BỘ Y TẾ

HÓA ĐẠI CƯƠNG - VÔ CƠ

Tập 2

SÁCH ĐÀO TẠO DƯỢC SĨ ĐẠI HỌC

Chủ biên: PGS.TSKH. Lê Thành Phước

NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC

BỘ Y TẾ

HOÁ ĐẠI CƯƠNG - VÔ CƠ

TẬP 2

SÁCH ĐÀO TẠO DƯỢC SĨ ĐẠI HỌC

Mã số: Đ.20.X.05

Chủ biên: PGS.TSKH. LÊ THÀNH PHƯỚC

NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC

HÀ NỘI - 2009

CHỈ ĐẠO BIÊN SOẠN:

Vụ Khoa học và Đào tạo, Bộ Y tế

CHỦ BIÊN:

PGS.TSKH. Lê Thành Phước

NHỮNG NGƯỜI BIÊN SOẠN:

PGS.TSKH. Lê Thành Phước
TS. Lê Thị Kiều Nhi
ThS. Hoàng Thị Tuyết Nhung

TỔ CHỨC BẢN THẢO

ThS. Phí Văn Thâm
TS. Nguyễn Mạnh Pha

© Bản quyền thuộc Bộ Y tế (Vụ Khoa học và Đào tạo)

LỜI GIỚI THIỆU

Thực hiện một số điều của Luật Giáo dục, Bộ Giáo dục & Đào tạo và Bộ Y tế đã ban hành chương trình khung đào tạo Dược sĩ Đại học. Bộ Y tế tổ chức biên soạn tài liệu dạy – học các môn học chuyên môn, cơ bản chuyên ngành theo chương trình trên nhằm từng bước xây dựng bộ tài liệu dạy – học chuẩn về chuyên môn để đảm bảo chất lượng đào tạo nhân lực y tế.

Sách "Hoá Đại cương - vô cơ Tập 2" được biên soạn dựa trên chương trình giáo dục đại học của trường Đại học Dược Hà Nội, Bộ Y tế với phương châm: kiến thức cơ bản, hệ thống; nội dung chính xác, khoa học, cập nhật các tiến bộ khoa học, kỹ thuật hiện đại và thực tiễn Việt Nam.

Sách "Hoá Đại cương - vô cơ Tập 2" đã được biên soạn bởi các nhà giáo giàu kinh nghiệm và tâm huyết của trường đại học Dược Hà Nội. Sách "Hoá Đại cương - vô cơ Tập 2" đã được Hội đồng chuyên môn thẩm định sách và tài liệu dạy – học của Bộ Y tế thẩm định vào năm 2008. Bộ Y tế ban hành là tài liệu đạt chuẩn chuyên môn này để sử dụng cho ngành trong giai đoạn hiện nay. Trong quá trình sử dụng sách phải được chỉnh lý, bổ sung và cập nhật.

Bộ Y tế xin chân thành cảm ơn các Nhà giáo, các chuyên gia của trường Đại học Dược Hà Nội đã dành nhiều công sức hoàn thành cuốn sách, cảm ơn GS. Đàm Trung Bảo và PGS.TS. Ngô Sĩ Lương đã phản biện để cuốn sách sớm hoàn thành kịp thời phục vụ cho công tác đào tạo nhân lực y tế.

Vì lần đầu xuất bản, chúng tôi mong nhận được ý kiến đóng góp của đồng nghiệp, các bạn sinh viên và các độc giả để lần xuất bản sau được hoàn thiện hơn.

VỤ KHOA HỌC VÀ ĐÀO TẠO

BỘ Y TẾ

LỜI NÓI ĐẦU

Hoá Đại cương và Vô cơ là môn học cơ sở trong chương trình đào tạo Dược sĩ đại học. Theo quy định của khung chương trình, phần lý thuyết Hoá Đại cương và Vô cơ được giảng dạy ở hai học kỳ của năm đầu cho sinh viên Dược hệ chính quy. Môn học gồm 2 học phần: Hoá Đại cương - Vô cơ 1 và Hoá Đại cương - Vô cơ 2. Mỗi học phần được giảng dạy trong một học kỳ.

Để đáp ứng yêu cầu chung về nâng cao chất lượng đào tạo đại học và phương pháp giảng dạy tích cực, chúng tôi biên soạn giáo trình Hoá Đại cương - Vô cơ theo hướng tạo điều kiện cho sinh viên tự chủ nhiều hơn trong học tập. Theo đó, những kiến thức của khoa hoá học được sắp xếp, trình bày một cách hợp lý và hệ thống, vừa cơ bản - hiện đại, vừa thiết thực trong vận dụng, kể cả liên hệ với kiến thức Sinh - Y - Dược học.

Mục tiêu của môn học mà sinh viên cần phải đạt là:

1. Hiểu và giải thích được cấu tạo và tính chất của các hệ vật chất (nguyên tử, nguyên tố, phân tử, phức chất, vật thể) nhờ những kiến thức cơ bản nhất về cơ học lượng tử.

2. Xác định và lý giải được chiều hướng, giới hạn của các quá trình hoá học nhờ vận dụng các nguyên lý của Nhiệt động học.

3. Giải thích được cơ chế phản ứng và các điều kiện cân bằng hoá học dựa trên những nguyên lý, định luật cơ bản, từ đó vận dụng để giải quyết những vấn đề thực tế.

4. Trình bày được mối liên quan giữa cấu tạo và tính chất của các nguyên tố và các hợp chất vô cơ quan trọng, theo đó hiểu và giải thích được vai trò của chúng trong Y - Dược học và độc tính.

Giáo trình này chia làm 2 tập:

Tập 1. CẤU TẠO CHẤT VÀ NHIỆT ĐỘNG HOÁ HỌC gồm 6 chương: Những khái niệm và Định luật cơ bản trong hoá học/Cấu tạo nguyên tử và Hệ thống tuần hoàn các nguyên tố/Liên kết và cấu tạo phân tử/Phức chất/Cấu tạo vật thể – Phân cực ion/Nhiệt động hoá học.

Tập 1 nhằm giúp sinh viên thực hiện mục tiêu 1 và mục tiêu 2.

Tập 2. Gồm 2 phần:

Phần I. CƠ CHẾ PHẢN ỨNG VÀ CÁC TRẠNG THÁI CÂN BẰNG gồm 4 chương: Tốc độ và cơ chế phản ứng – Cân bằng hoá học/Sự hình thành và các tính chất của dung dịch/Dung dịch chất điện ly/Phản ứng oxy hoá khử và dòng điện.

Phần II. HOÁ HỌC VÔ CƠ gồm 10 chương, trình bày mối liên quan giữa cấu tạo và tính chất các nguyên tố và các hợp chất vô cơ; vai trò và độc tính của chúng trong sinh quyển và những ứng dụng trong Y-Dược.

Tập 2 nhằm giúp sinh viên thực hiện mục tiêu 3 và mục tiêu 4.

Cuối Tập 1 có kèm theo các phụ lục để người đọc tiện tra cứu nhiều hằng số, đại lượng hoặc khái niệm thường dùng trong Hoá học.

Trong quá trình biên soạn, các tác giả đã rất cố gắng. Dù vậy, nhiều khiếm khuyết chắc chắn vẫn còn. Chúng tôi rất mong nhận được ý kiến đóng góp và phê bình của các đồng nghiệp, sinh viên và bạn đọc để lần xuất bản sau tài liệu có chất lượng cao hơn.

Hà Nội, Tháng 8 năm 2008

Chủ biên

PGS.TSKH. LÊ THÀNH PHƯỚC

EBOOKBKMT.COM

TÌM KIẾM TÀI LIỆU MIỄN PHÍ

MỤC LỤC

PHẦN I. CƠ CHẾ PHẢN ỨNG VÀ CÁC TRẠNG THÁI CÂN BẰNG

***Chương 7.* Tốc độ và cơ chế phản ứng. Cân bằng hoá học** 11

Lê Thành Phước - Lê Kiều Nhi

1. Tốc độ và cơ chế phản ứng 12

1.1. Định nghĩa và biểu diễn tốc độ phản ứng 12

1.2. Ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ phản ứng 15

1.3. Ảnh hưởng của thời gian đến nồng độ chất phản ứng. Phương trình tốc độ tích phân 19

1.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng 27

1.5. Giải thích các ảnh hưởng của nồng độ và nhiệt độ đến tốc độ phản ứng 29

1.6. Cơ chế phản ứng 34

1.7. Chất xúc tác thúc đẩy tốc độ phản ứng 38

2. Cân bằng hoá học 42

2.1. Đại cương 42

2.2. Phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff. Hằng số cân bằng 43

2.3. Hằng số cân bằng K và biểu thức tác dụng khối lượng Q 47

2.4. Chiều hướng và giới hạn của phản ứng 48

2.5. Các dạng của biểu thức tác dụng khối lượng và hằng số cân bằng 53

2.6. Giải quyết những vấn đề định lượng liên quan đến trạng thái cân bằng 55

2.7. Sự dịch chuyển cân bằng. Nguyên lý Le Chatelier 62

2.8. Cân bằng trong chuyển hoá tế bào 67

Chương 8. **Sự hình thành và các tính chất của dung dịch** 70

Lê Thành Phước - Hoàng Thị Tuyết Nhung

1. Những vấn đề chung về sự hình thành dung dịch 70

1.1. Định nghĩa - Phân loại 70

1.2. Các cách biểu thị nồng độ 72

1.3. Cân bằng pha 77

1.4. Độ tan - Những yếu tố ảnh hưởng đến độ tan của các chất 91

2. Các tính chất của dung dịch chứa chất tan không điện ly và không bay hơi 106

2.1. Độ hạ áp suất hơi của dung dịch. Định luật Raoult 1 106

2.2. Độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch. Định luật Raoult 2 108

