** hệ có thể trao đổi chất và năng lượng với môi trường ngoài.
- **Hệ kín:** hệ không trao đổi chất mà chỉ trao đổi năng lượng với môi trường.

- Hệ cô lập: là hệ không trao đổi cả chất và năng lượng với môi trường ngoài.
- Hệ đồng thể: tất cả các cấu tử trong hệ cùng một pha hay là không có bề mặt phân chia giữa các cấu tử. Hệ đồng thể có các tính chất hóa, lý giống nhau ở mọi điểm trong hệ.
- Hệ dị thể: các cấu tử trong hệ khác pha hay là có bề mặt phân chia giữa các cấu tử (các chất cùng một trạng thái rắn, lỏng, khí vẫn có thể khác pha, thí dụ hỗn hợp dầu hỏa và nước).

b. Trạng thái (nhiệt động) của hệ và thông số trạng thái, hàm trạng thái:

• Trạng thái của hệ được xác định bằng tập hợp các đại lượng đặc trưng cho các tính chất hoá lý của hệ như nhiệt độ, áp suất, thể tích, thành phần, năng lượng... Các đại lượng nói trên là các *thông số trạng thái*. Trạng thái của hệ sẽ biến đổi khi có ít nhất một thông số trạng thái biến đổi.

- Thông số trạng thái được chia làm hai loại:

*Thông số dung độ: tỷ lệ với lượng chất của hệ như: số mol n , khối lượng m , thể tích V , năng lượng E , ... Các thông số dung độ có tính cộng (có nghĩa là cộng đại lượng này của các chất thành phần thì bằng đại lượng này của hỗn hợp)

*Thông số cường độ: không tỷ lệ với lượng chất của hệ như: nhiệt độ T , tỷ khối d , nồng độ C , khối lượng riêng ρ , thể tích mol ... Các thông số cường độ không có tính cộng.

- Hàm trạng thái là hàm biểu diễn mối quan hệ giữa các thông số trạng thái. Hàm trạng thái có giá trị chỉ phụ thuộc vào các thông số trạng thái của hệ chứ không phụ thuộc vào cách biến đổi của hệ (nghĩa là không phụ thuộc vào đường đi của quá trình). Nhiệt độ T , áp suất P , thể tích V , nội năng U , enthalpy H , entropy S , thế đẳng áp G ... là những hàm trạng thái.

*Lưu ý: “Thông số trạng thái” khác với “thông số quá trình”. Thông số quá trình là các thông số phụ thuộc vào đường đi của quá trình (như nhiệt Q , công A ...)

• Để tiện so sánh, đối chiếu, lập dữ liệu, các đại lượng nhiệt động được quy ước ở điều kiện chuẩn của nhiệt hoá như sau:

- Chất phải tinh khiết và ở trạng thái tập hợp bền dưới p và T chuẩn.
- Chất rắn phải ở trạng thái đa hình bền ở điều kiện p và T chuẩn.
- Chất khí phải là khí lý tưởng (ở p chuẩn).
- Chất trong dung dịch thì nồng độ phải là 1 mol/l.
- Áp suất chuẩn là 1 atm (101,325kPa)

- Nhiệt độ chuẩn có thể là bất kỳ, tuy nhiên thường lấy là 298,15°K (25°C)

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

c. Quá trình (nhiệt động): khi một hệ chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác người ta nói hệ thực hiện một *quá trình*

- *Quá trình đẳng áp:* $p = \text{const}$
- *Quá trình đẳng tích:* $V = \text{const}$
- *Quá trình đẳng nhiệt:* $T = \text{const}$
- *Quá trình đoạn nhiệt:* $Q = \text{const}$. Hệ không trao đổi nhiệt song có thể trao đổi công với môi trường xung quanh.
- *Chu trình:* là quá trình biến đổi hệ qua một số giai đoạn đưa hệ đến trạng thái cuối trùng với trạng thái đầu.

II. NGUYÊN LÝ I VÀ HIỆU ỨNG NHIỆT:

1. Nguyên lý I nhiệt động học và hiệu ứng nhiệt:

a. Nguyên lý I nhiệt động học:

• Nguyên lý I nhiệt động học chính là một cách phát biểu khác của định luật bảo toàn năng lượng: “ *Không có một dạng năng lượng nào tự sinh ra hoặc tự mất đi, chúng chỉ được chuyển từ hoặc chuyển thành một dạng năng lượng khác với lượng phải được bảo toàn* ”

• **Phát biểu nguyên lý I:** *Khi cung cấp cho hệ một lượng nhiệt Q thì lượng nhiệt này dùng làm tăng nội năng U của hệ và giúp hệ thực hiện một công A chống lại các lực bên ngoài tác động lên hệ.*

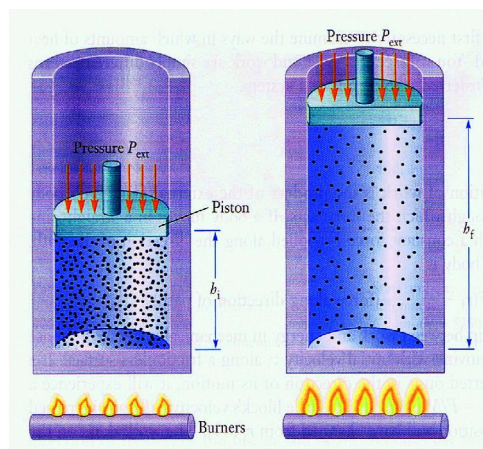
- *Biểu thức toán học:*

$$A = \int PdV$$

$$Q = \Delta U + A$$

• Công A là công do hệ thực hiện trong chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 để các lực bên ngoài tác động lên hệ như: áp trường, từ trường, sức căng bề mặt...

- Quy ước về dấu:



Với:

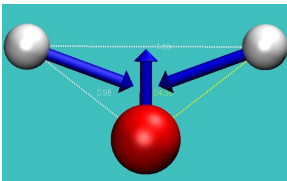
quá trình
chống lại
suất, điện

Hệ nhận công: $A < 0$; Hệ sinh công: $A > 0$

Quá trình đẳng tích ($\Delta V=0$)	Công dẫn nở $A = 0$	$Q_v = \Delta U$
Quá trình đẳng áp	Công dẫn nở $A = P \cdot \Delta V$	$Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$

b. Nội năng U:

- Nội năng U của hệ là năng lượng sẵn có, tiềm ẩn bên trong hệ, bao gồm: năng lượng của chuyển động tịnh tiến, chuyển động quay, chuyển động dao động của nguyên tử, phân tử, hạt nhân, e trong hệ; năng lượng tương tác hút đẩy của các phân tử, nguyên tử, hạt nhân, e, năng lượng bên trong hạt nhân. Nói tóm lại, U là năng lượng toàn phần của hệ trừ động năng và thế năng của toàn hệ.



- Nội năng U là hàm trạng thái, là thông số dung độ, được đo bằng đơn vị năng lượng (J/mol; cal/mol). U phụ thuộc vào bản chất, lượng chất, T, P, V, thành phần của hệ.
- Người ta không thể xác định được chính xác tuyệt đối giá trị nội năng của hệ tại một trạng thái (vì không thể đưa hệ về nhiệt độ 0 tuyệt đối), nhưng dựa vào năng lượng phát ra hay thu vào của hệ người ta có thể suy ra một cách chính xác độ biến thiên nội năng ΔU của hệ khi hệ chuyển trạng thái:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_v$$

c. Enthalpy H:

- Đối với quá trình đẳng áp ta có:

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + P\Delta V = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \\ &= H_2 - H_1 = \Delta H \end{aligned}$$

Với: $H = U + PV$. H được gọi là **enthalpy** và cũng là một hàm trạng thái của hệ. H bao gồm nội năng U và khả năng sinh công tiềm ẩn A của hệ. Vậy H là năng lượng dự trữ toàn phần của hệ. Đơn vị đo của H: kJ/mol hay kcal/mol.

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

a. Hiệu ứng nhiệt:

Vậy: Hiệu ứng nhiệt của quá trình đẳng tích là ΔU .

Hiệu ứng nhiệt của quá trình đẳng áp là ΔH . Với: $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

* Hiệu ứng nhiệt tiêu chuẩn kí hiệu ΔH^0_{298} ; hoặc ΔH^0 nếu không chú ý đến T.

*** Quan hệ giữa ΔH và ΔU :**

• Trong các **phản ứng chỉ có chất lỏng và chất rắn** tham gia hoặc phản ứng xảy ra ở **trạng thái dung dịch** thì ΔV có giá trị không đáng kể. Do đó khi quá trình này được thực hiện ở áp suất thấp (áp suất khí quyển) thì $P\Delta V \approx 0$ nên **$\Delta H \approx \Delta U$** .

- Trong các **phản ứng có sự tham gia của pha khí**, giả sử khí lý tưởng, ta có:

$$PV = nRT$$

Suy ra: $P\Delta V = \Delta n \cdot RT$ (Điều kiện đẳng nhiệt, đẳng áp)

Nên: **$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT$**

Khi $\Delta n = 0 \Rightarrow \Delta H = \Delta U$ Với: $\{ \Delta n = \sum n_{\text{khí (SẢN PHẨM)}} - \sum n_{\text{khí (CHẤT ĐẦU)}} \}$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol}^0\text{K} = 8,314 \text{ J/mol}^0\text{K}$$

b. Nhiệt tạo thành tiêu chuẩn:

• **Nhiệt tạo thành tiêu chuẩn** của một chất ($\Delta H^0_{298 \text{ tt}}$ hay $\Delta H^0_{298 \text{ f}}$) là hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành 1 mol chất đó từ các đơn chất bền vững nhất ở điều kiện tiêu chuẩn ($25^\circ\text{C}, 1\text{atm}$).

TD : $\text{C}(\text{graphit}) + \text{O}_2(\text{k}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{k}) ; \Delta H^0_{298} = -393,51 \text{ kJ.}$

$\Rightarrow$

$$\Delta H^0_{298 \text{ tt CO}_2(\text{k})} = -393,51 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

• Quy ước: Nhiệt tạo thành tiêu chuẩn của các đơn chất bền (ví dụ: Cl_2 khí, Br_2 lỏng, I_2 rắn, C graphit, S tà phương, P đỏ...) **bằng 0**.

- Nhiệt tạo thành của các chất có giá trị càng âm thì càng bền.

c. Nhiệt đốt cháy tiêu chuẩn:

• **Nhiệt đốt cháy tiêu chuẩn** của một chất ($\Delta H^0_{298 \text{ đc}}$ hay $\Delta H^0_{298 \text{ b}}$) là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy 1 mol chất đó bằng oxy vừa đủ để **tạo thành các chất bền vững nhất ở điều kiện tiêu chuẩn** ($25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}$).

• Đối với các chất hữu cơ, nhiệt đốt cháy là hiệu ứng nhiệt của phản ứng đốt cháy 1 mol chất hữu cơ bằng oxy vừa đủ tạo thành **khí CO_2 , nước lỏng** và một số sản phẩm khác (N_2 , X_2 , HX ...)

TD: $\text{C}_2\text{H}_6(\text{k}) + 3,5 \text{ O}_2(\text{k}) \rightarrow 2 \text{ CO}_2(\text{k}) + 3 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}), \Delta H^0_{298} = -1558,39 \text{ kJ.}$

$$\Rightarrow \Delta H^0_{298 \text{ đc C}_2\text{H}_6(\text{k})} = -1558,39 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- Như vậy có một số phản ứng vừa là đốt cháy chất này cũng vừa là sinh ra chất kia, nên:

TD: $\Delta H^0_{298} \text{ đc C(graphit)} = \Delta H^0_{298} \text{ tt CO}_2(\text{k})$; $\Delta H^0_{298} \text{ đc H}_2(\text{k}) = \Delta H^0_{298} \text{ tt H}_2\text{O}(\text{l})$

* *Nhiệt tạo thành tiêu chuẩn và nhiệt đốt cháy tiêu chuẩn là các đại lượng tra bảng.*

d. Phương trình nhiệt hóa và chiều diễn ra của các quá trình hoá học:

- Phương trình nhiệt hóa là phương trình phản ứng hóa học thông thường có ghi kèm hiệu ứng nhiệt và trạng thái tập hợp, dạng thù hình của các chất.
- Có thể xử lý các phương trình nhiệt hóa như những phương trình đại số (cộng, trừ, nhân với một hệ số, đổi chiều...thì ΔH cũng chịu cùng cách xử lý)**

TD: Cho: (1) $\text{C(graphit)} + \text{O}_2(\text{k}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{k}), \quad \Delta H^0_{298 (1)}$

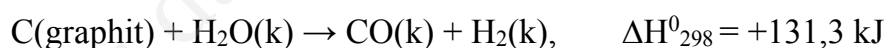
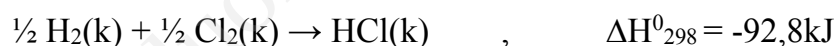
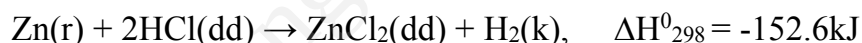
(2) $\text{C(graphit)} + 1/2 \text{O}_2(\text{k}) \rightarrow \text{CO}(\text{k}), \quad \Delta H^0_{298 (2)}$

Tính: (3) $2\text{CO}(\text{k}) + \text{O}_2(\text{k}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{k}), \quad \Delta H^0_{298 (x)} = ?$

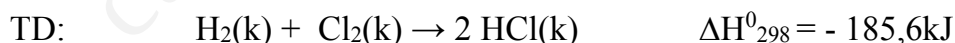
Nhận xét: $[(1) - (2)] \cdot 2 = (3) \Rightarrow \Delta H^0_{298 (x)} = 2[\Delta H^0_{298 (1)} - \Delta H^0_{298 (2)}]$

* *Dự đoán chiều hướng diễn ra của phản ứng hóa học: ở điều kiện nhiệt độ thấp, phản ứng phát nhiệt ($\Delta H < 0$) là phản ứng có khả năng xảy ra tự phát.*

TD:



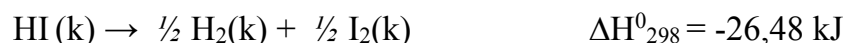
Chú ý: Hiệu ứng nhiệt của phản ứng tỷ lệ với lượng chất của phản ứng



3. Các định luật nhiệt hóa và hệ quả

a. Định luật Lavoisier – La Place:

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



b. Định luật Hess(1840) và chu trình Born -Haber:

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

Nói cách khác: nếu có nhiều cách biến đổi hệ từ trạng thái đầu sang trạng thái cuối thì tổng hiệu ứng nhiệt của mỗi cách phải bằng nhau.

c. Các hệ quả:

• **Hệ quả 1:** Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng nhiệt tạo thành của các sản phẩm trừ đi tổng nhiệt tạo thành của các chất đầu.

$$\Delta H^0_{298} \text{ PU} = \sum \Delta H^0_{298} \text{ tt (SẢN PHẨM)} - \sum \Delta H^0_{298} \text{ tt (CHẤT ĐẦU)}$$