2.3. Độ hạ nhiệt độ đông đặc của dung dịch. Định luật Raoult 3 110

2.4. Áp suất thẩm thấu. Định luật Van't Hoff 113

3. Tính chất của dung dịch các chất điện ly 119

Chương 9. **Dung dịch chất điện ly** 123

Lê Thành Phước

1. Trạng thái của chất điện ly trong dung dịch 123

1.1. Định nghĩa - Phân loại chất điện ly 123

1.2. Độ điện ly (α) 124

1.3. Hằng số điện ly (K) của chất điện ly yếu. Định luật pha loãng của Ostwald 130

1.4. Hoạt độ và hệ số hoạt độ 132

2. Thuyết acid – base 140

2.1. Thuyết Arrhenius (thuyết điện ly H^+, OH^-) 140

2.2. Thuyết Brönsted - Lowry (thuyết proton) 141

2.3. Thuyết Lewis (thuyết electron) 144

3. Sự điện ly của nước. Thang pH của Sörensen 146

3.1. Sự điện ly của nước 146

3.2. Thang pH 147

4. Cân bằng acid – base 150
4.1. Sự điện ly của các acid yếu 150
4.2. Sự điện ly của các base yếu 151
4.3. Quan hệ giữa Ka và Kb của một cặp acid - base liên hợp 153
4.4. Sự điện ly của acid, base đa chức. Chất lưỡng tính 153
4.5. Cách tính pH một số dung dịch 157
5. Dung dịch đệm. Chất chỉ thị pH 165
5.1. Dung dịch đệm 165
5.2. Chất chỉ thị acid – base 175
6. Cân bằng trong dung dịch của chất điện ly ít tan. Tích số tan 178
7. Phản ứng trong dung dịch điện ly 187
***Chương 10.* Phản ứng oxy hoá khử và dòng điện** 191
Lê Thành Phước
1. Phản ứng oxy hoá khử. Khái quát về pin điện hóa 191
1.1. Khái niệm chung 191
1.2. Số oxy hoá (S.O) 193
1.3. Cân bằng phản ứng oxy hoá khử 194
1.4. Khái quát về pin điện hoá 198
2. Pin Galvanic 199
2.1. Cấu tạo, hoạt động và sơ đồ pin Galvanic 199
2.2. Điện thế: sản phẩm của pin Galvanic 202
3. Năng lượng tự do Gibbs và công điện 211
3.1. Điện thế pin chuẩn và hằng số cân bằng 211
3.2. Ảnh hưởng của nồng độ đến điện thế của pin. Phương trình Nernst 214
3.3. Điện thế của pin và mối quan hệ giữa Q và K 219
3.4. Pin nồng độ và đo nồng độ 220
4. Pin Galvanic và vận dụng thực tế 223
4.1. Acquy 223
4.2. Sự ăn mòn kim loại: vấn đề môi trường của điện hóa 226

5. Pin điện phân: sử dụng năng lượng điện để điều khiển phản ứng không tự phát 228
5.1. Nguyên lý và hoạt động của một pin điện phân 228
5.2. Xác định sản phẩm của phản ứng điện phân 229
5.3. Quan hệ định lượng giữa điện tích và sản phẩm. Định luật Faraday 232
6. Năng lượng trong hóa sinh 234

PHẦN II. HOÁ HỌC VÔ CƠ

Lê Thành Phước

Chương 11. **Phân loại và tính chất chung của các nguyên tố** 237
1. Phân loại các nguyên tố theo cấu hình electron ở trạng thái cơ bản 237
2. Tính chất chung của các nguyên tố nhóm chính (A) 243
3. Tính chất chung của các nguyên tố chuyển tiếp (B) 244
Chương 12. **Hydrogen** 255
1. Đặc tính nguyên tử và vật lý 255
2. Tính chất hoá học 255
3. Ứng dụng 257
Chương 13. **Nguyên tố nhóm I** 258
1. Nhóm IA (kim loại kiềm): Li - Na - K - Rb - Cs – Fr 258
2. Nhóm IB: Cu - Ag – Au 265
Chương 14. **Nguyên tố nhóm II** 273
1. Nhóm IIA (kim loại kiềm thổ): Be - Mg - Ca - Sr - Ba – Ra 273
2. Nhóm IIB: Zn - Cd – Hg 280
Chương 15. **Nguyên tố nhóm III** 289
1. Nhóm IIIA: B - Al - Ga - In – Tl 289
2. Nhóm IIIB (các nguyên tố d): Sc - Y - La – Ac 297
3. Nhóm IIIB (các nguyên tố f): lanthanid và actinid 299
4. Nhóm IIIB: vai trò và ứng dụng trong Y - Dược 299

Chương 16. **Nguyên tố nhóm IV** 300
1. Nhóm IVA: C - Si - Ge - Sn – Pb 300
2. Nhóm IVB: Ti - Zr – Hf 322
Chương 17. **Nguyên tố nhóm V** 325
1. Nhóm VA: N - P - As - Sb - Bi 325
2. Nhóm VB: V - Nb - Ta 345
Chương 18. **Nguyên tố nhóm VI** 347
1. Nhóm VI A: O - S - Se - Te - Po 347
2. Nhóm VIB: Cr - Mo - W 373
Chương 19. **Nguyên tố nhóm VII** 380
1. Nhóm VIIA (các halogen): F - Cl - Br - I – At 380
2. Nhóm VIIB: Mn - Tc - Re 395
Chương 20. **Nguyên tố nhóm VIII** 400
1. Nhóm VIIIA (các khí hiếm): He - Ne - Ar - Kr - Xe - Rn 400
2. Nhóm VIIIB: Fe - Co - Ni / Ru - Rh - Pd / Os - Ir – Pt 403
Tài liệu tham khảo 421

PHẦN I

CƠ CHẾ PHẢN ỨNG VÀ CÁC TRẠNG THÁI CÂN BẰNG

Chương 7

TỐC ĐỘ VÀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG. CÂN BẰNG HOÁ HỌC

MỤC TIÊU

1. *Trình bày cách xác định các thành phần trong phương trình tốc độ.*
2. *Viết phương trình tốc độ vi phân và tích phân cho các phản ứng bậc 0, 1, 2, và giải được một số bài toán từ thực tế.*
3. *Giải thích ảnh hưởng của nồng độ, nhiệt độ và yếu tố không gian đến tốc độ phản ứng.*
4. *Trình bày 2 đặc điểm của chất xúc tác và những điểm đặc biệt của xúc tác enzym.*
5. *Xác định được chiều hướng và giới hạn của một phản ứng qua các giá trị của Q, K và ΔG. Giải quyết được một số bài toán đặt ra từ thực tế.*
6. *Trình bày nguyên lý Le Chatelier và cách vận dụng trong chuyển dịch cân bằng.*

Phản ứng hoá học là những quá trình động học, trong đó vật chất và năng lượng liên tục biến đổi. Biểu diễn các phản ứng dưới dạng phương trình hoá học là rất thuận tiện và là công cụ để tính toán lượng sản phẩm tạo thành từ một lượng chất ban đầu (chất phản ứng) đã biết. Tuy nhiên, phương trình hoá học không cho ta biết ba thông tin quan trọng của một phản ứng hoá học:

- Tại thời điểm bắt đầu, phản ứng có khả năng xảy ra tự phát hay không? Nó giải phóng năng lượng hay cần cung cấp năng lượng?
- Tại một thời điểm, phản ứng xảy ra nhanh hay chậm? Theo cơ chế như thế nào?
- Nồng độ các chất đầu và sản phẩm là bao nhiêu khi phản ứng kết thúc?

Để nhận biết thông tin đầu, Nhiệt động hoá học (chương 6) chỉ ra rằng, một phản ứng bất kỳ chỉ có thể xảy ra tự phát khi $\Delta G_{pu} < 0$.

Những nội dung của chương này sẽ cho phép xác định hai thông tin tiếp theo.

1. TỐC ĐỘ VÀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

1.1. Định nghĩa và biểu diễn tốc độ phản ứng

- *Tốc độ phản ứng là sự biến đổi nồng độ của chất đầu hay sản phẩm trong một đơn vị thời gian:*

$$\overline{V} = \pm\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm\frac{\Delta C}{\Delta t} \qquad (7\text{-}1)$$

Ở đây, $\overline{V}$ là tốc độ trung bình trong khoảng thời gian từ t_1 đến t_2; ΔC là sự biến đổi nồng độ mol/L của chất đầu hay sản phẩm từ C_1 đến C_2; vì tốc độ là đại lượng không có giá trị âm, nên dấu + ứng với việc xác định tốc độ theo sự biến đổi nồng độ sản phẩm, còn dấu - ứng với chất đầu.

Khi $\Delta t \to 0$, phương trình (7-1) cho tốc độ tức thời:

$$V = \pm\frac{dC}{dt} \qquad (7\text{-}2)$$

Đối với một phản ứng bất kỳ, chẳng hạn:

$$aA + bB \rightarrow eE + fF$$

trong đó a, b, e, f là các hệ số tỷ lượng trong phương trình hoá học, thì tốc độ phản ứng được xác định bằng hệ thức:

$$V = -\frac{dC_A}{adt} = -\frac{dC_B}{bdt} = \frac{dC_E}{edt} = \frac{dC_F}{fdt} \qquad (7\text{-}3)$$

Chú ý:

- Đơn vị thời gian trong đo tốc độ phản ứng có thể là giây (s), phút (min), giờ (h), ngày (d) hoặc tháng, năm. Theo đó, tốc độ có thứ nguyên là mol/L.giây (hoặc $mol.L^{-1}.s^{-1}$); mol/L.phút (hoặc $mol.L^{-1}.min^{-1}$)...
- Giá trị của V phụ thuộc vào việc quy về chất nào (trong phương trình hoá học) để tính: chất có hệ số tỷ lượng lớn, giá trị bằng số của V càng lớn.

- *Ví dụ về cách xác định tốc độ phản ứng theo thời gian. Xét phản ứng thuận nghịch ở pha khí giữa ethylen và ozon (tạo khói quang hoá, gây ô nhiễm từ giao thông ở thành phố):*

$$C_2H_4(k) + O_3(k) \rightleftharpoons C_2H_4O(k) + O_2(k)$$

Từ hệ số tỷ lượng cho thấy nồng độ của hai chất đầu giảm xuống với tốc độ như nhau:

$$\overline{V} = -\frac{\Delta[C_2H_4]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t}$$

Bằng cách theo dõi nồng độ của một trong hai chất đầu, ta có thể tính được tốc độ phản ứng. Giả sử đã biết nồng độ O_3 trong một bình kín ở 30°C (303K) tại các thời điểm khác nhau trong phút đầu tiên sau khi C_2H_4 được đưa vào bình (bảng 7.1).

Bảng 7.1. *Nồng độ O_3 ở các thời điểm khác nhau trong phản ứng với C_2H_4 ở 303K*

Thời gian (s)	Nồng độ O_3 (mol/L)
0,0	$3,20.10^{-5}$
10,0	$2,42.10^{-5}$
20,0	$1,95.10^{-5}$
30,0	$1,63.10^{-5}$
40,0	$1,40.10^{-5}$
50,0	$1,23.10^{-5}$
60,0	$1,10.10^{-5}$

+ Tính tốc độ trung bình của phản ứng trong 60s:

$$\overline{V}_{60} = -\frac{(1,10.10^{-5}\ \text{mol/L}) - (3,2.10^{-5}\ \text{mol/L})}{60,0\,\text{s} - 0,0\,\text{s}} = 3,50.10^{-7}\ \text{mol/L.s}$$

+ Tính tốc độ trung bình của phản ứng trong 10s đầu tiên:

$$\overline{V}_{(10\ \text{đầu})} = -\frac{(2,42.10^{-5}\ \text{mol/L}) - (3,20.10^{-5}\ \text{mol/L})}{10,0\,\text{s} - 0,0\,\text{s}} = 7,8.10^{-7}\ \text{mol/L.s}$$

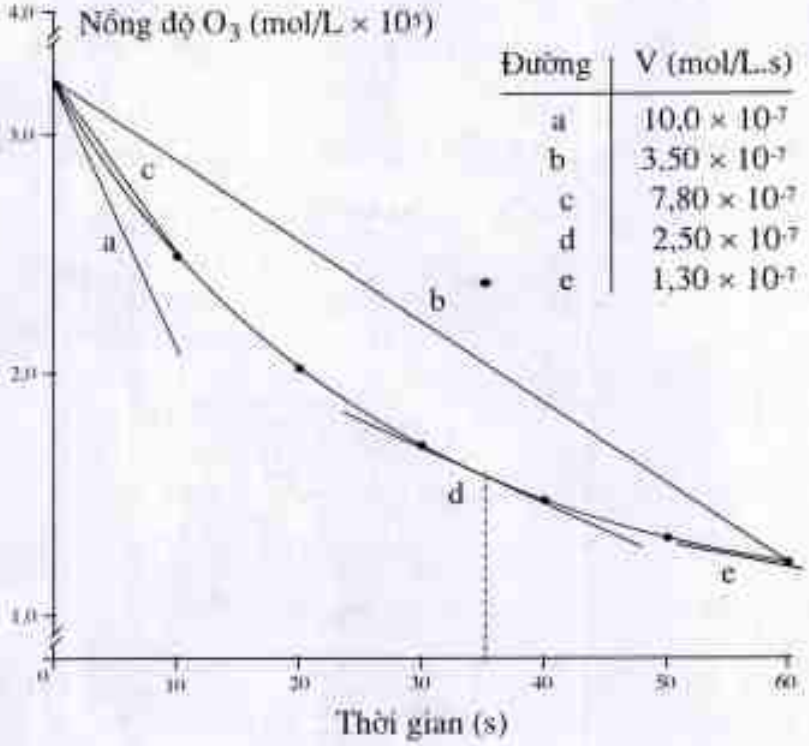
+ Tính tốc độ trung bình của phản ứng trong 10s cuối của phút đầu tiên:

$$\overline{V}_{(10\ \text{cuối})} = -\frac{(1,10.10^{-5}\ \text{mol/L}) - (1,23.10^{-5}\ \text{mol/L})}{60,0\,\text{s} - 50,0\,\text{s}} = 1,3.10^{-7}\ \text{mol/L.s}$$

Từ các kết quả tính trên đây cho thấy: bản thân tốc độ phản ứng luôn biến đổi theo thời gian; tốc độ chậm dần trong quá trình phản ứng (tốc độ 10s đầu nhanh gấp 6 lần 10s cuối); tốc độ trung bình trong một khoảng thời gian không cho biết tốc độ tại một thời điểm. Nếu chọn khoảng thời gian càng ngắn, giá trị tốc độ thu được càng gần tốc độ tức thời.

+ Sự biến đổi tốc độ phản ứng cũng có thể thấy được bằng cách vẽ đồ thị nồng độ theo thời gian (hình 7.1). Độ dốc (hệ số góc = tgα) của đường thẳng ($\Delta y/\Delta x$, ở ví dụ đang xét tức là $\Delta[O_3]/\Delta t$) nối hai điểm bất kỳ cho biết tốc độ trung bình trong khoảng thời gian đó. *Độ dốc của tiếp tuyến*

với đường cong tại một thời điểm cụ thể cho biết tốc độ tức thời tại thời điểm đó. Ví dụ trên hình 7.1, tốc độ phản ứng ở giây thứ 35 sau khi phản ứng bắt đầu là $2,50.10^{-7}$ mol/L.s, đó là độ dốc của tiếp tuyến với đường cong tại thời điểm t = 35s.



Đường	V (mol/L.s)
a	$10,0 \times 10^{-7}$
b	$3,50 \times 10^{-7}$
c	$7,80 \times 10^{-7}$
d	$2,50 \times 10^{-7}$
e	$1,30 \times 10^{-7}$

Hình 7.1. *Đồ thị nồng độ O_3 theo thời gian trong phản ứng với C_2H_4 (vẽ theo số liệu của bảng 7.1 và các kết quả tính tốc độ cho ví dụ đang xét). Độ dốc của đường thẳng b là* ***tốc độ trung bình*** *của phản ứng ở cả 60s, của đường thẳng c và e là tốc độ trung bình ở 10s đầu và 10s cuối; còn độ dốc của a là* ***tốc độ ban đầu*** *tại thời điểm t = 0,0s, của d là* ***tốc độ tức thời*** *tại thời điểm t = 35s*

- **Những lưu ý cần dùng cho phần trình bày tiếp sau:**
  - Thuật ngữ "tốc độ phản ứng" thông thường là để chỉ tốc độ tức thời.
  - Tốc độ ban đầu là tốc độ tức thời tại thời điểm các chất đầu mới được trộn lẫn với nhau (nghĩa là ở t = 0). Khi đó, nồng độ sản phẩm là rất nhỏ nên tốc độ phản ứng nghịch không đáng kể. Trừ những trường hợp đặc biệt, ta sẽ sử dụng tốc độ ban đầu để xác định các thông số động học khác của phản ứng.
  - Tốc độ phản ứng phụ thuộc trước hết vào bản chất của các chất tham gia phản ứng, thứ đến là nồng độ, trạng thái vật lý của chúng, nhiệt độ mà tại đó phản ứng xảy ra và tác dụng của chất xúc tác.

1.2. Ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ phản ứng

- ***Phương trình tốc độ hay định luật tốc độ*** (còn gọi là định luật tác dụng khối lượng, do Cato Guldberg và Peter Waage, hai nhà hoá học Na Uy, đưa ra dạng thức ban đầu năm 1864):
- *Tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với tích số nồng độ (với số mũ thích hợp) của các chất tham gia phản ứng.*

Đối với một phản ứng chung, chẳng hạn:

$$aA + bB \rightarrow \text{sản phẩm}$$

Phương trình tốc độ có dạng:

$$V = k.[A]^m.[B]^n \qquad (7\text{-}4)$$

[A], [B] - nồng độ mol/L của chất A và B ở thời điểm tính V.

m, n - những con số được xác định bằng thực nghiệm; tổng m + n được gọi là *bậc của phản ứng*, trong đó m là *bậc riêng đối với A* và n là *bậc riêng đối với B*. Các số mũ không nhất thiết phải có bất kỳ mối quan hệ nào với các hệ số a, b trong phương trình phản ứng.

k - hệ số tỷ lệ, gọi là hằng số tốc độ, chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất phản ứng và nhiệt độ. Đối với một phản ứng xác định và ở nhiệt độ không đổi thì k = const. Khi nồng độ các chất phản ứng đều bằng 1 mol/L, k = V và gọi là *tốc độ riêng của phản ứng*.

Phương trình (7-4) được gọi là định luật tốc độ, phương trình tốc độ hay phương trình động học hình thức của phản ứng; nó là phương trình cơ bản của động hoá học và được xác định bằng thực nghiệm.

Để tìm được các thành phần của định luật tốc độ (gồm tốc độ, bậc phản ứng và hằng số tốc độ), người ta phải thực hiện nhiều thí nghiệm ở các nồng độ ban đầu khác nhau để xác định một loạt giá trị vận tốc ban đầu. Một khi đã biết phương trình tốc độ ở nhiệt độ nào đó, ta có thể dùng nó để xác định tốc độ ở bất kỳ nồng độ chất ban đầu nào.