• **Hệ quả 2:** Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng nhiệt đốt cháy của các chất đầu trừ đi tổng nhiệt đốt cháy của các sản phẩm phản ứng.

$$\Delta H^0_{298} \text{ PU} = \sum \Delta H^0_{298} \text{ dc (CHẤT ĐẦU)} - \sum \Delta H^0_{298} \text{ dc (SẢN PHẨM)}$$

• **Hệ quả 3:** Hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng năng lượng liên kết trong các chất đầu trừ tổng năng lượng liên kết trong các sản phẩm.

$$\Delta H^0_{298} \text{ PU} = \sum E_{\text{lk}} (\text{CHẤT ĐẦU}) - \sum E_{\text{lk}} (\text{SẢN PHẨM})$$

TD: $2\text{CH}_4(\text{k}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\text{k}) + 3\text{H}_2(\text{k}) ; \Delta H^0_{298} \text{ x} = ?$

$$* \Delta H^0_{298} \text{ x} = \Delta H^0_{298} \text{ tt C}_2\text{H}_2(\text{k}) - 2\Delta H^0_{298} \text{ tt CH}_4(\text{k})$$

$$* \Delta H^0_{298} \text{ x} = 2\Delta H^0_{298} \text{ dc CH}_4(\text{k}) - \Delta H^0_{298} \text{ dc C}_2\text{H}_2(\text{k}) - 3\Delta H^0_{298} \text{ dc H}_2(\text{k})$$

$$* \Delta H^0_{298} \text{ x} = 2\Delta H^0_{298} \text{ dc CH}_4(\text{k}) - \Delta H^0_{298} \text{ dc C}_2\text{H}_2(\text{k}) - 3\Delta H^0_{298} \text{ tt H}_2\text{O}(\text{l})$$

$$* \Delta H^0_{298} \text{ x} = 8E_{\text{C-H}} - E_{\text{C}\equiv\text{C}} - 2E_{\text{C-H}} - 3E_{\text{H-H}}$$

*** Áp dụng định luật Hess và hệ quả:**

TD₁: Cho: (1) $\text{C}(\text{graphit}) + \text{O}_2(\text{k}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{k}) , \quad \Delta H^0_{298(1)} = -393,5 \text{ kJ}$

(2) $\text{CO}(\text{k}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{k}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{k}) , \quad \Delta H^0_{298(2)} = -283,0 \text{ kJ}$

Tính $\Delta H^0_{298} \text{ tt CO}(\text{k})$?

Giải: Lấy (1) – (2) ta được: $\text{C}(\text{graphit}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{k}) \rightarrow \text{CO}(\text{k})$

$$\Rightarrow \Delta H^0_{298} \text{ tt CO}(\text{k}) = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ kJ/mol}$$

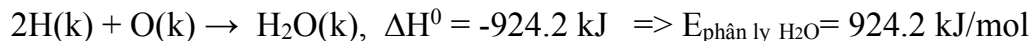
TD₂: Phản ứng phân hủy đá vôi CaCO_3 :



$$\Delta H_{298}^0 \text{ (kJ/mol)} \quad -1206.9 \quad -635.5 \quad -393.5$$

$$\Rightarrow \Delta H_{298}^0 = (-635.5 - 393.5) - (-1206.9) = +177.9 \text{ kJ.}$$

TD₃: Tính năng lượng liên kết O—H trong phân tử H₂O, biết:



Theo cấu trúc phân tử thì trong H₂O có 2 liên kết O—H, nên năng lượng liên kết sẽ là:

$$E_{\text{O—H}} = \frac{1}{2} E_{\text{phân ly H}_2\text{O}} = \frac{1}{2}(924.2) = \underline{462,1 \text{ kJ.}}$$

4. Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ - Nhiệt dung:

a) Nhiệt dung:

- *Nhiệt dung* của một chất là nhiệt lượng cần cung cấp để nâng nhiệt độ của chất đó lên thêm 1°C.
- *Nhiệt dung riêng – nhiệt dung mol* là nhiệt dung tương ứng với 1 gam hay 1 mol chất. Nếu xét hệ ở điều kiện đẳng áp hoặc đẳng tích, ta có nhiệt dung mol đẳng áp (C_p) hoặc nhiệt dung mol đẳng tích (C_v). Đơn vị đo: J/mol.K hoặc cal/mol.K

$C_p = \frac{dQ_p}{dT}$	$C_v = \frac{dQ_v}{dT}$
$Q_p = \Delta H$	$Q_v = \Delta U$
$C_p = \frac{d\Delta H}{dT}$	$C_v = \frac{d\Delta U}{dT}$

- Đối với các khí lý tưởng: $C_p - C_v = R$.

b) Sự phụ thuộc của hiệu ứng nhiệt vào nhiệt độ: được thể hiện bằng phương trình

Kirchhoff:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Nếu khoảng nhiệt độ thay đổi không lớn lắm có thể coi C_p không phụ thuộc vào nhiệt độ, lúc đó phương trình có dạng:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

Với:

$$\Delta C_p = \sum C_p(\text{sản phẩm}) - \sum C_p(\text{chất đầu})$$

TD: Tính ΔH_{398}^0 của phản ứng: $\text{CO(k)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{k}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{k})$, biết $\Delta H_{298}^0 = -283,0 \text{ kJ}$ và nhiệt dung mol đẳng áp của các chất CO, O₂ và CO₂ lần lượt là $C_p = 6,97; 7,05; \text{ và } 8,96 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$.

Giải: $\Delta C_p = 8,96 - 6,97 - \frac{1}{2} \cdot 7,05 = -1,535 \text{ cal/K} = -6,42 \text{ J/K}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta H_{398}^0 &= \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p (398 - 298) \\ &= -283,0 - 0,642 = -283,642 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Nhận xét: Khi nhiệt độ tăng, ΔH của phản ứng tăng không đáng kể. Do đó, nếu khoảng nhiệt độ thay đổi không lớn lắm, *một cách gần đúng, có thể xem ΔH của phản ứng không phụ thuộc vào nhiệt độ*: $\Delta H_T^0 \approx \Delta H_{298}^0$.

CHƯƠNG VII: THỂ ĐĂNG ÁP ĐĂNG NHIỆT VÀ CHIỀU DIỄN RA CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC

I. Quá trình thuận nghịch và bất thuận nghịch:

1. Quá trình thuận nghịch: là quá trình có thể diễn ra đồng thời theo hai chiều ngược nhau trong cùng một điều kiện, và khi diễn ra theo chiều nghịch thì hệ cũng như môi trường sẽ trở về đúng trạng thái ban đầu mà không có một biến đổi nhỏ nào.

TD : • Quá trình dao động của con lắc không có ma sát.

• Các quá trình chuyển pha của các chất là các quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt đẳng áp: (nóng chảy, đông đặc); (bay hơi, ngưng tụ); (hòa tan , kết tinh)...

2. Quá trình bất thuận nghịch: là quá trình không hội đủ các điều kiện trên, có nghĩa là có thể diễn ra theo chiều nghịch nhưng hệ và môi trường đã bị biến đổi, thí dụ hệ đã được cung cấp công hoặc nhiệt từ môi trường.

TD : • Quá trình dao động của con lắc có ma sát.

• Quá trình pha loãng axit H_2SO_4 đặc ...

Trong tự nhiên hầu hết các quá trình tự xảy ra đều là quá trình bất thuận nghịch, thí dụ như nước chảy, gió, khuếch tán khí, truyền nhiệt...

II. Nguyên lý II nhiệt động học và entropi S:

1. Nguyên lý II nhiệt động học: “Nhiệt chỉ có thể truyền từ vật thể có nhiệt độ cao hơn sang vật thể có nhiệt độ thấp hơn ”. Quá trình truyền nhiệt là quá trình bất thuận nghịch.

• Quá trình truyền nhiệt (chuyển nhiệt năng thành các dạng năng lượng khác) không bao giờ đạt hiệu suất chuyển hóa 100% mà luôn có một phần nhiệt không thể chuyển hóa được, phần nhiệt này chỉ được dùng để truyền cho vật thể có nhiệt

độ thấp hơn và làm cho vật thể này biến đổi entropy một lượng là ΔS , với:

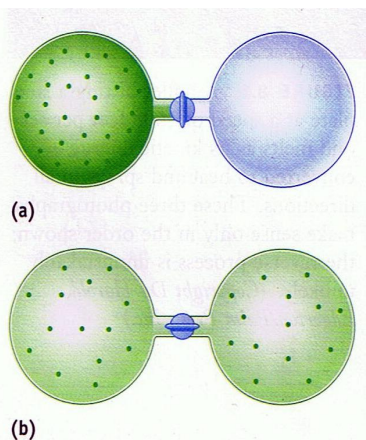
$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

Dấu “=” ứng với quá trình thuận nghịch: $\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$

Dấu “>” ứng với quá trình bất thuận nghịch: $\Delta S > \int \frac{dQ}{T}$

• Nếu hệ là cô lập: $Q = 0 \Rightarrow \Delta S \geq 0$. Nghĩa là đối với hệ cô lập, quá trình thuận nghịch không làm biến đổi entropy ($\Delta S = 0$), còn quá trình bất thuận nghịch tự xảy ra làm tăng entropy ($\Delta S > 0$).

2. Ý nghĩa vật lý của entropy S:



- Xét hệ thống hai bình cầu được nối với nhau bằng một khóa K. Một bình chứa khí trơ He là hệ khảo sát, bình kia là chân không.
- Trạng thái đầu: khóa K đóng, khí He chỉ ở trong một bình.
- Trạng thái cuối: khóa K mở, khí He khuếch tán cả hai bình.
- Nhận xét: hệ như thế là cô lập, quá trình khuếch tán khí là bất thuận nghịch đẳng nhiệt nên theo nguyên lý

II có $\Delta S > 0$ (tăng entropy).

- Xét mức độ hỗn loạn của các tiểu phân trong hệ: trạng thái cuối hỗn loạn hơn trạng thái đầu. Quá trình bất thuận nghịch làm tăng độ hỗn loạn đồng nghĩa với tăng entropy của hệ.
- Vậy ý nghĩa 1: **entropy S là thước đo mức độ hỗn loạn vô trật tự của vật chất.**
- Mặt khác, xét xác suất trạng thái nhiệt động của hệ (chính là tổng số cách phân bố các hạt vi mô tại một trạng thái của hệ hay là tổng số trạng thái vi mô có trong một trạng thái vĩ mô): trạng thái cuối có xác suất trạng thái lớn hơn trạng thái đầu. Quá trình bất thuận nghịch làm tăng xác suất trạng thái đồng nghĩa với tăng entropy của hệ.
- Vậy ý nghĩa 2: **entropy S là thước đo xác suất trạng thái của hệ.**
- Tóm lại: **Quá trình bất thuận nghịch tự xảy ra luôn kèm theo sự tăng entropy, tăng xác suất trạng thái, tăng độ hỗn loạn.**
- Nhận xét về biến đổi entropy của một số quá trình:
 - * **Các quá trình làm tăng độ hỗn loạn của hệ có $\Delta S > 0$** : nóng chảy, bay hơi, hòa tan chất rắn, pha loãng dung dịch, phản ứng tăng số mol khí...

* **Các quá trình làm giảm độ hỗn loạn của hệ có $\Delta S < 0$** : đông đặc, ngưng tụ, kết tinh, cô cạn dung dịch, phản ứng giảm số mol khí...

3. Tính chất của entropi S:

- Entropi S là đại lượng có tính dung độ, là hàm trạng thái giống như U, H
- Đơn vị: J/mol.K hay cal/mol.K.
- Entropi tiêu chuẩn (S^0_{298}) được đo ở các điều kiện chuẩn giống như (H^0_{298}).
- **Hệ càng phức tạp, entropi càng lớn {TD: $S_{O(k)} < S_{O2(k)} < S_{O3(k)}$ }**
- **Đối với cùng một chất: từ trạng thái rắn $\rightarrow$ lỏng $\rightarrow$ khí có entropi tăng dần.**
- **Nhiệt độ tăng, áp suất giảm làm tăng entropi và ngược lại.**

4. Tính toán về entropi S:

a) Tính entropi S tại một trạng thái :

- Tính cho 1 tiểu phân (1 hạt vi mô):

Biểu thức Boltzmann:

$$S = k \ln W = \frac{R}{N_0} \ln W$$

Trong đó: *k: hằng số Boltzmann

*R: hằng số khí (= 8.314 J/mol.K = 1,987 cal/mol.K)

* N_0 : số Avogadro (= $6,023 \times 10^{23}$)

*W: xác suất trạng thái của hệ.

- Tính cho 1 mol: Nhân biểu thức trên cho N_0 :

$$S = R \ln W$$

- Tính cho n mol:

$$S = n.R \ln W$$

- **Nguyên lý III NĐH(Định luật Nernst):** “Entropi của các chất nguyên chất dưới dạng tinh thể hoàn hảo ở nhiệt độ không tuyệt đối = 0”.

Từ nguyên lý III ta có thể xác định được entropi tuyệt đối của các chất ở bất kỳ nhiệt độ nào.

b) Tính độ biến đổi entropi ΔS trong các quá trình :

- Các quá trình thuận nghịch: Tính trực tiếp từ NL II NĐH: $\Delta S = \frac{Q}{T}$ (chú ý dấu)
- Các quá trình bất thuận nghịch: $\Delta S = S_2 - S_1$

Áp dụng:

$$\Delta S_{T(PU)} = \sum S_{T(SẢN PHẨM)} - \sum S_{T(CHẤT ĐẦU)}$$

TD: Tính ΔS_{298}^0 và ΔS_{1500}^0 của phản ứng

		C(gr) +	CO ₂ (k)	→	2CO(k)
Biết:	S_{298}^0 (J/mol.K)	5.74	213.68		197.54
	S_{1500}^0 (J/mol.K)	33.44	291.76		248.71

Giải:

$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^0 &= 2 \times S_{298}^0(CO) - [S_{298}^0(C) + S_{298}^0(CO_2)] \\ &= 2 \times 197.54 - [5.74 + 213.68] \\ &= 175.66 J / K\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{1500}^0 &= 2 \times S_{1500}^0(CO) - [S_{1500}^0(C) + S_{1500}^0(CO_2)] \\ &= 2 \times 248.71 - [33.44 + 291.76] \\ &= 172.22 J / K\end{aligned}$$

Nhận xét: Khi nhiệt độ tăng, ΔS của phản ứng tăng không đáng kể. Do đó, nếu khoảng nhiệt độ thay đổi không quá lớn, một cách gần đúng, có thể sử dụng trực tiếp entropi tiêu chuẩn của các chất: $\Delta S_T^0 \approx \Delta S_{298}^0$

TD: Tính ΔS của quá trình nóng chảy và đông đặc 1 mol nước ở 0°C, biết nhiệt nóng chảy của nước đá là $\Delta H_{nc}^0 = 6007 J / mol$

$$\Delta S_{nc} = \frac{\Delta H_{nc}^0}{T} = \frac{6007(J / mol)}{273(K)} = 22(J / molK)$$

$$\Delta S_{dd} = \frac{\Delta H_{dd}^0}{T} = \frac{-6007(J / mol)}{273(K)} = -22(J / molK)$$

○ Các quá trình dẫn nở đẳng nhiệt thuận nghịch của khí lý tưởng:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{W_2}{W_1}$$

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2}$$

TD: tính ΔS của quá trình dẫn nở đẳng nhiệt thuận nghịch 5 mol khí Ar ở 25°C từ áp suất 10 atm đến 1 atm.