Chú ý:

- Đối với phản ứng đồng thể, là phản ứng giữa các chất ở trong cùng 1 pha (chẳng hạn phản ứng giữa các chất khí, giữa các chất hoà tan trong dung dịch), nồng độ các chất phản ứng được thể hiện đầy đủ trong phương trình tốc độ.
- Đối với phản ứng dị thể, là phản ứng giữa các chất khác pha (chẳng hạn phản ứng giữa chất khí và chất rắn hay giữa chất hoà tan và chất rắn), thì trong phương trình tốc độ không có mặt nồng độ chất rắn, vì nó được xem là có giá trị không đổi và được đưa vào hằng số tốc độ. Ví dụ:

$$S\,(r) + O_2\,(k) \rightarrow SO_2\,(k)$$

$$V = k'.const.[O_2] = k.[O_2]$$

- **Xác định bậc phản ứng**

a/ Bậc chung của phản ứng, hay bậc riêng đối với từng chất, thường là số nguyên dương hay 0, nhưng cũng có thể là phân số hoặc âm. Điều này được thấy ở các ví dụ sau.

– Phản ứng: $NO\,(k) + O_3\,(k) \rightarrow NO_2\,(k) + O_2\,(k)$

Phương trình tốc độ (đã được xác định qua thực nghiệm) là:

$$V = k.[NO].[O_3]$$

Vậy, phản ứng này là bậc 1 đối với NO (tốc độ phản ứng phụ thuộc nồng độ NO tăng theo bậc 1 $[NO]^1$). Nó cũng là bậc 1 đối với O_3, là $[O_3]^1$. Tổng các bậc riêng sẽ là bậc của toàn bộ phản ứng. Vậy phản ứng này là bậc 2.

– Phản ứng: $2NO_2\,(k) + F_2\,(k) \rightarrow 2NO_2F\,(k)$

Phương trình tốc độ được xác định:

$$V = k.[NO_2].[F_2]$$

Vậy, phản ứng là bậc 1 đối với NO_2, bậc 1 đối với F_2 và toàn bộ phản ứng là bậc 2.

– Phản ứng giữa 2 chất lỏng:

$$(CH_3)_3CBr\,(l) + H_2O\,(l) \rightarrow (CH_3)_3COH\,(l) + HBr\,(aq)$$

Phương trình tốc độ:

$$V = k.[(CH_3)_3CBr]$$

Phản ứng là bậc 1 đối với 2-bromo-2-methylpropan. Đáng chú ý là nồng độ nước không xuất hiện trong phương trình tốc độ. Phản ứng là bậc 0 đối với H_2O ($[H_2O]^0$). Điều này có nghĩa là tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào nồng độ H_2O (vì nó là dung môi nồng độ lớn có thể xem là không đổi). Ta cũng có thể viết phương trình tốc độ: $V = k.[(CH_3)_3CBr].[H_2O]^0$, và bậc của toàn bộ phản ứng là bậc 1.

– Phản ứng phân huỷ 1 chất khí:

$$CH_3CHO\,(k) \rightarrow CH_4\,(k) + CO\,(k)$$

Phương trình tốc độ:

$$V = k.[CH_3CHO]^{3/2}$$

Phản ứng có bậc 3/2 đối với CH_3CHO, bậc phản ứng chung cũng là bậc 3/2.

– Phản ứng phân huỷ khí ozon:

$$2\,O_3\,(k) \rightleftharpoons 3\,O_2\,(k)$$

Phương trình tốc độ:

$$V = k.[O_3]^2.[O_2]^{-1} = k.[O_3]^2/[O_2]$$

Vậy, nếu nồng độ O_2 tăng lên gấp đôi thì tốc độ phản ứng giảm xuống một nửa. Bậc của phản ứng chung là bậc 1.

b/ Để xác định bậc phản ứng, người ta tiến hành nhiều thí nghiệm. Mỗi thí nghiệm bắt đầu ở nồng độ khác nhau đối với chất khảo sát, trong khi nồng độ các chất khác được giữ nguyên. Từ mỗi thí nghiệm sẽ tìm thấy một tốc độ ban đầu. So sánh các giá trị tốc độ, ta tìm được bậc phản ứng.

Ví dụ: Để xác định bậc của phản ứng:

$$NO_2\,(k) + CO\,(k) \rightarrow NO\,(k) + CO_2\,(k)$$

màu nâu không màu không màu không màu

người ta tiến hành các thí nghiệm đo màu trong bình mẫu (đã biết thể tích) của máy quang phổ. Vì chỉ NO_2 có màu (do hấp thụ ánh sáng nhìn thấy trong một khoảng bước sóng hẹp) nên tốc độ giảm nồng độ của nó được đo màu theo thời gian. Các dữ liệu thực nghiệm thu được ghi trong bảng 7.2.

Bảng 7.2. *Các tốc độ ban đầu và nồng độ ban đầu trong 3 thí nghiệm của phản ứng giữa NO_2 và CO ở 25°C*

Thí nghiệm	Tốc độ ban đầu (mol/L.s)	$[NO_2]$ ban đầu (mol/L)	[CO] ban đầu (mol/L)
1	0,0050	0,10	0,10
2	0,0800	0,40	0,10
3	0,0050	0,10	0,20

Phương trình tốc độ cho phản ứng đang khảo sát được viết dưới dạng tổng quát là:

$$V = k.[NO_2]^m.[CO]^n$$

Để xác định m và n, ta lập tỷ số giữa các phương trình tốc độ ở các thí nghiệm, chú ý giản ước k (do ở cùng nhiệt độ, giá trị của nó không đổi) và giản ước các nồng độ giống nhau:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{k.[NO_2]_2^m.[CO]_2^n}{k.[NO_2]_1^m.[CO]_1^n} = \left(\frac{[NO_2]_2}{[NO_2]_1}\right)^m$$

$$\Rightarrow \frac{0{,}0800\ mol/L.s}{0{,}0050\ mol/L.s} = \left(\frac{0{,}40\ mol/L}{0{,}10\ mol/L}\right)^m$$

TAN TAO UNIVERSITY LIBRARY

(chú ý: những con số ghi phía dưới V và [ ] là số thứ tự của thí nghiệm).

Từ đó tìm thấy m = 2, phản ứng là bậc 2 đối với NO_2.

$$\frac{V_3}{V_1} = \frac{k.[NO_2]_3^2.[CO]_3^n}{k.[NO_2]_1^2.[CO]_1^n} = \left(\frac{[CO]_3}{[CO]_1}\right)^n$$

$$\Rightarrow \quad \frac{0{,}0050\ mol/L.s}{0{,}0050\ mol/L.s} = \left(\frac{0{,}20\ mol/L}{0{,}10\ mol/L}\right)^n$$

Từ đó tìm thấy n = 0, phản ứng là bậc 0 đối với CO.

Phương trình tốc độ của phản ứng được xác định qua thực nghiệm là:

$$V = k.[NO_2]^2.[CO]^0 = k.[NO_2]^2$$

Vậy phản ứng chung đang xét là phản ứng bậc 2.

- **Xác định hằng số tốc độ**

Khi đã biết các giá trị tốc độ tại một nhiệt độ, nồng độ chất phản ứng và bậc phản ứng, ta dễ dàng tìm được giá trị của hằng số tốc độ k. Để ví dụ, ta trở lại phản ứng giữa NO_2 và CO vừa xét ở trên, thì giá trị k có thể được tìm thấy, chẳng hạn từ thí nghiệm 3, bằng cách lập hệ thức sau:

$$k = \frac{V_3}{[NO_2]_3^2} = \frac{0{,}0050\ mol/L.s}{(0{,}10\ mol/L)^2} = 0{,}50\ L.mol^{-1}.s^{-1}$$

Dĩ nhiên ở cả 3 lần thí nghiệm (tại 25°C), k của phản ứng đang xét phải có cùng giá trị (trừ những sai số thực nghiệm cho phép tương ứng với độ chính xác của phương pháp đo được sử dụng).

Bằng cách bố trí thí nghiệm và cách tính tương tự như vậy, chúng ta có thể tìm được giá trị k cho mọi phản ứng có các bậc khác nhau.

Chú ý rằng, thứ nguyên (đơn vị) của hằng số tốc độ phụ thuộc vào bậc của phản ứng (bảng 7.3).

Bảng 7.3. *Các đơn vị của hằng số tốc độ k cho các bậc phản ứng khác nhau*

Bậc phản ứng	Đơn vị của k (thời gian t theo giây = s)
0	mol/L.s (hoặc $mol.L^{-1}.s^{-1}$)
1	1/s (hoặc s^{-1})
2	L/mol.s (hoặc $L.mol^{-1}.s^{-1}$)
3	$L^2/mol^2.s$ (hoặc $L^2.mol^{-2}.s^{-1}$)

Công thức chung cho nồng độ mol.L^{-1}: đơn vị của k = $\frac{(L/mol)^{Bậc-1}}{t}$

hoặc cho nồng độ khái quát: đơn vị của k = (đơn vị đo nồng độ)$^{1-Bậc}$ × (đơn vị đo thời gian)$^{-1}$

1.3. Ảnh hưởng của thời gian đến nồng độ chất phản ứng. Phương trình tốc độ tích phân

Các phương trình tốc độ vừa xét trên đây chưa bao gồm thời gian dưới dạng biến thiên. Chúng chỉ cho ta biết tốc độ hay nồng độ tại một thời điểm. Để trả lời các câu hỏi: sau bao lâu thì một chất phản ứng hết, hoặc nồng độ của nó bằng mấy sau một khoảng thời gian nào đó, người ta cần phải xây dựng các phương trình mô tả mối quan hệ định lượng giữa nồng độ và thời gian cho các phản ứng ở các bậc khác nhau. Những phương trình như vậy được gọi là các phương trình động học hay *phương trình tốc độ tích phân* của các phản ứng hoá học. Chúng đồng thời là công cụ giúp cho việc thẩm định và xác định các thông số động học khác (bậc phản ứng, hằng số tốc độ, chu kỳ bán huỷ...).

1/ *Phản ứng bậc không* là phản ứng mà tốc độ của nó là một hằng số, không phụ thuộc vào nồng độ của các chất phản ứng và thời gian. Các phản ứng A → sản phẩm là bậc không thì phương trình tốc độ vi phân cho chất phản ứng A như sau:

$$V = \frac{-d[A]}{dt} = k_0 \quad \Rightarrow \quad d[A] = -k_0.dt \qquad (7\text{-}5)$$

Lấy tích phân phương trình trên trong khoảng từ nồng độ ban đầu $[A]_0$ ở t = 0 đến nồng độ [A] ở thời điểm t, thu được phương trình tốc độ tích phân:

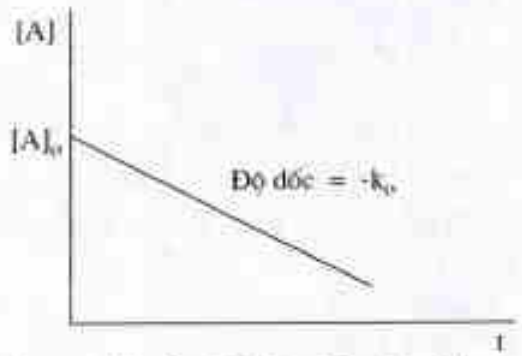
$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k_0 \int_0^t dt \quad \Rightarrow \quad [A] - [A]_0 = -k_0 t$$

$$\Rightarrow \quad [A] = [A]_0 - k_0 t \qquad (7\text{-}6)$$

Thời gian bán huỷ, hay chu kỳ bán huỷ, ký hiệu $t_{1/2}$, là thời gian cần thiết để một nửa lượng chất ban đầu biến thành sản phẩm.

Đối với phản ứng bậc không, $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k_0}$ (7-7)

Khi phương trình đường thẳng (7-6) được biểu diễn trên đồ thị nồng độ - thời gian thì hệ số góc của đường thẳng tgα = $-k_0$ (7-8)



Hình 7.2. *Đồ thị phương trình tốc độ tích phân của phản ứng bậc không*

- Ví dụ: Tốc độ phai màu của một chế phẩm giàu nhóm phosphat (được đo qua sự giảm độ hấp thụ quang A tại λ = 500nm) tuân theo tốc độ bậc không với k_0 = 0,00082 độ hấp thụ/giờ ở 60°C. Vậy, sau bao lâu màu của chế phẩm phai đi một nửa, nếu màu hiện tại của nó đo được là A_0 = 0,470 độ hấp thụ.

Giải

Xem $A_0 = [A]_0$ và vận dụng phương trình (7-7), thu được:

$$t_{1/2} = \frac{A_0}{2k_0} = \frac{0{,}470 \text{ độ hấp thụ}}{2 \times (8{,}2.10^{-4} \text{ độ hấp thụ/giờ})}$$

$$= 2{,}9.10^{3} \text{ giờ} \quad (\approx 12 \text{ ngày})$$

2/ Phản ứng bậc 1:

Các phản ứng A → sản phẩm là bậc 1 thì phương trình tốc độ vi phân có dạng:

$$V = \frac{-d[A]}{dt} = k[A] \quad \Rightarrow \quad \frac{d[A]}{[A]} = -k.dt \qquad (7\text{-}9)$$

suy ra phương trình tốc độ tích phân:

$$\ln\frac{[A]_0}{[A]} = kt \quad \text{hoặc} \quad \lg\frac{[A]_0}{[A]} = \frac{kt}{2{,}303} \qquad (7\text{-}10)$$

và các phương trình hệ quả:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad \text{hoặc} \quad \lg[A] = \lg[A]_0 - \frac{kt}{2{,}303} \qquad (7\text{-}11)$$

$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{[A]_0}{[A]} \quad \text{hoặc} \quad t = \frac{2{,}303}{k}\lg\frac{[A]_0}{[A]} \qquad (7\text{-}12)$$

Bởi định nghĩa $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ ở $t = t_{1/2}$, nên:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k}\ln\frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} = \frac{1}{k}\ln 2 = \frac{0{,}693}{k} \qquad (7\text{-}13)$$

Ở đây cần lưu ý:

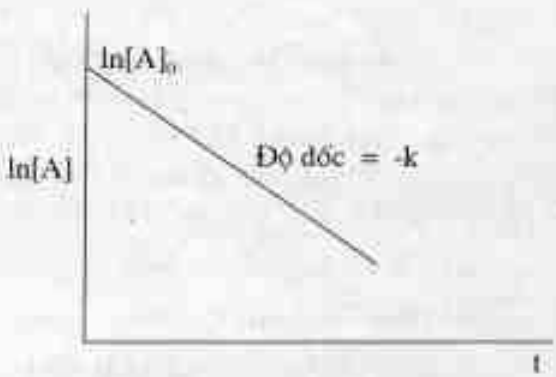
- Chu kỳ bán huỷ của chất ở phản ứng bậc 1 (tại nhiệt độ nhất định) là một hằng số không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu.
- Nếu biểu thị phương trình (7-11) theo $y = \ln[A]$ và $x = t$:

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$$

$$y = mx + b$$

ta thu được phương trình đường thẳng mà hệ số góc (độ dốc) của nó bằng $m = -k = tg\alpha$ và cắt trục y tại $b = \ln[A]_0$ ở $t = 0$ (hình 7.3).

Nếu vẽ đồ thị ln[chất phản ứng] theo thời gian mà thu được một đường thẳng đi xuống thì đó là dạng phản ứng bậc 1 đối với chất phản ứng, đồng thời tìm được hằng số tốc độ k nhờ xác định độ dốc. Còn nếu vẽ đồ thị [chất phản ứng] theo thời gian mà thu được một đường thẳng đi xuống thì đó là phản ứng bậc không đối với chất phản ứng, đồng thời tìm được k_0 qua độ dốc của đường thẳng.



Hình 7.3. *Đồ thị phương trình tốc độ tích phân bậc 1*

- Nếu chất phản ứng ở thể khí thì trong các phương trình tốc độ tích phân có thể thay thế nồng độ mol/L bằng nồng độ phần mol (N) hoặc bằng áp suất (P), vì chúng là những đại lượng tỷ lệ với nhau. Chẳng hạn phương trình (7-10) khi ấy có dạng:

$$\ln\frac{N_0}{N} = kt \quad \text{hoặc} \quad \ln\frac{P_0}{P} = kt \qquad (7\text{-}14)$$

- Phản ứng bậc 1 thường gặp là những phản ứng phân huỷ chất khí hay chất lỏng, phản ứng thuỷ phân, phản ứng phân rã phóng xạ... như một số ví dụ sau.

+ Ví dụ 1: $2N_2O_5\,(k) \rightarrow 2N_2O_4\,(k) + O_2\,(k)$

có phương trình tốc độ được xác định: $V = k.[N_2O_5]$, với $k = 0{,}0168\ s^{-1}$ ở 40°C. Tính số mol N_2O_5 còn lại sau 1 phút phản ứng, nếu ban đầu có 2,5mol N_2O_5 chứa trong bình thể tích 5L và nhiệt độ được duy trì ở 40°C.

Giải

Phương trình tốc độ và đơn vị của k cho thấy đây là phản ứng bậc 1.

Nồng độ ban đầu của N_2O_5 là: $[N_2O_5]_0 = \frac{2,5\ mol}{5\ L} = 0,500\ M$

Vận dụng phương trình (7-11):

$$\ln[N_2O_5] = \ln[N_2O_5]_0 - kt = \ln 0,500 - 0,0168\ s^{-1} \times 60\ s = -1,701$$

$$\Rightarrow \quad [N_2O_5] = 0,182\ M$$

Số mol N_2O_5 còn lại trong bình 5L sau 1 phút là:

$$5\ L \times \frac{0,182\ mol}{L} = 0,910\ mol$$

+ Ví dụ 2: Sự phân huỷ hydrogen peroxyd:

$$2H_2O_2\ (l) \quad \rightarrow \quad 2H_2O\ (l) + O_2\ (k)$$

được xác định là phản ứng bậc 1. Trong 1 thí nghiệm có xúc tác ở nhiệt độ phòng, người ta theo dõi sự phân huỷ H_2O_2 bằng cách đo thể tích O_2 giải phóng như một buret khí và nhận thấy sau 65 phút nồng độ H_2O_2 (biểu thị bằng số thể tích O_2 khí cho một thể tích H_2O_2 lỏng. Ở buret đọc đơn vị thể tích theo mL) là 9,6, còn khi mới bắt đầu đo là 57,90.

a) Tính hằng số tốc độ k.

b) Tìm thời gian bán huỷ $t_{1/2}$.

c) Sau 15 phút, nồng độ H_2O_2 là bao nhiêu.

Giải

a) Vận dụng phương trình (7-10) hoặc (7-12), thu được:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{(H_2O_2)_0}{(H_2O_2)} = \frac{2,303}{65} \lg \frac{57,90}{9,60} = 0,0277\ phút^{-1}$$

b) Vận dụng phương trình (7-13), được:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{0,0277\ phút^{-1}} = 25\ phút$$

c) Nồng độ H_2O_2 còn lại sau 15 phút:

$$0,0277 = \frac{2,303}{15} \lg \frac{57,90}{(H_2O_2)} \quad \Rightarrow \quad (H_2O_2) = 38,22$$

(ở đây cần hiểu, tại thời điểm này, 1 thể tích H_2O_2 lỏng còn có thể giải phóng 38,22 thể tích O_2 khí).

+ Ví dụ 3: Carbon 14 phân rã phóng xạ β^- (beta) theo phản ứng:

$$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}e \ (\beta^-)$$

có chu kỳ bán rã là 5730 năm. Tính tuổi của một mẫu gỗ khảo cổ có độ phóng xạ bằng 71% độ phóng xạ của mẫu gỗ hiện tại?