Giải: quá trình này được xem như đối với khí lý tưởng. ta có :

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = 5 \times 8,314 \times \ln 10 = 95,72 J / do$$

c) Sự biến đổi entropi theo nhiệt độ

✓ Các quá trình đẳng áp

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

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T$$

Nếu khoảng nhiệt độ không lớn lắm, có thể coi C_p không phụ thuộc vào nhiệt độ

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

TD: Cho S_{298}^0 của nước là 69.89J/mol.K, nhiệt dung phân tử đẳng áp của nước là 75.24J/mol.K. Xác định entropi tuyệt đối của nước ở 0°C

Giải:
$$\Delta S_{273-298}^0 = S_{298}^0 - S_{273}^0 = C_p \ln \frac{298}{273} = 6.59(J/mol.K)$$

$$S_{273}^0 = S_{298}^0 - \Delta S_{273-298}^0 = 69.89 - 6.59 = 63.3J/mol.K$$

✓ Các quá trình đẳng tích: Chứng minh tương tự:

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

III. THỂ ĐẲNG ÁP ĐẲNG NHIỆT VÀ CHIỀU DIỄN RA CỦA PHẢN ỨNG HOÁ HỌC:

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

- Từ nguyên lý I và II thấy rằng, entanpi và entropi là hai yếu tố tác động lên chiều hướng diễn ra quá trình hóa học. Có thể nhận xét rằng hai yếu tố này tác động đồng thời lên hệ, nhưng theo hai khuynh hướng trái ngược nhau.

- Về phương diện hóa học, $\Delta H < 0$ (phản ứng phát nhiệt) khi các nguyên tử kết hợp với nhau để tạo thành các phân tử với các liên kết bền vững (yếu tố enthanpy thuận lợi). Nhưng trong trường hợp đó $\Delta S < 0$ vì độ hỗn loạn giảm đi (yếu tố entropi là bất lợi). Và ngược lại. Nói cách khác, trong mỗi quá trình luôn luôn có sự cạnh tranh giữa hai yếu tố entanpi (giảm năng lượng) và entropi (tăng độ hỗn loạn). Như vậy chiều hướng diễn ra của quá trình hóa học sẽ được quyết định bởi yếu tố nào chiếm ưu thế hơn.

- Sự cạnh tranh của hai yếu tố entanpi và entropi trong các quá trình hóa học xảy ra ở nhiệt độ và áp suất không đổi được thể hiện qua đại lượng thể đẳng áp – đẳng nhiệt G (còn gọi tắt là thể đẳng áp, entanpi tự do, năng lượng tự do Gibbs).

2. Thể đẳng áp – đẳng nhiệt G

- Theo nguyên lý I:

$$Q = \Delta U + A$$

- Theo nguyên lý II, cho quá trình đẳng nhiệt: $\Delta S \geq \frac{Q}{T}$
- Kết hợp hai nguyên lý, trong trường hợp tổng quát, nếu xem công A gồm công dẫn nở $P\Delta V$ và công có ích A' , ta có:

$$\begin{aligned} T\Delta S &\geq \Delta U + P\Delta V + A' \\ -A' &\geq \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \\ &\geq (U_2 + PV_2 - TS_2) - (U_1 + PV_1 - TS_1) \\ &\geq (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) \end{aligned}$$

$$\text{Đặt: } \boxed{G = H - TS}$$

- Ta có phương trình cơ bản của nhiệt động hóa học: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\begin{aligned} \text{Vậy} \quad -A' &\geq G_2 - G_1 = \Delta G \\ \text{hay } A' &\leq -\Delta G \end{aligned}$$

Công có ích sẽ là cực đại khi quá trình là thuận nghịch

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

• *Ý nghĩa:* Trong quá trình nhiệt động không phải toàn bộ lượng nhiệt cung cấp cho hệ (ΔH) được chuyển thành công có ích (ΔG), mà còn một lượng không thể chuyển thành công được ($T\Delta S$).

* A' – công có ích bao gồm tất cả các dạng công hệ thực hiện được (như công của dòng điện trong pin điện hoá, công chống lại từ trường, công của các phản ứng quang hoá...) trừ công cơ học (công dẫn nở).

- Thế đẳng áp tiêu chuẩn:* ΔG_{298}^0 (đo ở điều kiện tiêu chuẩn)
- Đơn vị đo:* kJ/mol hay kcal/mol

3. Biến đổi thế đẳng áp và điều kiện diễn ra của các quá trình hóa học

a. Điều kiện diễn ra của các quá trình hóa học

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

- Quá trình sinh công có ích ($A' > 0$) khi xảy ra là quá trình tự xảy ra
- Quá trình phải tiêu tốn công có ích ($A' < 0$) mới xảy ra được là quá trình không tự xảy ra

Tóm lại: *điều kiện để xét chiều diễn ra của quá trình thuận nghịch :*

- $\Delta G < 0$: quá trình tự xảy ra; phản ứng xảy ra theo chiều thuận
- $\Delta G > 0$: quá trình không tự xảy ra; phản ứng xảy ra theo chiều nghịch

- $\Delta G = 0$: quá trình đạt trạng thái cân bằng

b. Dự đoán chiều hướng diễn ra của các quá trình hóa học

- Ở nhiệt độ và áp suất không đổi một phản ứng sẽ tự xảy ra khi:

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

- Dấu của ΔG do dấu của ΔH và ΔS quyết định

STT	Dấu			Kết luận (Có thể)
	ΔH	ΔS	ΔG	
1	-	+	-	Tự xảy ra ở mọi T
2	+	-	+	Không tự xảy ra ở mọi T
3	-	-	+/-	Tự xảy ra ở T thấp
4	+	+	+/-	Tự xảy ra ở T cao

c. Xác định độ thay đổi thế đẳng áp ΔG của các quá trình hóa học

- Theo định luật Hess: $\Delta G_T = \sum \Delta G_{T(sp)} - \sum \Delta G_{T(cd)}$
- Theo phương trình: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- Theo hằng số cân bằng: $\Delta G = -RT \ln K_p$ (chương 8)
- Theo sức điện động của nguyên tố Ganvanic: $\Delta G = -nFE$ (chương 16)

***Thực tế:** có thể dựa vào ΔG_{298}^0 để dự đoán chiều của quá trình:

- $\Delta G_{298}^0 < -40\text{kJ}$ thì phản ứng có thể xảy ra
- $\Delta G_{298}^0 > +40\text{kJ}$ thì phản ứng không thể xảy ra
- $-40\text{kJ} < \Delta G_{298}^0 < 40\text{kJ}$ phản ứng có thể xảy ra thuận nghịch

TD: Tính ΔG_{298}^0 và ΔG_{1000}^0 của phản ứng:

	C(gr) +	H ₂ O (k) =	CO(k) +	H ₂ (k)
Biết: ΔH_{298}^0 (kJ/mol)	0	-241,82	-110,52	0
S_{298}^0 (J/mol.K)	5,74	118,72	197,56	130,57

Giải:

$$\Delta H_{298}^0 = [\Delta H_{298}^0(\text{CO})] - \Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = 131,3\text{kJ}$$

$$\Delta S_{298}^0 = [S_{298}^0(\text{CO}) + S_{298}^0(\text{H}_2)] - [S_{298}^0(\text{C}) + S_{298}^0(\text{H}_2\text{O})] = 133,67 \text{ J}$$

Ở 298K: $\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298\Delta S_{298}^0 = 91466 \text{ J} > 0 \Rightarrow$ phản ứng không xảy ra

Ở 1000K: $\Delta G_{1000}^0 = \Delta H_{1000}^0 - 1000\Delta S_{1000}^0 \approx \Delta H_{298}^0 - 1000\Delta S_{298}^0 = -2370 \text{ J} < 0 \Rightarrow$ phản ứng xảy ra

CHƯƠNG VIII: CÂN BẰNG HÓA HỌC

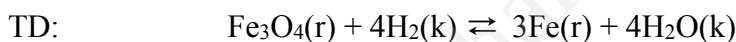
I. Cân bằng hóa học:

1. Phản ứng thuận nghịch:

- Phản ứng một chiều (phản ứng hoàn toàn): là phản ứng hóa học xảy ra cho đến khi có ít nhất một chất tham gia phản ứng hết. Khi viết phương trình phản ứng ta dùng dấu “=”



- Phản ứng thuận nghịch (phản ứng không hoàn toàn): là phản ứng có thể xảy ra theo hai chiều ngược nhau trong cùng một điều kiện. Khi viết phương trình phản ứng ta dùng dấu “ $\rightleftharpoons$ ”

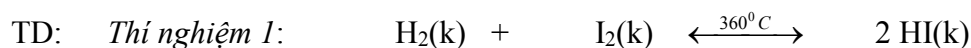


Phản ứng theo chiều mũi tên từ trái sang phải được gọi là **phản ứng thuận**. Phản ứng theo chiều ngược lại được gọi là **phản ứng nghịch**.

Đặc điểm của phản ứng thuận nghịch là:* không có chất ban đầu nào tham gia phản ứng hết, hỗn hợp phản ứng lúc nào cũng có đủ các chất của phương trình phản ứng, hay nói cách khác phản ứng không có thời điểm kết thúc mà chỉ đạt đến **trạng thái cân bằng hóa học.

2. Trạng thái cân bằng hóa học

a. Định nghĩa: Cân bằng hóa học là trạng thái của phản ứng thuận nghịch tại đó tốc độ phản ứng của hai chiều là bằng nhau hay nồng độ các chất không thay đổi nữa ứng với điều kiện bên ngoài xác định.



Trước phản ứng (mol/l): $\begin{matrix} 1 & 1 & 0 \end{matrix}$

Cân bằng (mol/l): $\begin{matrix} 0,2 & 0,2 & 1,6 \end{matrix}$

Đến một lúc nào đó tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch nghĩa là trong một đơn vị thời gian và một đơn vị thể tích có bao nhiêu phân tử HI được tạo thành thì cũng sẽ có bấy nhiêu phân tử HI bị phân hủy, lý luận tương tự cho H_2 và I_2 . Do đó nồng độ tất cả các chất không thay đổi nữa, hay tỉ lệ số mol hoặc nồng độ giữa các chất là hằng số (10% H_2 , 10% I_2 , 80% HI). Hệ đạt

đến trạng thái cân bằng. Từ đó dù có để phản ứng diễn ra bao lâu đi nữa tỉ lệ này vẫn không đổi nếu giữ nguyên các điều kiện bên ngoài.

b. Đặc điểm của phản ứng thuận nghịch:

- Trong cùng một điều kiện (nhiệt độ, áp suất, chất xúc tác) phản ứng thuận nghịch có thể xảy ra theo cả chiều thuận lẫn chiều nghịch.
- Trạng thái cân bằng không thay đổi theo thời gian nếu không có điều kiện bên ngoài nào thay đổi.
- Dù xuất phát từ các chất đầu hay từ các sản phẩm cuối, người ta cũng thu được cùng một kết quả như nhau:

Thí nghiệm 2 (ngược TN1)

	$2\text{HI(k)} \xrightarrow{360^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{(k)} + \text{I}_2\text{(k)}$		
Trước phản ứng (mol/l)	2	0	0
Cân bằng (mol/l)	1,6	0,2	0,2
	80%	10%	10%

- Trạng thái cân bằng hóa học là trạng thái cân bằng động (phản ứng vẫn diễn ra)
- Trạng thái cân bằng ứng với $\Delta G = 0$

II. Hằng số cân bằng và mức độ diễn ra của các quá trình hóa học:

1. Hằng số cân bằng:

Xét phản ứng đồng thể đơn giản tổng quát: $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$

- Khi hệ đạt trạng thái cân bằng: $v_t = v_n$

$$k_t \cdot C_A^a \cdot C_B^b = k_n \cdot C_C^c \cdot C_D^d$$

$$K_c = \frac{k_t}{k_n} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$$

Với k_t , k_n là hằng số tốc độ của phản ứng thuận và phản ứng nghịch.

- Vì k_t và k_n là những hằng số ở nhiệt độ xác định nên K_c cũng là hằng số ở nhiệt độ xác định. Hằng số K_c được gọi là hằng số cân bằng biểu diễn theo nồng độ.

- Trường hợp cân bằng được thiết lập giữa các chất khí, ta có thể thay nồng độ các chất bằng **áp suất riêng phần** của các chất đó trong biểu thức tính hằng số cân bằng:

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \frac{(C_C RT)^c (C_D RT)^d}{(C_A RT)^a (C_B RT)^b} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\Rightarrow K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \text{Trong đó: } \Delta n = \sum n_{\text{khí(sản phẩm)}} - \sum n_{\text{khí(chất đầu)}}$$

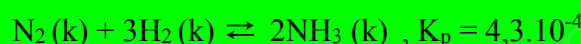
$$R = 0,082 \text{ l.atm/mol}^0\text{K}$$

=> Khi $\Delta n = 0$ (phản ứng không có chất khí hoặc số mol khí không đổi) thì $K_p = K_c$

***Nhắc lại:**

- Áp suất riêng phần của một chất khí (P_i): là áp suất mà khí đó có được khi một mình nó chiếm toàn bộ thể tích của hỗn hợp ở cùng nhiệt độ (cùng V, T).
- Áp suất riêng phần tỉ lệ thuận với tỉ lệ mol khí đó (x_i) trong hỗn hợp: $P_i = x_i \cdot P_{hh}$
- Tổng các áp suất riêng phần thì bằng áp suất chung của hỗn hợp: $P_{hh} = \sum_i P_i$

TD: Ở 375^0C , phản ứng thuận nghịch dưới đây có hằng số cân bằng:



Nồng độ ban đầu(M): 1 3

Xác định nồng độ các chất ở trạng thái cân bằng ?

Giải:

Tính hằng số cân bằng theo nồng độ:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 4,3 \cdot 10^{-4} (0,082 \cdot (375+273))^{-(2-(1+3))} = 1,214$$

Thiết lập 3 dòng:

	$\text{N}_2(\text{k}) + 3\text{H}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{k})$		
Ban đầu (M):	1	3	0
Phản ứng:	x	3x	2x
Cân bằng:	1-x	3-3x	2x

Tại cân bằng, quan hệ được thiết lập:

$$K_c = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \Leftrightarrow 1,214 = \frac{(2x)^2}{(1-x)(3-3x)^3} \quad (\text{Điều kiện: } 0 < x < 1)$$

Nghiệm phù hợp của phương trình trên là $x = 0,558$.

Vậy nồng độ các chất ở trạng thái cân bằng là:

$$[\text{N}_2] = 1 - x = 0,4420 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = 3 - 3x = 1,3260 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = 2x = 1,1160 \text{ M}$$

2. Cân bằng trong hệ di thể:

- Đối với phản ứng dị thể có sự tham gia của các chất khí, do áp suất riêng phần của chất rắn thăng hoa và chất lỏng bay hơi ở nhiệt độ xác định là hằng số nên hằng số cân bằng K_p, K_C chỉ phụ thuộc các chất ở pha khí:

TD: $\text{CaCO}_{3(r)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(r)} + \text{CO}_{2(k)}$

$$K'_p = \frac{p_{\text{CaO}} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CaCO}_3}}$$

$$K_p = K'_p \frac{p_{\text{CaCO}_3}}{p_{\text{CaO}}} = p_{\text{CO}_2}$$

- Đối với phản ứng dị thể diễn ra trong dung dịch, do độ tan của chất khí và chất rắn khó tan là hằng số ở nhiệt độ xác định, nồng độ của dung môi coi như không thay đổi trong quá trình phản ứng, nên hằng số cân bằng K_C chỉ phụ thuộc vào nồng độ các chất tan trong dung dịch.

3. Hằng số cân bằng và các đại lượng nhiệt động

a. Quan hệ giữa hằng số cân bằng và độ thay đổi thế đẳng áp:

Đối với phản ứng: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

- Nếu phản ứng diễn ra trong pha khí: $\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right)_\tau$ (mọi thời điểm)

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

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \left(\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right)_{cb} = -RT \ln K_p \quad (1)$$

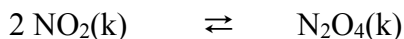
- Nếu phản ứng diễn ra trong pha dung dịch: $\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_\tau$

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

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \left(\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_{cb} = -RT \ln K_C \quad (2)$$

Biểu thức (1) và (2) cho biết mối quan hệ giữa hằng số cân bằng K_p và K_C với độ biến đổi thế đẳng áp. Hằng số cân bằng không những phụ thuộc vào bản chất phản ứng (ΔG^0) mà còn phụ thuộc vào nhiệt độ. Khi ΔG^0 càng âm ($\Delta G^0 \ll 0$), hằng số cân bằng càng >1 , quá trình diễn ra càng sâu, hiệu suất quá trình càng cao.

TD: Tính hằng số cân bằng của phản ứng:



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

Giải: Ta có: $\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = -58040 + 298.176,6 = -5412,3\text{J}$

$$\Rightarrow \ln K_p = -\frac{\Delta G}{RT} = \frac{5412,3}{8,314 \times 298} = 2,185$$

$$K_p = 8,9$$

Hay: $\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} = 8,9$

Như vậy nếu lúc ban đầu ta lấy $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = p_{\text{NO}_2} = 1\text{atm}$, ở nhiệt độ thường phản ứng tự xảy ra tạo nên N_2O_4 với tỉ lệ lớn hơn.

b. Quan hệ của hằng số cân bằng với nhiệt độ và nhiệt phản ứng

Từ phương trình: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

Và hệ thức: $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$

$$\rightarrow \ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

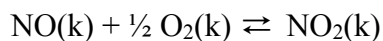
Gọi K_1 và K_2 là hằng số cân bằng ở các nhiệt độ T_1 và T_2 , ta có:

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^0}{RT_1} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^0}{RT_2} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

TD: Tính hằng số cân bằng K_p ở 325°C của phản ứng:



Biết: $\Delta H^0 = -57,07\text{kJ/mol}$ và $K_p = 1,3.10^6$ ở 25°C

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

$$\ln \frac{K_{598}}{1,3 \cdot 10^6} = -\frac{57070}{8,314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{598} \right) \Rightarrow K_{p598} = 12,45$$

II. Các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hóa học:

1. Sự chuyển dịch cân bằng:

Nếu hệ đang ở trạng thái cân bằng mà ta thay đổi một trong các thông số trạng thái của hệ (p , C , T ...) thì nói chung hệ thức trên sẽ thay đổi ($\Delta G_r \neq 0$) và hệ sẽ trở nên không cân bằng, tức là $v_t \neq v_n$. Phản ứng xảy ra (theo chiều thuận hoặc chiều nghịch) cho đến khi hệ đạt trạng thái cân bằng mới, tương ứng với các điều kiện mới.

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

2. Nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Châtelier (1850 – 1936)

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

a. Ảnh hưởng của nồng độ tới sự chuyển dịch cân bằng

Xét phản ứng: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3$ $v_t = k_t C_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{SCN}^-}^3$

Đỏ $v_n = k_n C_{\text{Fe}(\text{SCN})_3}$

✓ Khi hệ đạt trạng thái cân bằng: $v_t = v_n$

✓ Nếu tăng nồng độ Fe^{3+} lên 2 lần: $v'_t = k_t 2C_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{SCN}^-}^3 = 2v_t$

$$v'_n = v_n$$

Khi tăng nồng độ Fe^{3+} , v_t tăng lên làm tăng nồng độ của $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ (màu đỏ của dung dịch đậm hơn) $\rightarrow$ cân bằng đã chuyển dịch theo chiều thuận $\rightarrow$ nồng độ $\text{Fe}^{3+} \downarrow$.

Như vậy:

Một hệ đang ở trạng thái cân bằng, nếu ta làm tăng nồng độ của chất nào lên thì cân bằng sẽ dịch chuyển theo chiều làm giảm nồng độ của chất đó xuống và ngược lại.

b. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới sự chuyển dịch cân bằng

Dựa vào hệ thức: $\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$

Ta thấy rằng biến đổi của hằng số cân bằng theo nhiệt độ được quyết định bởi dấu của ΔH^0 .

- ✓ Nếu $\Delta H^0 > 0$ (phản ứng thu nhiệt), khi $T \uparrow \rightarrow K_{cb} = \frac{k_t}{k_n} \uparrow \rightarrow$ Khi $T \uparrow$: k_t tăng mạnh hơn

k_n , nghĩa là $v_t > v_n$ và cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận (*chiều của phản ứng thu nhiệt*). Ngược lại, khi *giảm nhiệt độ*, K giảm, nghĩa là cân bằng dịch chuyển theo chiều nghịch (*chiều của phản ứng tỏa nhiệt*).

- ✓ Nếu $\Delta H^0 < 0$ (phản ứng tỏa nhiệt), khi $T \uparrow \rightarrow K_{cb} = \frac{k_t}{k_n} \downarrow \rightarrow$ Khi $T \uparrow$: k_n tăng mạnh hơn

k_t , nghĩa là $v_n > v_t$ và cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch (*chiều của phản ứng thu nhiệt*). Ngược lại, khi *giảm nhiệt độ*, K tăng, nghĩa là cân bằng dịch chuyển theo chiều thuận (*chiều của phản ứng tỏa nhiệt*).

→ Một hệ đang ở trạng thái cân bằng, nếu tăng nhiệt độ của hệ, cân bằng sẽ dịch chuyển theo chiều phản ứng thu nhiệt và ngược lại.

- ✓ TD: Xét cân bằng: $2\text{NO}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{k}), \Delta H^0 = -58,04\text{kJ}$
Màu nâu không màu

Ở 298^0K ta có $K_p = 8,9$, nghĩa là $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 8,9 p_{\text{NO}_2}^2$

Khi làm lạnh hỗn hợp cân bằng đó bằng cách nhúng bình đựng hỗn hợp vào nước đá, màu nâu nhạt đi vì cân bằng đã dịch chuyển về phía tạo thành phân tử N_2O_4 không màu.

Thật vậy, ở 273^0K ta có:

$$\ln \frac{K_{273}}{K_{298}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273} \right)$$

$$\ln \frac{K_{273}}{8,9} = \frac{-58040}{8,314} \times (-3,07 \cdot 10^{-4}) = 2,145$$

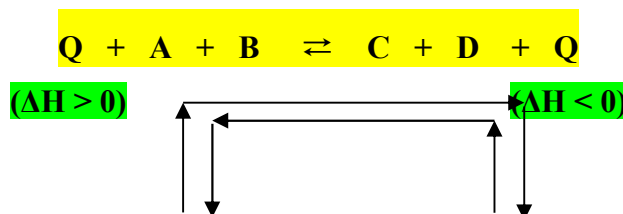
$$\ln K_{273} = 2,186 + 2,145 = 4,331$$

$$K_{273} = 76,02$$

nghĩa là $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 76,02 p_{\text{NO}_2}^2$

Như vậy ở 0^0C , tỷ lệ N_2O_4 trong hỗn hợp tăng lên so với khi ở 25^0C .

⇒ Như vậy đối với 2 yếu tố nồng độ và nhiệt độ ta có thể tóm tắt theo sơ đồ sau:



c. Ảnh hưởng của áp suất tới sự chuyển dịch cân bằng

Giả sử có một hệ phản ứng gồm các chất khí ở trạng thái cân bằng:

Ví dụ: $2\text{NO}(\text{k}) + \text{O}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{k})$

$$v_t = k_t C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$$

$$v_n = k_n C_{\text{NO}_2}^2$$

✓ Lúc cân bằng có: $v_t = v_n$

✓ Khi tăng áp suất chung của hệ lên 2 lần bằng cách giảm thể tích xuống một nửa, nồng độ các chất đều tăng gấp đôi. Lúc này:

$$v'_t = k_t (2C_{\text{NO}})^2 \cdot 2C_{\text{O}_2} = 8k_t C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2} = 8v_t$$

$$v'_n = k_n (2C_{\text{NO}_2})^2 = 4k_n C_{\text{NO}_2}^2 = 4v_n$$

→ Khi tăng áp suất chung của hệ lên 2 lần, $v'_t > v'_n$, cân bằng chuyển dịch về bên phải → tạo thêm NO_2 → tổng số phân tử trong hỗn hợp ↓ → áp suất chung của hệ ↓.

✓ Ngược lại, khi giảm áp suất chung của hệ xuống 2 lần bằng cách tăng thể tích lên gấp đôi. Lập luận tương tự ta thấy cân bằng dịch chuyển về phía phân hủy NO_2 thành NO và O_2 , phía làm tăng áp suất của hệ.

Như vậy:

- Một hệ phản ứng của các chất khí đang ở trạng thái cân bằng, nếu tăng áp suất chung của hệ, cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều nào có tác dụng làm giảm số mol khí của hệ và ngược lại.
- Đối với các phản ứng không có chất khí (ở trạng thái dung dịch hoặc rắn) hoặc có chất khí nhưng số mol khí không đổi thì sự thay đổi áp suất (hoặc thể tích) không làm ảnh hưởng đến trạng thái cân bằng.

CHƯƠNG 11: DUNG DỊCH PHÂN TỬ

I. HỆ PHÂN TÁN VÀ DUNG DỊCH

1. Hệ phân tán:

- Định nghĩa:

Là những hệ trong đó có chất phân tán và môi trường phân tán dưới dạng những hạt có kích thước nhỏ bé.

- Tính chất:

Tính chất của hệ phân tán phụ thuộc vào trạng thái tập hợp của chất phân tán và môi trường phân tán. Tuy nhiên, tính chất của hệ này phụ thuộc chủ yếu vào kích thước của chất phân tán.

Theo tiêu chí này, hệ phân tán được chia thành 3 loại:

○ **Hệ phân tán thô:**

- Kích thước hạt $d > 10^{-5}$ cm (có thể nhìn thấy bằng mắt thường hay kính hiển vi).
- Hệ phân tán thô không bền nhiệt động
- Hai loại hệ phân tán thô thông dụng:

<i>Hệ phân tán</i>	<i>Tên gọi</i>
Rắn phân tán vào lỏng	Huyền phù
Lỏng phân tán vào lỏng	Nhũ tương

○ **Hệ keo:**

- Kích thước hạt phân tán trong khoảng $[10^{-7} < d < 10^{-5}]$ cm
- Có thể quan sát hạt keo dưới kính hiển vi điện tử.
- Hệ keo khá bền nhiệt động.
- Ví dụ hệ keo: sương mù, keo dán, $\text{Al}(\text{OH})_3$...

○ **Hệ phân tán phân tử - ion (dung dịch thực hay gọi tắt là dung dịch):** chất phân tán có kích thước của phân tử hay ion ($d \approx 10^{-8}$ cm). Hệ này rất bền.

2. **Dung dịch:**

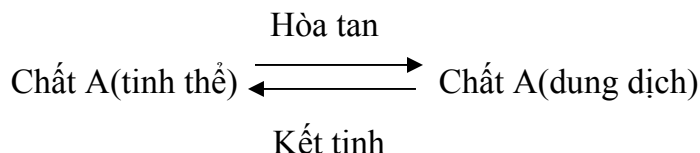
a. **Định nghĩa:**

Dung dịch là hệ phân tán đồng thể gồm hai hay nhiều cấu tử mà thành phần của chúng có thể thay đổi trong một giới hạn rộng.

- Dung dịch gồm:
 - *chất tan* – chất phân tán.
 - *dung môi* – môi trường phân tán (dung môi là cấu tử có lượng nhiều nhất và phải có trạng thái không thay đổi khi tạo thành dung dịch)
- Tùy thuộc vào trạng thái tập hợp, dung dịch có thể là rắn, lỏng hay khí.
- Có thể tạo thành dung dịch lỏng bằng cách hòa tan các chất rắn, lỏng, khí vào dung môi lỏng.

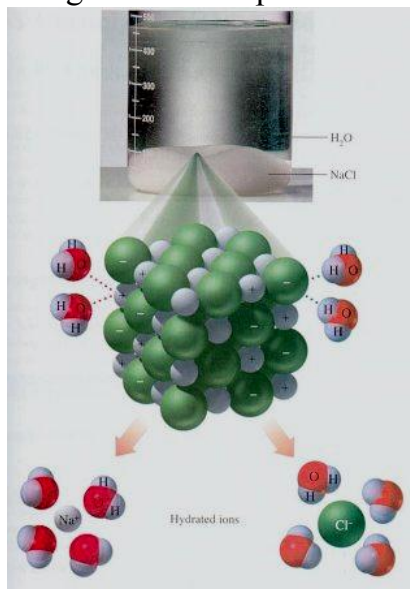
b. **Quá trình tạo thành dung dịch.**

Khảo sát trường hợp tổng quát: hòa tan chất rắn A vào dung môi nước. Có hai quá trình ngược nhau đồng thời xảy ra:



- **Quá trình hoà tan:** gồm hai giai đoạn **chuyển pha** và **hydrat hóa**

- **Giai đoạn chuyển pha:** Các tiểu phân ở bề mặt tinh thể dưới tác dụng chuyển động nhiệt và tương tác của các phân tử dung môi sẽ bị tách ra khỏi bề mặt tinh thể. Đó là quá trình phá vỡ mạng tinh thể chất tan để tạo thành các nguyên tử, phân tử hay ion. Đây là quá trình **vật lý, thu nhiệt, tăng độ hỗn loạn** nên: $\Delta H_{\text{chuyển pha}} > 0$; $\Delta S_{\text{chuyển pha}} > 0$



- **Giai đoạn hydrat hóa** (hay **solvat hóa**): các tiểu phân chất tan sau khi tách khỏi bề mặt tinh thể sẽ không tồn tại độc lập mà bị các phân tử dung môi bao quanh tạo các tương tác tĩnh điện. Quá trình này được gọi là quá trình *solvat hóa* (dung môi hóa; nếu dung môi là nước gọi là *hydrat hóa*). Đây là quá trình **hóa học, phát nhiệt, giảm độ hỗn loạn** nên: $\Delta H_{\text{solvat hóa}} < 0$; $\Delta S_{\text{solvat hóa}} < 0$

Hai giai đoạn này làm chất tan bị tan ra.