Giải

Đưa các dữ liệu vào phương trình (7-13) và (7-12), thu được:

$$5730 \text{ năm} = \frac{0{,}693}{k} \Rightarrow k = 1{,}21.10^{-4} \text{ năm}^{-1}$$

$$t = \frac{2{,}303}{1{,}21.10^{-4} \text{ năm}^{-1}} \lg\frac{100}{71} = 2831 \text{ năm}$$

+ Ví dụ 4: Một đơn thuốc chứa aspirin (= Asp) dạng lỏng cần được pha chế cho điều trị giảm đau, hạ sốt và chống kết tập tiểu cầu. Nó chứa 325mg (Asp)/5 mL hay 6,5g (Asp)/100 mL. Độ tan của Asp ở 25°C là 0,33g/100 mL. Như vậy dạng thuốc là hỗn dịch (tiểu phân chất tan dưới dạng các hạt treo lơ lửng và giải phóng dần Asp vào dung dịch). Biết hằng số tốc độ phân huỷ Asp trong dung dịch là bậc 1 và bằng $4{,}5.10^{-6}$ s^{-1}.

a) Tính k_0 của tốc độ phân huỷ hoạt chất (Asp) trong hỗn dịch.

b) Tính thời hạn sử dụng của hỗn dịch pha chế, nghĩa là khi vẫn còn 90% Asp chưa bị phân huỷ.

Giải

a) Phân huỷ Asp trong dung dịch là phản ứng bậc 1 nên theo phương trình (7-9), ta có:

$$\frac{-d[Asp]}{dt} = k.[Asp]$$

Vì [Asp] là không đổi và bằng độ tan của Asp chừng nào hỗn dịch còn tồn tại. Ở thời gian này tốc độ phân huỷ Asp là bậc không biểu kiến (khi hỗn dịch tan hết nó sẽ trở về bậc 1), nên:

$$\frac{-d[Asp]}{dt} = k.[Asp] = k_0$$

$$k_0 = (4{,}5.10^{-6} \text{ s}^{-1}) \times (0{,}33\text{g}/100 \text{ mL}) = 1{,}5.10^{-6} \frac{\text{g}}{100\text{mL}} \text{s}^{-1}$$

b) Thời gian thuốc vẫn còn 90% chưa bị phân huỷ được tính theo phương trình (7-6):

$$t = \frac{0{,}10\,[Asp]_0}{k_0} = \frac{(0{,}10)\,(6{,}5g/100\,mL)}{1{,}5.10^{-6}\,g/100\,mL.s^{-1}} = 4{,}3.10^5 s = 5\ ngày$$

3/ Phản ứng bậc 2

Phản ứng A + B → sản phẩm là bậc 2 thì phương trình tốc độ vi phân có dạng:

$$V = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = k[A][B] \qquad (7\text{-}15)$$

- Gọi a và b là nồng độ ban đầu của A và B, và x là nồng độ đã phản ứng đến thời điểm t, thì:

$$V = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \qquad (7\text{-}16)$$

Lấy tích phân phương trình trên, thu được phương trình tốc độ tích phân:

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)} = kt \qquad (7\text{-}17)$$

- Khi A và B có cùng nồng độ (a = b), hoặc coi phản ứng là của cùng 1 chất 2A → sản phẩm, thì:

$$V = \frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^2 \qquad (7\text{-}18)$$

Phương trình tốc độ tích phân của (7-18) là:

$$\frac{1}{a}\left(\frac{x}{a-x}\right) = kt \quad \text{hoặc} \quad \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \qquad (7\text{-}19)$$

và chu kỳ bán huỷ của phản ứng bậc 2 suy ra từ (7-19) là:

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak} \qquad (7\text{-}20)$$

Đồ thị biểu diễn phương trình (7-19) tương ứng với

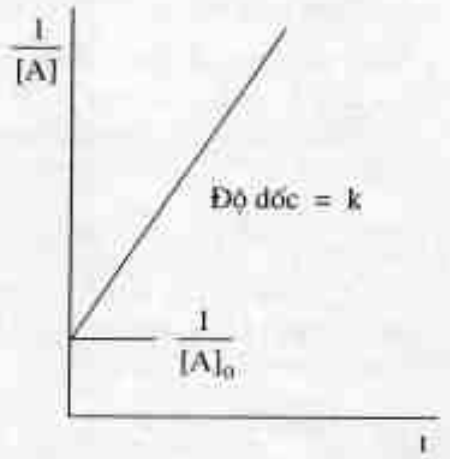
$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

$$y = mx + b$$

là một đường thẳng có độ dốc m = k = tgα. Vậy, khi vẽ đồ thị 1/[chất phản ứng] theo thời gian mà thu được một đường thẳng, thì đó là phản ứng bậc 2 (hình 7.4).

Chú ý:

+ Khác với phản ứng bậc 1, thời gian bán huỷ của phản ứng bậc 2 phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của chất phản ứng. Điều đó cho thấy, thời gian nửa phản ứng sẽ ngắn hơn khi có nhiều mol chất có mặt để va chạm và phản ứng với nhau. Một nồng độ ban đầu cao sẽ có một thời gian bán huỷ ngắn, trong khi một nồng độ ban đầu thấp sẽ có một thời gian bán huỷ dài hơn.



Hình 7.4. *Đồ thị phương trình tốc độ tích phân bậc 2*

+ Ví dụ: Phản ứng xà phòng hoá ethyl acetat ở 25°C là:

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

Nồng độ ban đầu của $CH_3COOC_2H_5$ và NaOH đều bằng 0,01500 M. Sau 20 phút nồng độ kiềm giảm mất 0,00993 M. Tính:

a) Hằng số tốc độ.

b) Thời gian bán huỷ của phản ứng.

Cho biết phương trình tốc độ $V = k.[CH_3COOC_2H_5].[NaOH]$.

Giải

Phương trình tốc độ chỉ ra đó là phản ứng bậc 2.

a) Nồng độ ban đầu của 2 chất phản ứng bằng nhau nên có thể vận dụng phương trình (7-19) để xác định:

$$k = \frac{1}{0,015 \times 20} \times \frac{0,00993}{(0,01500 - 0,00993)} = 6,53\ L.mol^{-1}.phút^{-1}$$

b) Và vận dụng phương trình (7-20) để tìm:

$$t_{1/2} = \frac{1}{0,015 \times 6,53} = 10,21\ phút$$

Lưu ý: giả sử trong phản ứng trên mà ban đầu cho [NaOH] >> $[CH_3COOC_2H_5]$, thì sau một thời gian $[CH_3COOC_2H_5]$ thay đổi đáng kể so với nồng độ ban đầu, trong khi [NaOH] thay đổi không đáng kể so với nồng độ ban đầu của nó (coi như không đổi). Khi đó phương trình tốc độ được viết: $V = k'.[CH_3COOC_2H_5]$, trong đó $k' = k.[NaOH]$ và phương trình được coi là bậc 1 giả.

4/ Phản ứng bậc 3:

- Phản ứng bậc 3 tổng quát có dạng A + B + C → sản phẩm. Gọi a, b và c là nồng độ ban đầu của A, B và C, và x là nồng độ đã phản ứng của chúng sau thời gian t, ta có phương trình tốc độ vi phân:

$$V = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x) \qquad (7\text{-}21)$$

- Trong trường hợp a = b = c hoặc phản ứng bậc 3 là của 1 chất, chẳng hạn 3A → sản phẩm, thì:

$$V = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^3 \qquad (7\text{-}22)$$

Phân ly biến số và lấy tích phân, thu được phương trình tốc độ tích phân là:

$$\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} = 2kt \qquad (7\text{-}23)$$

Từ đó suy ra chu kỳ bán huỷ:

$$t_{1/2} = \frac{3}{2a^2k} \qquad (7\text{-}24)$$

5/ Phản ứng bậc n:

Dạng phản ứng là:

$$\underbrace{A + B + C + \ldots + K}_{n \text{ (phân tử chất)}} \longrightarrow \text{sản phẩm} \qquad (7\text{-}25)$$

Để đơn giản, giả sử nồng độ ban đầu của các chất bằng nhau và bằng a, và x là nồng độ đã phản ứng của chúng, thì các phương trình tốc độ vi phân và tích phân thu được như sau:

$$\frac{dx}{dt} = k_n(a-x)^n \qquad (7\text{-}26)$$

$$\frac{1}{(n-1)}\left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right) = k_n t \qquad (7\text{-}27)$$

Từ đó suy ra chu kỳ bán huỷ:

$$t_{1/2(n)} = \frac{1}{(n-1)} \frac{2^{n-1}-1}{k_n a^{n-1}} \qquad (7\text{-}28)$$

Ở đây, k_n và $t_{1/2\,(n)}$ là hằng số tốc độ bậc n và chu kỳ bán huỷ của phản ứng bậc n, với $n \neq 1$.

I.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng

– Nhiệt độ ảnh hưởng đến tốc độ của đa số các phản ứng bằng cách gia tăng hằng số tốc độ k. Kinh nghiệm cho thấy, tốc độ phản ứng thường tăng 2-4 lần mỗi khi tăng nhiệt độ lên 10K (hay 10°C). *Con số cho biết số lần tăng của tốc độ phản ứng khi nhiệt độ tăng thêm 10 độ gọi là hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng* và ký hiệu là γ. Theo đó, một phản ứng ở cùng các điều kiện khác thì:

$$\gamma = \frac{V_{T+10}}{V_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} \qquad (7\text{-}29)$$

Nếu ở nhiệt độ T_1 vận tốc của phản ứng là V_1 thì ở nhiệt độ T_2 vận tốc V_2 của phản ứng được tính theo biểu thức kinh nghiệm của Van't Hoff:

$$V_2 = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} . V_1 \qquad (7\text{-}30)$$

Vậy, nhiệt độ làm tăng tốc độ phản ứng, mà thực chất là làm tăng hằng số tốc độ k theo một hàm mũ.