- **Quá trình kết tinh:** đồng thời với quá trình hoà tan, tồn tại một quá trình ngược chiều: các tiểu phân chất tan trong dung dịch va đập lên bề mặt tinh thể và kết tinh lên trên đó.

*Như vậy tồn tại một cân bằng cho quá trình hoà tan và kết tinh. *Cân bằng này là cân bằng động.*

ình hoà tan

c. Sự thay đổi các tính chất nhiệt động khi tạo thành dung dịch

- Động lực của quá trình hoà tan là sự giảm thế đẳng áp (quá trình bất thuận nghịch):

$$\Delta G_{ht} = \Sigma \Delta G_{sp} - \Sigma \Delta G_{cd} < 0$$

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

- Xét sự thay đổi ΔH_{ht} của các quá trình hoà tan:

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

	ΔH_{cp}	ΔH_{sol}	ΔH_{ht}
Khí / lỏng	-	-	-
Rắn / lỏng	+	-	+/-

- Xét sự thay đổi ΔS_{ht} của các quá trình hoà tan:

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

	ΔS_{cp}	ΔS_{sol}	ΔS_{ht}
Khí / lỏng	-	-	-
Rắn / lỏng	+	-	+/-

* Như vậy, tùy thuộc giá trị ΔH_{ht} và ΔS_{ht} mà ΔG_{ht} có thể âm hoặc dương. Có nghĩa là chất khí hoặc rắn có thể tan hoặc không tan trong dung môi lỏng tùy thuộc vào bản chất của nó.

* **Dung dịch lý tưởng** là dung dịch khi hoà tan chất tan không xảy ra sự thay đổi thể tích và không kèm theo hiệu ứng nhiệt ($\Delta H_{ht} = 0$ và $\Delta V_{ht} = 0$). Có thể xem dung dịch lý tưởng là dung dịch có nồng độ chất tan thật loãng để tính chất của dung môi thay đổi không đáng kể so với dung môi nguyên chất. **Cần khẳng định là khảo sát tính chất của dung dịch chính là khảo sát tính chất của dung môi trong dung dịch chứ không phải của chất tan trong dung dịch.**

d. Khái niệm về độ tan S.

- **Định nghĩa:** khi cân bằng hoà tan được thiết lập, nồng độ chất tan trong dung dịch đó được gọi là độ tan.

Nói cách khác, nó là *nồng độ chất tan trong dung dịch bão hòa*.

- **Kí hiệu:** S

- **Thứ nguyên:** Độ tan thường được biểu diễn bằng số g chất tan tan tối đa trong 100g dung môi ở một nhiệt độ xác định. Cũng có thể được biểu diễn bằng nồng độ C% hoặc C_M của dung dịch bão hòa ở một nhiệt độ xác định.

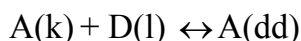
- **Độ tan phụ thuộc vào:**

+ **Bản chất của chất tan và dung môi:** **Các chất có tính chất tương tự nhau thì hòa tan tốt vào nhau ; chất có cực tan tốt trong dung môi có cực** (H_2O , rượu êtylic, axit axetic, dietyl ête, axeton...)(NH_3 tan tốt trong nước do chúng đều có cực mạnh). **Chất không cực tan tốt trong**

dung môi không cực (CS₂, CCl₄, benzene, n-heptan...) (Br₂/ CCl₄...). Tương tác giữa dung môi và chất tan nếu có làm tăng độ tan (C₂H₅OH tan trong H₂O theo mọi tỉ lệ do tạo được liên kết hidro).

+ Nhiệt độ và áp suất:

- Hòa tan chất khí trong chất lỏng:**



○ Ảnh hưởng của t^0 : Các quá trình này thường có $\Delta H_{ht} < 0$, nên **t^0 tăng sẽ làm độ tan S giảm** (nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier)

○ Ảnh hưởng của P: theo nguyên lý Le Chatelier **P tăng, S tăng**

- Hòa tan chất rắn trong chất lỏng:**

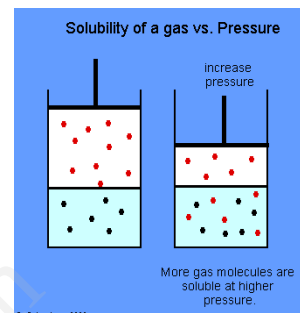
○ Ảnh hưởng của nhiệt độ:

Tùy thuộc vào dấu của ΔH_{ht} , mà độ tan có thể tăng hoặc giảm theo nhiệt độ.

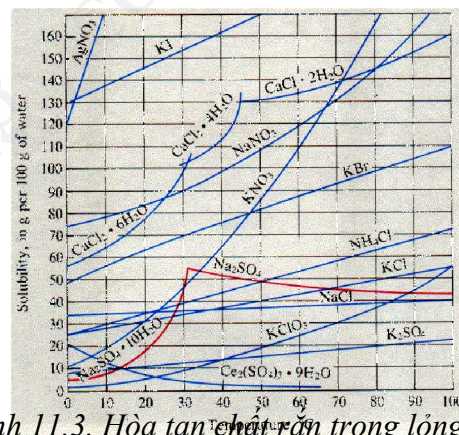
- Nếu $\Delta H_{ht} > 0$ thì $T \uparrow \rightarrow S \uparrow$ (Thông thường)

- Nếu $\Delta H_{ht} < 0$ thì $T \uparrow \rightarrow S \downarrow$

○ Ảnh hưởng của áp suất: P hầu như không ảnh hưởng đến S của chất rắn



Hình 11.2. Hòa tan chất khí trong lỏng



Hình 11.3. Hòa tan chất rắn trong lỏng

- Hòa tan chất lỏng trong chất lỏng:**

Ba trường hợp: hòa tan vô hạn, hòa tan hữu hạn và không hòa tan.

○ Ảnh hưởng của nhiệt độ: Vì quá trình hoà tan thường kèm theo hiệu ứng thu nhiệt nên khi tăng nhiệt độ, độ tan tương hỗ thường tăng.

○ Ảnh hưởng của áp suất: hầu như không chịu ảnh hưởng của áp suất.

* Ngoài ra, độ tan còn phụ thuộc trạng thái tập hợp của chất, sự có mặt của chất lạ...

II. CÁC LOẠI NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH:

Loại nồng độ	Ký hiệu	Ý nghĩa và đơn vị	Công thức tính
Nồng độ phần trăm khối lượng	C%	số g chất tan trong 100g dd (%)	$C\% = \frac{m_{ct} \cdot 100\%}{m_{dd}}$
Nồng độ phân tử gam/l (nồng độ mol/l)	C _M	số mol chất tan trong 1 lít dung dịch (M = mol/l)	$C_M = \frac{n}{V}$
Nồng độ molan	C _m	số mol chất tan trong 1000g dung môi nguyên chất (m = mol/kg)	$C_m = \frac{n \cdot 1000}{m_{dm}}$
Nồng độ phần mol	N	tỷ lệ số mol 1 cấu tử trên tổng số mol tất cả các cấu tử	$N_i = \frac{n_i}{\sum n}$

Nồng độ đương lượng gam/l	C_N	số đương lượng gam chất tan trong 1 lít dung dịch ($N = \text{đlg/l}$)	$C_N = \frac{\text{sôĐ}}{V}$
---------------------------	-------	--	------------------------------

➤ **Chuyển đổi giữa các loại nồng độ:**

Cho dung dịch NaOH 12% ($d = 1,125\text{g/ml}$). Tính C_M , C_m , C_N , N ?

- **$a\% \Leftrightarrow C_M$:**

$$n_{\text{ch.tan}} = \frac{m_{\text{dd}} \cdot a\%}{100\% \cdot M} = \frac{V_{\text{dd}}(\text{ml}) \cdot d(\text{g/ml}) \cdot a\%}{100\% \cdot M} = \frac{V_{\text{dd}}(\text{ml}) \cdot C_M}{1000}$$

$$\Rightarrow \boxed{10a \cdot d = C_M \cdot M}$$

$$\Rightarrow C_M = \frac{10ad}{M} = \frac{10 \times 12 \times 1,125}{40} = 3,375M$$

- **$a\% \Leftrightarrow C_m$:** Giả sử lấy đúng 100 g dung dịch NaOH 12% :

$$C_m = \frac{n_{\text{ch.tan}} \cdot 1000}{m_{\text{dm}}} = \frac{12 \times 1000}{40 \times (100 - 12)} = 3,41m$$

- **$C_M \Leftrightarrow C_N$:**

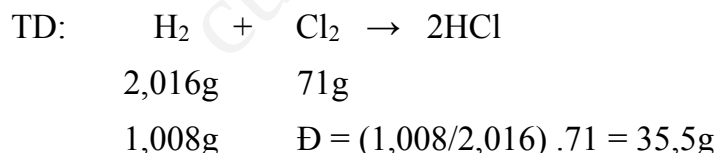
$$\text{Vì } \frac{M}{n} \Leftrightarrow M = n \cdot \frac{M}{n} \text{ (một mol có } n \text{ đương lượng)} \Rightarrow \boxed{C_N = n \cdot C_M}$$

- **$a\% \Leftrightarrow N$:** Giả sử lấy đúng 100 g dung dịch NaOH 12% :

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{NaOH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{12/40}{12/40 + 88/18} = 0,0578$$

III. ĐƯƠNG LƯỢNG VÀ ĐỊNH LUẬT ĐƯƠNG LƯỢNG :

1) **Định nghĩa:** Đương lượng của một chất là số phần khối lượng của chất đó kết hợp hay thay thế vừa đủ 1,008 phần khối lượng hydro hay 8 phần khối lượng oxy. Đương lượng tính bằng gam gọi là đương lượng gam (ký hiệu là Đ, trong tiếng Anh là E).



2) **Công thức tính đương lượng:**

a) **Nguyên tố:** $\boxed{Đ = \frac{A}{n}}$ Với : **A:** nguyên tử gam ; **n:** hóa trị.

TD: $\text{N}_2\text{O} : Đ_N = \frac{14}{1} = 14.$ $\text{NO}_2 : Đ_N = \frac{14}{4} = 3,5$

b) **Hợp chất:** $\boxed{Đ = \frac{M}{n}}$ Với : **M:** phân tử gam ; **n:** tùy chất.

- **Axit – baz : n = số ion H^+ (OH^-) tham gia pư/1ptử.**



$$\bar{D}_{H_3PO_4} = \frac{M}{2} = \frac{98}{2} = 49g ; \quad \bar{D}_{NaOH} = \frac{40}{1} = 40g.$$

- **Muối: n = số ion + hoặc - tham gia pư/1ptử . điện tích ion đó.**



$$\bar{D}_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{M}{2 \times 3} = \frac{342}{6} = 57g$$



$$\bar{D}_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{M}{2 \times 2} = \frac{342}{4} = 85,5g \text{ (có 2 gốc } SO_4^{2-} \text{ pư)}$$

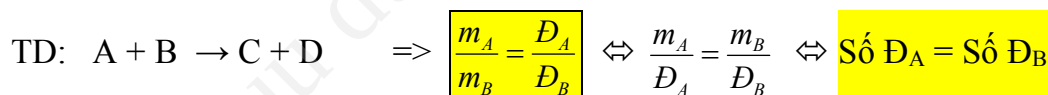
Có thể tính bằng định luật đương lượng: $Al_2(SO_4)_3 + 4NaOH$
 $342g \dots \dots \dots 4 \times 40g$
 $\bar{D} = ? \leq \bar{D}_{NaOH} = 40g$

- **Chất oxy hóa - khử : n = số e trao đổi / 1ptử**



3) Định luật đương lượng và ứng dụng:

a) **Định luật đương lượng(Dalton):** Các chất phản ứng với nhau theo những lượng tỉ lệ với đương lượng của chúng.



Vậy có thể phát biểu : **Cứ một đương lượng gam chất này thì phản ứng vừa đủ với một đương lượng gam chất khác.**

b) **Ứng dụng:** Trong các phép chuẩn độ axit-baz hay oxy hóa- khử ta có:

$$\text{Số } \bar{D}_{\text{axit}} = \text{Số } \bar{D}_{\text{baz}} \Rightarrow V_a \cdot C_{N(a)} = V_b \cdot C_{N(b)}$$

$$\text{Số } \bar{D}_{\text{Ox}} = \text{Số } \bar{D}_{\text{Kh}} \Rightarrow V_{\text{Ox}} \cdot C_{N(\text{Ox})} = V_{\text{Kh}} \cdot C_{N(\text{Kh})}$$

TD: Chuẩn độ 10ml dd $FeSO_4$ cần dùng 12ml dd $KMnO_4$ 0,05N .

$$\Rightarrow 10 \cdot C_{N(FeSO_4)} = 12 \cdot 0,05 \Rightarrow C_{N(FeSO_4)} = \frac{12 \times 0,05}{10} = 0,06N$$

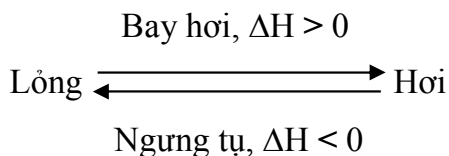
IV. DUNG DỊCH LOÃNG, CHẤT TAN KHÔNG ĐIỆN LY - KHÔNG BAY HƠI:

Giả sử khi tạo thành loại dung dịch này không xảy ra hiệu ứng thể tích và hiệu ứng nhiệt ($\Delta H \approx 0$, $\Delta V \approx 0$). Dung dịch lúc đó được xem như dung dịch lý tưởng.

Xét các tính chất của dung dịch lỏng, loãng, phân tử, chất tan không điện ly và không bay hơi.

1. Độ giảm áp suất hơi bão hòa- Định luật Raoult I:

- Trên mặt thoáng của một chất lỏng có cân bằng lỏng hơi:



- Các phân tử hơi khi chuyển động nhiệt phân tử va chạm vào thành bình chứa tạo ra một áp suất – gọi là *áp suất hơi bão hòa* P. Khi nhiệt độ tăng thì P hơi bão hòa tăng do cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận.
- Khi cho chất tan vào dung môi nguyên chất để tạo thành dung dịch, nồng độ dung môi giảm nên áp suất hơi bão hòa giảm. P hơi bão hòa của dung môi trong dung dịch (gọi tắt là **P dung dịch: P_1**).
- P_1 tỉ lệ thuận với nồng độ phần mol của dung môi:

*Định luật Raoult I:

Phát biểu 1: *áp suất hơi bão hòa của dung dịch bằng áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất nhân với nồng độ phần mol của dung môi trong dung dịch*

$$P_1 = P_0 N_1$$

Với : P_0 : P hơi bão hòa dung môi nguyên chất.

N_1 : nồng độ phần mol của dung môi trong dd.

N_2 : nồng độ phần mol của chất tan trong dd.

Nhận xét: $P_1 < P_0$ (Vì $N_1 < 1$). Khi $N_1 \rightarrow 1 \Rightarrow P_1 \rightarrow P_0$

Thay: $N_1 = 1 - N_2$ (Vì $N_1 + N_2 = 1$)

Ta được: $P_1 = P_0(1 - N_2) = P_0 - P_0 N_2$

$$\Rightarrow N_2 = \frac{(P_0 - P_1)}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0}$$

Phát biểu 2: *Độ giảm tương đối áp suất hơi bão hòa của dd so với dung môi nguyên chất bằng nồng độ phần mol của chất tan trong dd.*

2. Độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc- định luật Raoult II:

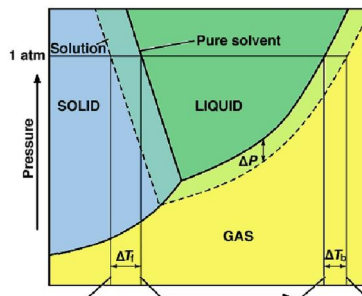
a. Nhiệt độ sôi của dd:

- Nhiệt độ sôi của một chất lỏng là nhiệt độ tại đó suất hơi bão hòa của nó bằng áp suất môi trường bên ngoài.

- Khi đun nóng đồng thời lượng tương đương của dung môi nguyên chất và dung dịch thì dung môi nguyên chất sôi trước vì:

Khi dung môi sôi: $P_{dd} < P_{dm} = P_{mt \text{ ngoài}}$

Phải tiếp tục đun nữa thì dung dịch mới đạt được $P_{\text{hơi bão hòa}} = P_{\text{môi trường ngoài}}$ nên dung dịch có nhiệt độ sôi cao hơn dung môi nguyên chất



Hình 11.4. Biểu đồ pha của nước

- Dung dịch có nồng độ chất tan càng cao thì nhiệt độ sôi sẽ càng cao, nên trong quá trình sôi nhiệt độ sôi sẽ tăng dần.

b. Nhiệt độ đông đặc của dd:

- Chất lỏng đông đặc ở nhiệt độ tại đó áp suất hơi của pha lỏng bằng áp suất hơi của pha rắn.
- Dung dịch có nhiệt độ đông đặc thấp hơn nhiệt độ đông đặc của dung môi nguyên chất ở cùng điều kiện do độ giảm áp suất hơi bão hòa.
- Dung dịch có nồng độ chất tan càng lớn sẽ đông đặc ở nhiệt độ càng thấp.
- Nhiệt độ đông đặc của dung dịch là nhiệt độ bắt đầu xuất hiện tinh thể đầu tiên của dung môi. Vì khi dung môi càng kết tinh thì nồng độ chất tan trong dung dịch càng tăng, áp suất hơi bão hòa càng giảm xuống nên nhiệt độ kết tinh của dung dịch càng thấp.

***Định luật Raoult II:** “độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch so với dung môi nguyên chất thì:

- Không phụ thuộc bản chất chất tan.

- Phụ thuộc bản chất dung môi.

- Tỷ lệ thuận với nồng độ molan của chất tan”.

$$\Delta T_s = K_s C_m \quad \& \quad \Delta T_d = K_d C_m$$

Với:

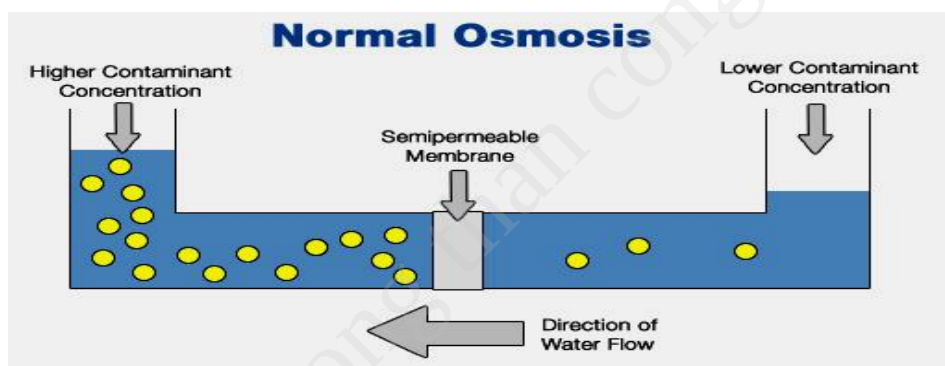
- ΔT_s và ΔT_d – độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc.
- K_s và K_d – hằng số nghiệm sôi và hằng số nghiệm đông của dung môi.
- C_m – nồng độ molan của chất tan trong dung dịch.

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

Dung môi	K_s	K_d
Nước (H ₂ O)	0.516	1.86
Benzen (C ₆ H ₆)	2.67	5.12
Axit axetic (CH ₃ COOH)	3.1	3.9
Nitro benzen (C ₆ H ₅)	5.27	6.9

3. Áp suất thẩm thấu π

a. Sự thẩm thấu và áp suất thẩm thấu



Hình 11.5. Hiện tượng thẩm thấu

Sự khuếch tán các phân tử dung môi vào dung dịch qua màng bán thấm được gọi là hiện tượng thẩm thấu.

Lực tác dụng lên màng bán thấm để ngăn không cho dung môi đi qua nó được gọi là áp suất thẩm thấu.

b. Định luật Van't Hoff:

$$\pi = C_M RT$$

Trong đó: π - áp suất thẩm thấu

C_M – nồng độ mol của dung dịch

Nhận xét: Dạng của phương trình này rất giống với phương trình trạng thái khí lý tưởng:

$$PV = nRT \Leftrightarrow P = \frac{n}{V} RT \Leftrightarrow P = CRT$$

Van't Hoff (1887): Áp suất thẩm thấu của dung dịch loãng bằng áp suất gây ra bởi chất khí có cùng nồng độ mol và ở cùng nhiệt độ.

Chương XII: DUNG DỊCH ĐIỆN LY

I. Sự khác biệt giữa dung dịch phân tử và dung dịch điện ly:

- Đối với dung dịch chứa các chất tan điện ly(axít, baz, muối), các giá trị π , ΔP , ΔT_s , ΔT_d xác định bằng thực nghiệm luôn luôn lớn hơn so với tính toán lý thuyết.

$$i = \frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta T'}{\Delta T} = \frac{\pi'}{\pi} > 1$$

- Theo Van't Hoff, cần phải bổ sung thêm hệ số i vào công thức của định luật Raoult khi áp dụng cho các dung dịch axit, baz và muối:

$$\Delta P' = i\Delta P = iP_0N_2$$

Với: $1 < i \leq q = \text{tổng số ion trong phân tử (nếu sự điện ly hoàn toàn)}$

$$\Delta T' = i\Delta T = iKC_m$$

$$\pi' = i\pi = iC_MRT$$

- ΔP , ΔT , π - tính theo các định luật Raoult
- $\Delta P'$, $\Delta T'$, π' - đo được bằng thực nghiệm.
- i - **hệ số đẳng trương** hay **hệ số Van't Hoff**. Về ý nghĩa i chính là số lần tăng lên của tổng nồng độ các tiểu phân chất tan (phân tử và ion) so với nồng độ phân tử chất tan.

- Các dung dịch chất điện ly dẫn điện trong khi nước nguyên chất không dẫn điện.

*Những tính chất trên được giải thích là vì dung dịch các chất tan axit, baz, muối đã điện ly, trong khi dung dịch phân tử thì không.

II. Sự điện ly và thuyết điện ly

1. Sự điện ly

a. Thuyết cổ điển Arrhenius:

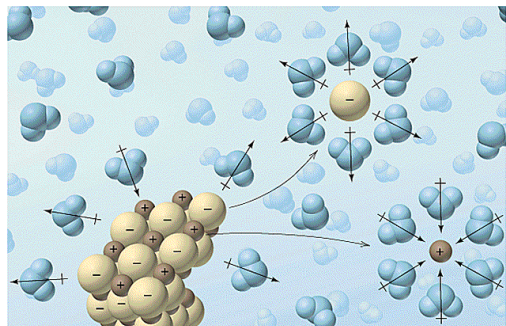
- Sau khi hòa tan vào nước hoặc khi đun nóng, các chất axit, baz và muối phân ly thành những ion dương (cation) và ion âm (anion) gọi là sự điện ly.
- Các tính chất bất thường của dung dịch điện ly được giải thích do sự tăng số tiểu phân của dung dịch điện ly so với dung dịch phân tử.

- Tính dẫn điện của chúng được giải thích là do sự di chuyển định hướng của các ion dưới tác dụng của điện trường.

**Ưu điểm*: giải thích được các tính chất bất thường của các dung dịch điện ly.

**Hạn chế*: không kể đến tương tác giữa chất tan và dung môi

b. Thuyết điện ly hiện đại (Cablucop):



Hình 12.2. Sự điện ly

Khi cho một chất điện ly vào nước, những phân tử nước hướng các đầu của lưỡng cực về phía những ion trái dấu trên bề mặt tinh thể chất tan hình thành mối tương tác tĩnh điện. Cùng với sự chuyển động nhiệt nội tại, lực tương tác giữa các ion trên bề mặt tinh thể bị suy yếu làm cho các ion tách rời nhau và đi vào dung dịch. Đó là *hiện tượng điện ly*.

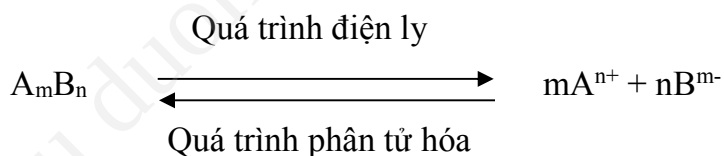
*Trong dd nước không có ion tự do, chỉ có các ion bị hydrat hóa.

- Nếu trong phân tử chất tan có nhiều kiểu liên kết thì sự phân ly sẽ xảy ra ưu tiên theo thứ tự: ở liên kết ion trước, rồi đến liên kết cộng hóa trị phân cực mạnh...

Ví dụ: $\text{NaHSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HSO}_4^-$

$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

2. Độ điện ly α : là tỉ lệ giữa số phân tử điện ly (n) trên tổng số phân tử đã hòa tan trong dung dịch (n_0), hay cũng chính là nồng độ điện ly trên nồng độ hòa tan.



$$\alpha = \frac{n}{n_0} = \frac{C_{dl}}{C_{ht}} \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

• Phân loại:

- Chất điện ly mạnh: $\alpha = 1$ (HCl, HNO₃, NaOH, KCl...). Thực tế dù là chất điện ly mạnh α chỉ =1 khi nồng độ dung dịch thật loãng.
- Chất điện ly yếu: $\alpha < 1$ (HCN, H₂CO₃, CH₃COOH, NH₄OH...)
- Chất không điện ly: $\alpha = 0$ (C₆H₁₂O₆, glycerin...)

• Các yếu tố ảnh hưởng đến độ điện ly:

- Bản chất chất tan và dung môi.
- Nồng độ dung dịch càng lớn độ điện ly càng giảm.

- Nhiệt độ càng tăng độ điện ly càng tăng.

• Quan hệ giữa α và hệ số Van't Hoff i:

	$A_mB_n \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-}$		
Ban đầu	n_0		
Phân ly	$n_0\alpha$	$mn_0\alpha$	$nn_0\alpha$
Cân bằng	$n_0(1-\alpha)$	$mn_0\alpha$	$nn_0\alpha$

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

- $q = m + n$ (tổng số ion do một phân tử điện ly)
- α : độ điện ly biểu kiến.

• Quy ước trong dung dịch nước 0,1N

+ **Chất điện ly mạnh:** $\alpha > 30\%$

+ **Chất điện ly trung bình:** $3\% < \alpha < 30\%$

+ **Chất điện ly yếu:** $\alpha < 3\%$

III. Cân bằng trong dung dịch chất điện ly yếu và hằng số điện ly:

1. Xét chất điện ly yếu đơn bậc: $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$

Ban đầu:	C_0		
Điện ly:	$C_0\alpha$	$C_0\alpha$	$C_0\alpha$
Cân bằng:	$C_0(1-\alpha)$	$C_0\alpha$	$C_0\alpha$

Khi đạt cân bằng hằng số cân bằng chính là hằng số điện ly:

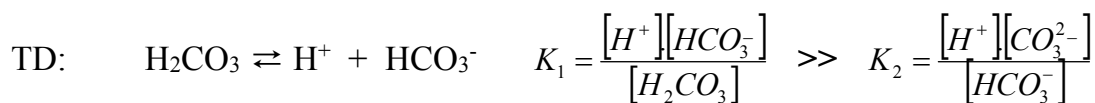
$$K_{AB} = \frac{C_{A^+} \cdot C_{B^-}}{C_{AB}} = \frac{(C_0\alpha)^2}{C_0(1-\alpha)}$$

Đối với chất điện ly yếu ($\alpha \ll 1$) thì $(1-\alpha) \approx 1$, do đó:

$$\Rightarrow \boxed{K = C_0\alpha^2} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C_0}}}$$

$\Rightarrow$ Khi pha loãng (C_0 giảm), thì độ điện ly α tăng.

2. Đối với các chất điện ly yếu đa bậc: mỗi nấc điện ly có một hằng số điện ly, nhưng nấc điện ly càng về sau càng yếu:



***Chú ý:**

- Khi tính $[H^+]$ trong dung dịch H_2CO_3 chỉ tính $[H^+]$ của nấc thứ nhất.
- $[H^+]$ và $[HCO_3^-]$ trong K_1 và K_2 là như nhau.

IV. Cân bằng trong dung dịch chất điện ly mạnh và hoạt độ

1. Lý thuyết chất điện ly mạnh:

- Trong dung dịch chất điện ly mạnh xuất hiện lực tương tác giữa các ion, mỗi ion trong dd được bao quanh bởi các ion trái dấu (bầu khí quyển ion), còn xa hơn là các ion cùng dấu. Như vậy trong dd ion không hoàn toàn tự do.
- Ngoài ra, trong dung dịch chất điện ly mạnh có thể xảy ra sự liên hiệp ion (ví dụ $NaCl_2^-$, Na_2Cl^+ ...), khi pha loãng các liên hiệp ion này lại phân ly thành các ion đơn giản.
- Do vậy, số ion trong dung dịch chất điện ly mạnh nhỏ hơn số lượng tính theo lý thuyết. Độ điện ly trên thực tế thể hiện được gọi là độ điện ly biểu kiến.