Biểu thức (7-30) chỉ gần đúng trong khoảng nhiệt độ không cao.

+ Ví dụ: Một phản ứng có γ = 2 được hoàn thành sau 2 ngày ở 0°C. Vậy cùng phản ứng đó, nếu tiến hành ở 100°C thì:

a) Tốc độ phản ứng sẽ tăng bao nhiêu lần.

b) Nó được hoàn thành trong bao nhiêu lâu.

Giải

a) Vận dụng biểu thức (7-30), ta có:

$$\frac{V_{100}}{V_0} = 2^{\frac{100-0}{10}} = 2^{10}$$

Tốc độ phản ứng tăng 2^{10} lần.

b) Vì tốc độ phản ứng tỷ lệ nghịch với thời gian hoàn thành t, nên:

$$\frac{V_{100}}{V_0} = \frac{t_0}{t_{100}} = 2^{10} \quad \Rightarrow \quad t_{100} = \frac{(2 \times 24 \times 60)\,\text{phút}}{2^{10}} \approx 3\,\text{phút}$$

Ở 100°C phản ứng hoàn thành chỉ sau khoảng 3 phút.

– *Phương trình Arrhenius:* Từ những kết quả nghiên cứu chính xác, năm 1889 nhà hoá học Thụy Điển Svante Arrhenius đã tìm ra mối quan hệ theo hàm mũ âm giữa nhiệt độ và hằng số tốc độ. Ở dạng hiện đại, phương trình Arrhenius được viết:

$$k = A.e^{-E_a/RT} \quad (7\text{-}31)$$

Ở đây, k - hằng số tốc độ.

T - nhiệt độ tuyệt đối.

R - hằng số khí.

e - cơ số logarit tự nhiên.

A - một hằng số có liên quan đến sự định hướng trong sự va chạm giữa các phân tử (ý nghĩa của nó được thảo luận ở phía sau).

E_a - *năng lượng hoạt hoá của phản ứng*, theo Arrhenius, *là năng lượng tối thiểu mà các phân tử cần phải có để phản ứng* (ý nghĩa chính xác hơn của nó, cũng như A, sẽ nối tiếp ở phần sau). Khi lấy R = 8,314 J/K.mol thì E_a có đơn vị là J/mol. Nhớ rằng, khi nhiệt độ tăng, số mũ âm sẽ nhỏ hơn, giá trị k trở lên lớn hơn, nghĩa là tốc độ tăng.

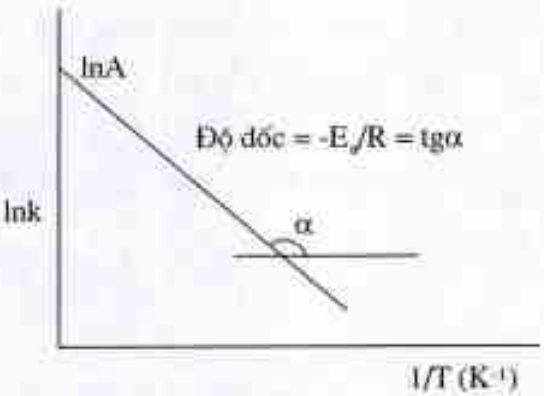
Chúng ta có tính được E_a bằng cách lấy ln hai vế phương trình Arrhenius và chuyển thành dạng phương trình một đường thẳng:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad (7\text{-}32)$$

$$y = mx + b$$

Đồ thị lnk theo 1/T cho một đường thẳng mà độ dốc của nó là $-E_a/R$ và cắt y ở lnA (hình 7.5). Bằng thực nghiệm, đo một số giá trị k ở các nhiệt độ khác nhau và lập đồ thị như hình 7.5, vì R đã biết, nên tính được $E_a = -R.tg\alpha$. Cũng có thể xác định E_a bằng cách lấy đạo hàm lnk theo T:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (7\text{-}33)$$



Hình 7.5. *Xác định E_a bằng đồ thị biểu diễn lnk theo 1/T*

Nếu xem E_a = const, tích phân phương trình trên từ T_1 đến T_2, thu được:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (7\text{-}34)$$

Thực tế rất đơn giản, chỉ cần xác định k_1, k_2 của phản ứng ở hai nhiệt độ T_1, T_2 rồi thay vào (7-34) ta sẽ tìm được giá trị E_a. Ngược lại, nếu đã biết E_a và hằng số tốc độ tại một nhiệt độ nào đó, ta có thể tính được hằng số tốc độ ở các nhiệt độ khác.

+ Ví dụ: Tính E_a của phản ứng phân huỷ:

$$2HI\ (k) \rightarrow H_2\ (k) + I_2\ (k)$$

Biết k ở 500K là $9,51.10^{-9}$ L/mol.s và ở 600K là $1,10.10^{-5}$ L/mol.s.

Giải

Áp dụng phương trình (7-34), ta có:

$$E_a = -R\left(\ln\frac{k_2}{k_1}\right)\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)^{-1}$$

$$= -(8,314\ \text{J/mol.K})\left(\ln\frac{1,10.10^{-5}\ \text{L/mol.s}}{9,51.10^{-9}\ \text{L/mol.s}}\right)\left(\frac{1}{600\ \text{K}}-\frac{1}{500\ \text{K}}\right)^{-1}$$

$$= 1,76.10^5\ \text{J/mol} = 1,76.10^2\ \text{kJ/mol}$$

1.5. Giải thích các ảnh hưởng của nồng độ và nhiệt độ đến tốc độ phản ứng

1.5.1. Thuyết va chạm hoạt động

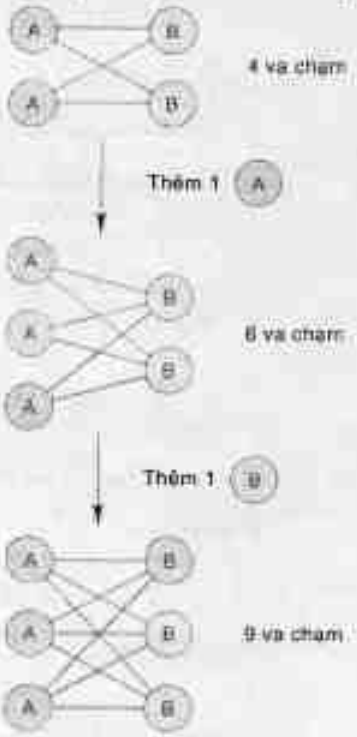
– Thuyết va chạm giải thích phương trình tốc độ:

Để phản ứng hoá học xảy ra, các phân tử chất tham gia phản ứng (nguyên tử, phân tử, ion, gốc tự do...) phải va chạm với nhau. Như vậy, *tốc độ phản ứng được quyết định bởi số va chạm giữa các phân tử chất trong 1 đơn vị thời gian*. Số va chạm nhiều hay ít lại phụ thuộc vào nồng độ chất lớn hay nhỏ. Rốt cuộc, tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với nồng độ như đã thấy trong phương trình tốc độ (7-4). Nhớ rằng trong phương trình ấy chứa tích (chứ không phải tổng) các nồng độ. Vì sao lại như vậy? Mô hình đơn giản ở hình 7-6 dễ dàng giải thích điều này.

– Không phải mọi va chạm giữa các phân tử đều dẫn đến phản ứng. Thuyết va chạm hoạt động cho rằng, chỉ những va chạm giữa các phân tử có năng lượng đủ lớn, gọi là các phân tử hoạt động, mới có thể gây ra phản ứng.

Những va chạm như vậy được gọi là va chạm có thể hiệu quả hay va chạm đủ năng lượng.

Nhiệt độ tăng có tác dụng làm tăng số va chạm đủ năng lượng, mà thực chất là làm tăng số phân tử hoạt động. Cần lưu ý: đây là nguyên nhân chính



Hình 7.6. *Tổng số va chạm giữa các tiểu phân A và B là tích (không phải tổng) các số lượng tiểu phân A và B (tương ứng với tích các nồng độ của A và B)*

làm cho tốc độ phản ứng tăng nhanh khi tăng nhiệt độ (như đã thấy ở ví dụ phía trước, nhiệt độ tăng 100°C, tốc độ tăng 2^{10} lần), chứ không phải nhiệt độ làm tăng chung tổng số va chạm bình thường (vì nếu như vậy, theo tính toán động học, tốc độ phản ứng chỉ tăng khoảng 1,5 lần, không phải 2^{10} lần, khi nhiệt độ tăng thêm 100°C, với γ vẫn bằng 2 như ví dụ đã đưa).

- Có thể tính được số phân tử hoạt động hay số va chạm đủ năng lượng theo định luật phân bố Boltzmann cho các loại hạt tương tự khí lý tưởng:

$$\frac{N^*}{N} = e^{-E_A/RT} \qquad (7\text{-}35)$$

N^* - số phân tử hoạt động.

N - tổng số phân tử.

E_A - năng lượng cần thiết để chuyển 1 mol khí A có năng lượng trung bình trở thành hoạt động và gọi là năng lượng hoạt hoá khí A.

R - hằng số khí, bằng 8,314 J/mol.K.

T - nhiệt độ tuyệt đối.

e - cơ số logarit tự nhiên.

Xét phản ứng: A (k) + B (k) → sản phẩm

Phương trình tốc độ:

$$V = k.[A].[B] \qquad (7\text{-}36)$$

Theo thuyết va chạm hoạt động thì chỉ những phân tử hoạt động mới gây ra phản ứng, do đó:

$$V = \beta.[A]^*.[B]^* \qquad (7\text{-}37)$$

β - hệ số tỷ lệ.

$[A]^*$ và $[B]^*$ - nồng độ các phân tử hoạt động A và B.