2. Hoạt độ a:

- Trong dung dịch chất điện ly mạnh, người ta dùng khái niệm hoạt độ a thay cho khái niệm nồng độ C: $a = f.C$ $0 < f < 1$

Đối với ion i:	$a_i = f_i C_i$	f - hệ số hoạt độ
Đối với chất điện ly A_mB_n	$a_{A_mB_n} = f_{A_mB_n} C_{A_mB_n}$	$f_{A_mB_n} = \sqrt{(m+n) f_{A^{n+}}^m f_{B^{m-}}^n}$ hệ số hoạt độ của chất A_mB_n

- a và f có thể được xác định bằng thực nghiệm (các phương pháp nghiệm đông, nghiệm sôi, đo độ dẫn điện, sức điện động...)
- Có thể tính gần đúng dựa trên các phương trình Debye và Huckel:

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

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

Trong đó:

- A - hằng số, phụ thuộc vào bản chất dung môi và nhiệt độ
- z - điện tích ion
- I - lực ion của dung dịch: $I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$
- Đối với dung dịch nước ở 25°C: $A = 0,5$
- Khi $I \leq 0,01$ phương trình có dạng đơn giản như sau:

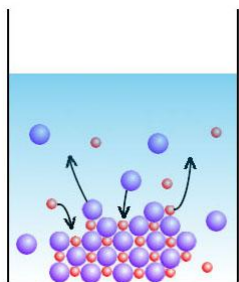
$$\lg f_i = -0,5z_i^2 \sqrt{I}$$

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

Chương XIV: CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY KHÓ TAN và PHỨC CHẤT

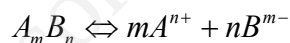
I. Dung dịch chất điện ly khó tan:

1. Các chất điện ly khó tan và sự điện ly của chúng.



Trong số các chất điện ly có những chất dễ tan (các muối nitrat, acetat...) và những chất khó tan (các halogenua của Ag, Pb, Hg(I); các sulfate kim loại kiềm thổ, Pb...)

Đối với các hợp chất điện ly khó tan, ta vẫn có cân bằng điện ly:



Hình 14.1. chất điện ly khó tan

2. Cân bằng di thể của chất điện ly khó tan trong dung dịch và tích số tan

- Chất rắn ít tan A_mB_n : $A_mB_n(r) \rightleftharpoons mA_{(dd)}^{n+} + nB_{(dd)}^{m-}$
- Áp dụng định luật tác dụng khối lượng:

$$K = \frac{C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n}{C_{A_mB_n}}$$

Vì nồng độ chất rắn là đại lượng không đổi nên

$$K \cdot C_{A_mB_n} = C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n = \text{const}$$

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

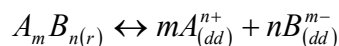
Như vậy: trong dung dịch bão hòa của chất điện ly khó tan, tích số nồng độ của các ion tự do với số mũ tương ứng là hằng số ở nhiệt độ xác định. Hằng số đó là **tích số tan**

- Tích số tan của một chất phụ thuộc vào bản chất của dung môi và chất tan cũng như nhiệt độ.
- Mối liên hệ giữa tích số tan và các đại lượng nhiệt động:

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

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

- Xét cân bằng tổng quát của chất điện ly khó tan:



Điện ly: S(mol/l) mS nS

- Áp dụng biểu thức tích số tan:

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

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{T_{A_mB_n}}{m^m n^n}}$$

- Nhận xét:** Trong cùng điều kiện như nhau, chất nào có T càng nhỏ thì S càng nhỏ, vậy nó càng ít tan.

4. Ảnh hưởng của các ion trong dung dịch đến độ tan S của chất điện ly khó tan.

- Kết hợp ta có biểu thức:

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

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

- Xét ảnh hưởng của các ion trong dung dịch:

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

- **Ảnh hưởng của ion khác loại:** Khi có mặt ion lạ, lực tăng, dẫn đến giảm hệ số hoạt độ và do đó sẽ **làm tăng độ tan** chất điện ly khó tan.



loại
cân

ion
của

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

- Chất điện ly sẽ **kết tủa** khi:

$$C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n > T_{A_mB_n}$$

- Chất điện ly **sẽ tan** khi:

$$C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n \leq T_{A_mB_n}$$

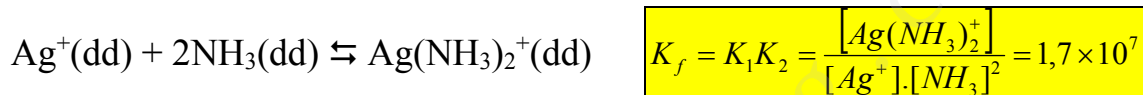
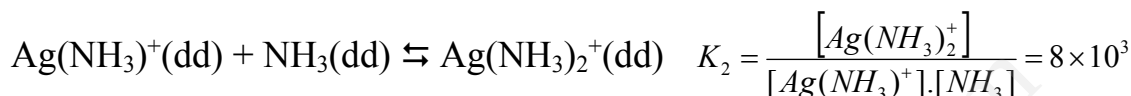
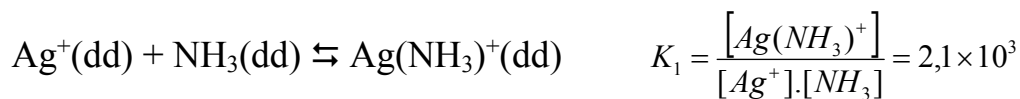
Với C là nồng độ các ion trong dung dịch thu được.

II. Dung dịch ion phức chất (complex ions):

Nhiều ion kim loại chuyển tiếp(nguyên tố d) có thể tạo thành các phức chất trong dung dịch hay ở trạng thái rắn. Chúng gồm một ion kim loại được bao quanh bởi một

nhóm các anion hoặc phân tử trung hòa gọi là các **phối tử (ligands)**: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, SnCl_4^{2-} , $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$...

Trong dung dịch các ion phức tan này tồn tại các cân bằng ion phức sau (mỗi một ligand tạo liên kết với ion kim loại là một giai đoạn ứng với một hằng số tạo thành hay hằng số bền; tích số của tất cả các hằng số là **hằng số tạo thành** chung của ion phức : **K_f**)



K_f (hằng số tạo thành) càng lớn, ion phức càng bền.

CHƯƠNG XV: CÂN BẰNG THỦY PHÂN

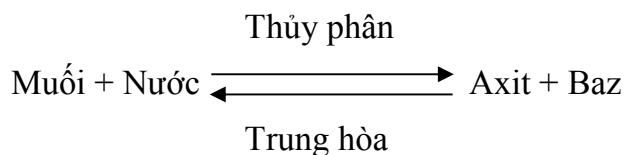
1. Phản ứng trao đổi ion:

- Là các phản ứng trong đó các chất trao đổi với nhau thành phần các ion của chúng và không có sự thay đổi số oxi hóa của các chất.
- Điều kiện để phản ứng xảy ra là sau phản ứng có tạo thành một trong các chất: kết tủa, chất bay hơi hoặc chất điện ly yếu.

2. Sự thủy phân và cân bằng thủy phân:

a) Định nghĩa sự thủy phân:

Phản ứng thủy phân muối chính là chiều ngược của phản ứng trung hòa:

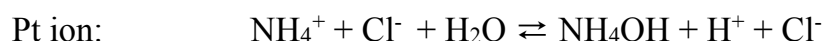


b) Điều kiện xảy ra sự thủy phân và môi trường sau khi thủy phân:

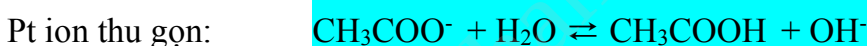
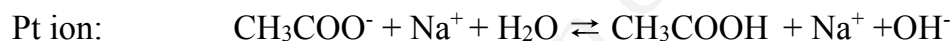
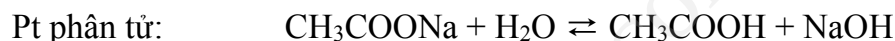
Phản ứng thủy phân cũng chính là phản ứng trao đổi ion, nên để phản ứng xảy ra được thì sau phản ứng các axit hay baz phải là các chất điện ly yếu (axit yếu, baz yếu)

Sự thủy phân sinh ra môi trường của chất nào mạnh hơn.

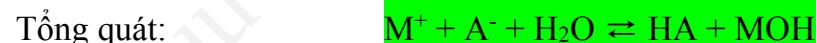
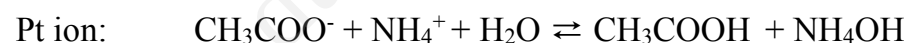
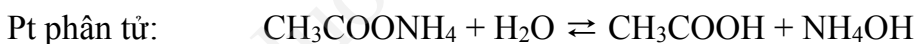
- Muối tạo bởi axit mạnh và baz mạnh: (NaCl, KNO₃...): **không bị thủy phân**.
- Muối tạo bởi axit mạnh và baz yếu: (NH₄Cl, Zn(NO₃)₂, Al₂(SO₄)₃...) thủy phân sinh ra môi trường axit.



- Muối tạo bởi axit yếu và bazơ mạnh: (CH₃COONa, K₂CO₃, Na₃PO₄...) thủy phân sinh ra môi trường baz.



- Muối tạo bởi axit yếu và bazơ yếu: (NH₄CN, CH₃COONH₄, (CH₃COO)₂Zn...) thủy phân sinh ra **môi trường gần trung tính**.



3. Độ thủy phân và hằng số thủy phân:

Độ thủy phân h: là tỉ số giữa số phân tử muối bị thủy phân trên tổng số phân tử đã hòa tan trong dung dịch.

Hằng số thủy phân K_t được rút ra từ định luật tác dụng khối lượng đối với cân bằng thủy phân.

Nhận xét:

- Độ thủy phân phụ thuộc vào hằng số điện ly của axit hay bazơ yếu tạo thành trong kết quả thủy phân: **axit – bazơ tạo thành càng kém điện ly thì độ thủy phân càng lớn.**
- Độ thủy phân phụ thuộc vào nồng độ dung dịch, **nồng độ càng thấp, độ thủy phân càng cao.**

- Độ thủy phân phụ thuộc nhiệt độ: **nhiệt độ tăng, độ thủy phân tăng.**
- Hằng số thủy phân đối với mỗi muối chỉ phụ thuộc nhiệt độ.

4. pH của dung dịch muối bị thủy phân:

- Muối của **axit mạnh và baz yếu**: dung dịch muối có môi trường axit:

$$pH = 7 - \frac{1}{2}(pK_b + \lg C_m)$$

- Muối của **axit yếu và baz mạnh**: dung dịch muối có môi trường baz:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \lg C_m)$$

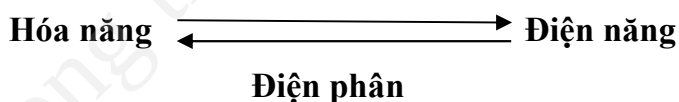
- Muối của **axit yếu và baz yếu**: pH của dung dịch muối sẽ do axit hay baz mạnh hơn quyết định:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a - pK_b)$$

Chương XVI:

ĐIỆN HÓA HỌC

Điện hóa học nghiên cứu sự chuyển hóa giữa hai dạng năng lượng: hóa năng và điện năng. Có 2 chiều chuyển hóa:



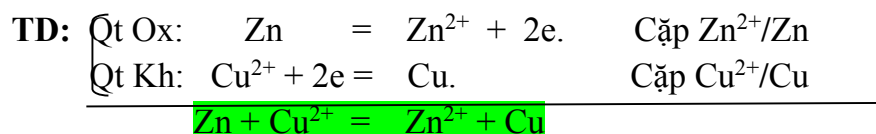
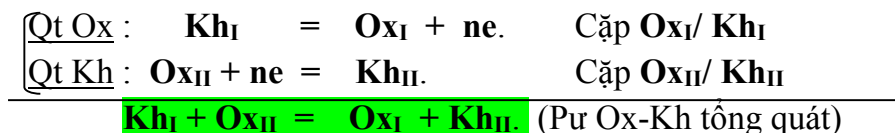
Cơ sở của sự chuyển hóa này chính là phản ứng oxy hóa khử.

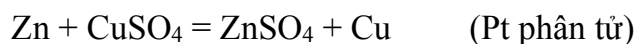
I. PHẢN ỨNG OXY HÓA - KHỬ và DÒNG ĐIỆN:

1- Quá trình oxy hóa, quá trình khử - cặp oxy hóa khử:

Một phản ứng oxy hóa khử tồn tại song song hai quá trình:

- Quá trình oxy hóa: chứa chất khử (**Kh_I**) và sản phẩm của nó (**Ox_I**): Cặp **Ox_I/ Kh_I**.
- Quá trình khử: chứa chất oxy hóa (**Ox_{II}**) và sản phẩm của nó (**Kh_{II}**): Cặp **Ox_{II}/ Kh_{II}**.





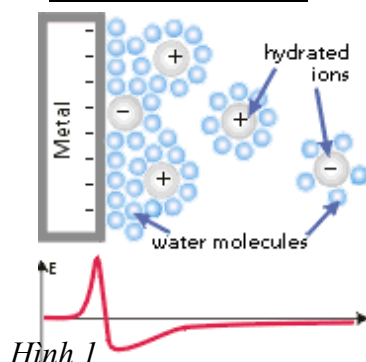
2- Cách tiến hành phản ứng Oxi-Kh phát sinh dòng điện:

Phản ứng oxy hóa khử trên có thể tiến hành bằng 2 cách:

- Trực tiếp: nhúng thanh Zn vào dung dịch CuSO_4 , sự trao đổi e trực tiếp từ Zn sang Cu^{2+} . Hóa năng chuyển thành nhiệt năng (ΔH).
- Gián tiếp: có một sợi dây dẫn nối giữa Zn với CuSO_4 , sự trao đổi e từ Zn sang Cu^{2+} thông qua dây dẫn: phát sinh dòng điện. Hóa năng chuyển thành điện năng (pin có sức điện động E).

II. ĐIỆN CỰC :

1. Điện cực kim loại:



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

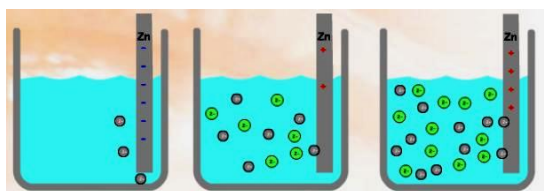
- Các cation kim loại ở nút mạng tinh thể trên bề mặt thanh kim loại do chuyển động nhiệt và do sự hydrat hóa của các phân tử nước sẽ chuyển vào dung dịch để lại các electron trên bề mặt thanh kim loại:



- Các cation trong dung dịch chuyển động, va chạm với bề mặt thanh kim loại, nhận electron trên thanh kim loại và kết tủa trên đó:



Khi hệ đạt trạng thái cân bằng, tùy thuộc vào bản chất của kim loại và nồng độ của ion M^{n+} trong dung dịch mà bề mặt thanh kim loại có thể tích điện âm hoặc dương. Do lực hút tĩnh điện, các ion tích điện trái dấu với bề mặt thanh kim loại sẽ bị hút, tạo thành một lớp tích điện trái dấu. Như vậy, giữa thanh kim loại và dung dịch đã xuất hiện một lớp điện tích kép.

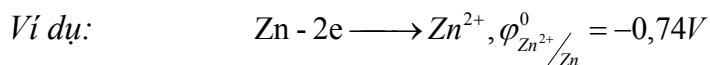


Hình 16.2. Quá trình hình thành lớp điện tích kép

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

Thế điện cực kim loại kí hiệu: $\varphi_{M^{n+}/M}, V$

Nếu nồng độ cation bằng 1 mol/l, ta có thế điện cực tiêu chuẩn $\varphi_{M^{n+}/M}^0, V$



* Thế điện cực không thể đo trực tiếp, nhưng có thể xác định độ chênh lệch của nó với một điện cực chuẩn làm điện cực so sánh. Điện cực chuẩn thường lấy là điện cực hydro tiêu chuẩn.

Điện cực hydro tiêu chuẩn là điện cực hydro làm việc ở điều kiện: $a_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol/l}$, $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$. Quy ước thế điện cực của điện cực hydro tiêu chuẩn ở mọi nhiệt độ $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ V}$

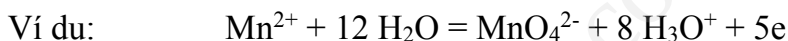
2. Điện cực oxy hóa - khử.

Điện cực kim loại như trên hoạt động theo nguyên lý:



Trong đó, chất khử chính là kim loại làm điện cực.

Ngoài ra, còn một loại điện cực thứ hai mà trong đó cả hai dạng oxy hóa và khử liên hợp đều ở dạng hoà tan trong dung dịch;



Trong trường hợp này, người ta nhúng một điện cực trơ (ví dụ: Pt, grafit) vào dung dịch có chứa đồng thời cả hai dạng oxy hóa và khử liên hợp trên. Điện cực trơ không có khả năng tan vào dung dịch, nó chỉ có tác dụng chuyển electron. Trong hệ cũng xảy ra hai quá trình:

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

Khi trạng thái cân bằng thiết lập, trên bề mặt điện cực cũng xuất hiện lớp điện tích kép. Giá trị của lớp điện tích kép có thể âm hay dương phụ thuộc vào khả năng nhường nhận electron của cặp oxy hóa - khử và nồng độ của chúng trong dung dịch. Hiệu điện thế này gọi là thế oxy hóa - khử.

Thế kim loại và **thế oxy hóa - khử** đều đặc trưng cho khả năng nhường nhận electron của cặp oxy hóa - khử; chúng được gọi chung là **thế oxy hóa - khử**.

III. NGUYÊN TỐ GANVANIC

1. **Định nghĩa:** nguyên tố Ganvanic là một thiết bị biến hóa năng của phản ứng oxy hóa - khử thành điện năng.

2. **Cấu tạo:** Cấu tạo của nguyên tố Ganvanic gồm hai điện cực nối với nhau bởi một dây dẫn. Ở đây, chất oxy hóa và chất khử không tiếp xúc trực tiếp với nhau, quá trình oxy hóa và khử xảy ra ở hai nơi khác nhau trong không gian, electron được chuyển từ chất khử đến chất oxy hóa thông qua dây dẫn.

3. **Hoạt động:**

- Xét nguyên tố Ganvanic Cu – Zn:

Ta có thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực Cu và Zn:

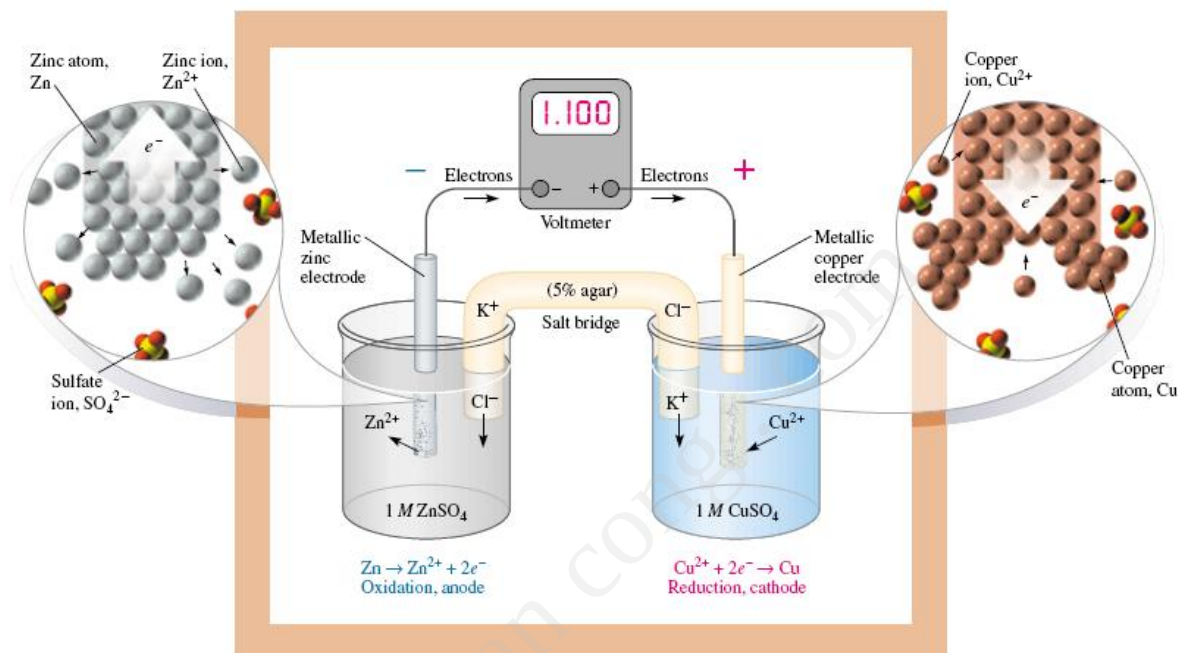
$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0.34, V$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.74, V$$

cuu duong than cong . com

Zn có thể âm hơn ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.74, V$) đóng vai trò cực âm

Cu có thể dương hơn ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0.34, V$) đóng vai trò cực dương



Hình 16.4. Hoạt động của pin Cu – Zn

Khi đóng mạch electron sẽ chuyển từ điện cực Zn sang điện cực Cu, làm phá vỡ cân bằng của các lớp điện tích kép trên hai điện. Để thiết lập lại cân bằng, trên điện cực âm sẽ xảy ra quá trình oxy hóa ($\text{Zn} - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$: cực âm là anod). Như vậy Zn sẽ tan ra, để lại electron trên điện cực. Còn trên cực dương sẽ xảy ra quá trình khử ($\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$: cực dương là catod), ion Cu^{2+} từ dung dịch sẽ đến điện cực nhận electron. Như vậy, cân bằng của lớp điện tích kép trên hai điện cực được khôi phục và quá trình chuyển electron lại xảy ra. Như vậy, trong hệ đã sinh ra một dòng điện nhờ phản ứng oxy hóa - khử xảy ra trên hai điện cực.

4. Ký hiệu nguyên tố Ganvanic:



5. Sức điện động của nguyên tố Ganvanic E.

E là hiệu điện thế cực đại xuất hiện giữa hai điện cực khi nguyên tố Ganvanic hoạt động thuận nghịch, nghĩa là phản ứng oxy hóa - khử diễn ra thuận nghịch (nhiệt động).

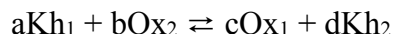
Giữa sức điện động E của pin và biến thiên thế đẳng áp có mối liên hệ:

$$\Delta G = - nFE$$

- n - số đương lượng gam chất đã tham gia phản ứng, nếu chỉ tính cho 1 mol chất tham gia phản ứng thì n là số electron trao đổi.

- $F = 96484 \text{ C}$ (hằng số Faraday)

Xét nguyên tố Ganvanic hoạt động thuận nghịch dựa trên phản ứng oxy hóa - khử tổng quát:



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\text{Ox}_1^c \text{Kh}_2^d}{\text{Kh}_1^a \text{Ox}_2^b}$$

$$-nFE = -RT \ln K + RT \ln \frac{\text{Ox}_1^c \text{Kh}_2^d}{\text{Kh}_1^a \text{Ox}_2^b}$$

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{Ox}_1^c \text{Kh}_2^d}{\text{Kh}_1^a \text{Ox}_2^b}$$

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

- $E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$
- $\Delta G^0 = -nFE^0$
- E^0 – sức điện động tiêu chuẩn

Do đó:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{Ox}_1^c \text{Kh}_2^d}{\text{Kh}_1^a \text{Ox}_2^b}$$

IV. THẾ ĐIỆN CỰC TIÊU CHUẨN

Thế điện cực của một điện cực bất kỳ là đại lượng bằng hiệu điện thế của nó so với điện cực tiêu chuẩn. Nói cách khác, thế điện cực của một điện cực có giá trị bằng sức điện động của nguyên tố Ganvanic tạo thành từ điện cực đó và điện cực so sánh, thường lấy điện cực hydro làm điện cực tiêu chuẩn.

Sức điện động của nguyên tố Ganvanic:

$$E = \varphi_+ - \varphi_- > 0 \quad \text{và} \quad E^0 = \varphi_+^0 - \varphi_-^0 > 0$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{Ox}_1^c \text{Kh}_2^d}{\text{Kh}_1^a \text{Ox}_2^b}$$

$$\varphi_+ - \varphi_- = \varphi_+^0 - \varphi_-^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{Ox}_1^c \text{Kh}_2^d}{\text{Kh}_1^a \text{Ox}_2^b}$$

$$\varphi_+ - \varphi_- = \left[\varphi_+^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{Ox}_1^c}{\text{Kh}_1^a} \right] - \left[\varphi_-^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{Ox}_2^b}{\text{Kh}_2^d} \right]$$

❖ **Phương trình Nernst:**

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Kh}]}$$

Khi thay các giá trị:

- $T = 298\text{K}$,
- $R = 8.314\text{J/mol.K}$,

• $F = 96500C$

=> **Phương trình Nernst:**

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Kh]}$$

❖ **Áp dụng phương trình Nernst:**

➤ **Điện cực kim loại:** $Cu^{2+} + 2e = Cu$.

$$\varphi = \varphi'^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu]} = \varphi'^0 - \frac{0.059}{2} \lg [Cu] + \frac{0.059}{2} \lg [Cu^{2+}]$$

Đặt: $\varphi^0 = \varphi'^0 - \frac{0.059}{2} \lg [Cu] \Rightarrow \varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{2} \lg [Cu^{2+}]$

➤ **Cặp oxy hóa khử:** $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

➤ **Cặp oxy hóa khử có môi trường tham gia:** $MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

➤ **Điện cực hydrô:** $2H^+ + 2e = H_2$

$$\varphi = \varphi'^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2]} = \varphi'^0 - \frac{0.059}{2} \lg [H_2] + 0.059 \lg [H^+]$$

Đặt $\varphi^0 = \varphi'^0 - \frac{0.059}{2} \lg [H_2] = 0.00 V$ (Vì là thế điện cực hydrô tiêu chuẩn)

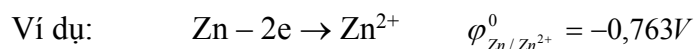
=> $\varphi = 0.059 \lg [H^+] = -0.059(-\lg [H^+]) \Rightarrow \varphi = -0.059 pH$

=> Nếu là điện cực hydrô tiêu chuẩn có $[H^+] = 1M \Rightarrow pH = 0 \Rightarrow \varphi^0 = 0.00V$

***Quy ước về dấu của thế điện cực φ :**

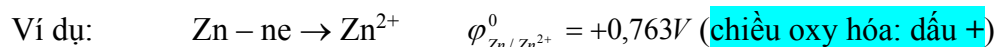
Theo tiêu chuẩn châu Âu:

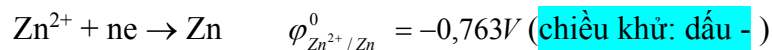
Thế điện cực của một điện cực là hiệu điện thế của điện cực đó so với điện cực hydro tiêu chuẩn. φ của mọi điện cực ở điều kiện nhất định sẽ có dấu xác định, phụ thuộc vào bản chất điện cực so với điện cực hydro tiêu chuẩn; φ không phụ thuộc vào chiều viết quá trình điện cực.



Theo tiêu chuẩn châu Mỹ:

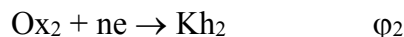
Dấu của φ phải có ý nghĩa nhiệt động, nói lên khả năng xảy ra của quá trình điện cực: dấu của φ phụ thuộc vào chiều viết quá trình điện cực.





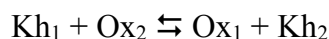
V. CHIỀU CỦA PHẢN ỨNG OXI HÓA – KHỬ:

Xét các cặp oxy hóa - khử với thế điện cực tương ứng:



Chú ý: Giá trị của φ càng > 0 thì dạng(Ox) của cặp đó có tính oxy hóa càng mạnh.
Giá trị của φ càng < 0 thì dạng (Kh) của cặp đó có tính khử càng mạnh.

Phản ứng nếu có khi trộn các cặp này với nhau:



Phản ứng sẽ xảy ra theo chiều thuận khi $\Delta G < 0$

$$\Delta G = -nFE = -nF(\varphi_2 - \varphi_1) < 0$$

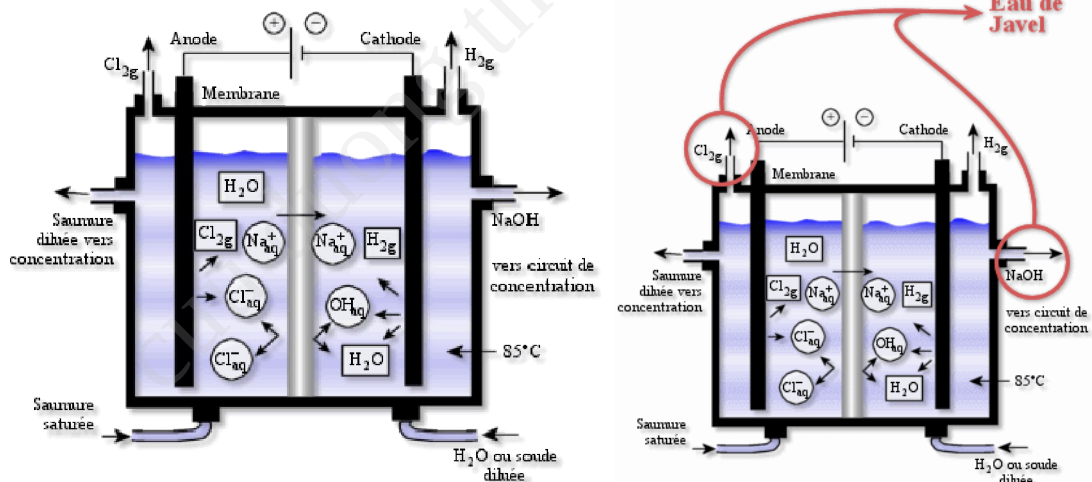
$$\varphi_2 - \varphi_1 > 0$$

$$\varphi_2 > \varphi_1$$

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

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

VI. SỰ ĐIỆN PHÂN: (SGK)



Hình 16.5. Điện phân dung dịch NaCl có và không có màn ngăn