Theo (7-35) thì:

$$[A]^* = [A].e^{-E_A/RT} \text{ và } [B]^* = [B].e^{-E_B/RT} \qquad (7\text{-}38)$$

thay (7-38) vào (7-37), ta có:

$$V = \beta \underbrace{[A]^*[B]^*}_{Z^*} = \beta.e^{-\frac{E_A+E_B}{RT}} \underbrace{.[A].[B]}_{Z} = \underbrace{\beta.e^{-E_a/RT}}_{k}.[A].[B] \qquad (7\text{-}39)$$

Ở đây, E_a - năng lượng hoạt hoá của phản ứng và $E_a = E_A + E_B$. (7-40)

Z^* - số va chạm đủ năng lượng.

Z - tổng số va chạm.

Từ (7-39) ta thấy lại phương trình Arrhenius (7-31) với β = A:

$$k = \beta.e^{-E_a/RT} = A.e^{-E_a/RT}$$

đồng thời nhận ra tỷ lệ va chạm đủ năng lượng tại một nhiệt độ (ký hiệu f) chính là thừa số bên phải của phương trình Arrhenius:

$$\frac{Z^*}{Z} = e^{-E_a/RT} = f \qquad (7\text{-}41)$$

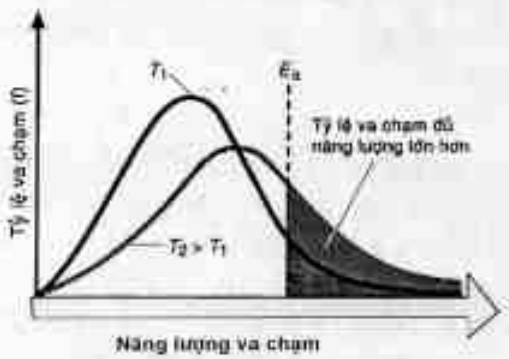
Thừa số f cho thấy, cả E_a và T đều ảnh hưởng đến tỷ lệ va chạm đủ năng lượng, tức là ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng hay chính là làm thay đổi hằng số tốc độ k. Khi T tăng sẽ khuếch đại tỷ lệ va chạm có đủ năng lượng vượt qua được hàng rào năng lượng hoạt hoá E_a, như trình bày ở hình 7.7 và bảng 7.4.

Bảng 7.4. *Ảnh hưởng của E_a và T đến tỷ lệ (f) va chạm đủ năng lượng để có thể phản ứng*

E_a (kJ/mol)	f (ở T = 298K)
50	$1,72.10^{-9}$
75	$7,13.10^{-14}$
100	$2,96.10^{-18}$

T	f (ở E_a = 50 kJ/mol)
25°C (298K)	$1,72.10^{-9}$
35°C (308K)	$3,31.10^{-9}$
45°C (318K)	$6,12.10^{-9}$

Dữ liệu ở bảng 7.4 cho thấy, với E_a = 50 kJ/mol - một hàng rào năng lượng phổ biến của nhiều phản ứng, giá trị f (cũng là của tốc độ phản ứng và hằng số tốc độ k) tăng gần gấp đôi mỗi khi nhiệt độ tăng 10 độ.



Hình 7.7. *Ảnh hưởng của nhiệt độ lên sự phân bố các năng lượng hoạt hoá (= năng lượng va chạm). Ở nhiệt độ cao hơn T_2, tỷ lệ va chạm đủ năng lượng để vượt quá E_a lớn hơn*

– *Cấu trúc phân tử ảnh hưởng đến tốc độ.* Như đã biết, số va chạm đủ năng lượng giữa các phân tử hoạt động có thể dẫn đến phản ứng chỉ chiếm tỷ lệ (f) nhỏ trong tổng số va chạm. Tuy nhiên, ngay cả tỷ lệ nhỏ này cũng chưa phản ánh đúng số lượng va chạm có hiệu quả mà thực sự gây ra phản ứng. Còn cần một yếu tố nữa để va chạm đủ năng lượng có hiệu lực phản ứng là sự định hướng đúng của các phân tử khi va chạm. Trong phương trình Arrhenius $k = A.e^{-E_a/RT}$, thừa số A hàm chứa yếu tố không gian. Người ta gọi A là thừa số tần số với A = p.Z, trong đó Z là tần số va chạm và p là *thừa số không gian*. p đặc trưng cho mỗi phản ứng, nó liên quan đến độ phức tạp

về mặt cấu trúc của các tiểu phân va chạm, có thể coi nó như là *tỷ lệ va chạm có hiệu quả của các phân tử hoạt động được định hướng đúng*.

Từ các quan hệ đã nêu, dễ dàng rút ra biểu thức chung của hằng số tốc độ, đó là sự tích hợp của các yếu tố va chạm (Z), năng lượng (f) và không gian (p):

$$k = p.f.Z \qquad (7\text{-}42)$$

Va chạm giữa các nguyên tử riêng lẻ có $p \approx 1$, vì các nguyên tử cơ bản có hình cầu, không phụ thuộc nhiều vào hướng.

Phản ứng: $NO\,(k) + NO_3\,(k) \rightarrow 2NO\,(k)$ có $p = 0{,}006$, tức là chỉ có 6 va chạm trong 1000 va chạm đủ năng lượng được định hướng không gian đúng để dẫn đến phản ứng.

Trong các phản ứng hoá sinh, các phân tử nhỏ cần định hướng đúng trên những vùng không gian cực nhỏ của các phân tử cực lớn (protein, acid nucleic... với vai trò enzym - xúc tác sinh học), p có giá trị $< 10^{-6}$, tức là có ít hơn 1 trong 1 triệu va chạm với đầy đủ năng lượng tạo được sản phẩm.

1.5.2. Thuyết trạng thái chuyển tiếp

Thuyết va chạm hoạt động đơn giản, dễ hình dung, nhưng không nói rõ năng lượng hoạt hoá được sử dụng như thế nào và phân tử hoạt động biến đổi ra sao.

Như đã biết ở chương 6 (Nhiệt động hoá học), nội năng của 1 hệ là tổng động năng và thế năng của hệ. 2 phân tử ở xa nhau đang chuyển động lại gần nhau với tốc độ rất nhanh, động năng của chúng lớn, thế năng thấp. Khi chúng trở nên sát nhau, một phần động năng chuyển sang thế năng, vì các đám mây electron của chúng đẩy nhau. Tại thời điểm va chạm, các phân tử dừng lại, động năng của chúng chuyển thành thế năng va chạm. Nếu thế năng va chạm không lớn hơn hoặc bằng năng lượng hoạt hoá E_a, chúng bật ra như những quả bóng bàn. Ngược lại, khi thế năng va chạm đủ lớn và các phân tử lại định hướng không gian đúng, chúng sẽ vượt qua lực đẩy. Hạt nhân của nguyên tử này hút electron của nguyên tử kia, các orbital xen phủ vào nhau và mật độ electron thay đổi, vài liên kết dài ra và yếu đi trong khi một số liên kết mới bắt đầu hình thành, phân tử chất phản ứng chuyển dần sang phân tử sản phẩm. Ở những điểm giao thời trong suốt quá trình chuyển hoá, tồn tại không phải chất phản ứng hay sản phẩm mà là *các tiểu phân chuyển tiếp với những liên kết không hoàn chỉnh*. Các tiểu phân đó cực kỳ không ổn định do thế năng rất lớn, chúng chỉ tồn tại trong khoảnh khắc khi hệ phản ứng đạt năng lượng cao nhất. Người ta gọi đó là những *phức chất hoạt động* hay những *trạng thái chuyển tiếp* của phản ứng, và chúng chỉ hình thành nếu các phân tử va chạm được định hướng không gian đúng và năng lượng va chạm $\geq E_a$. Như

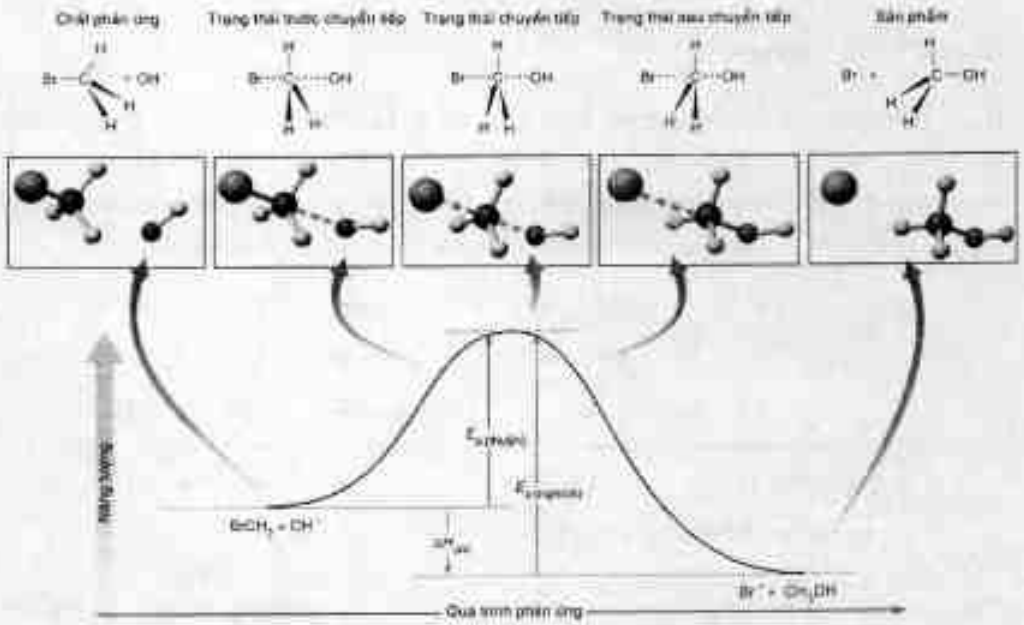
vậy, *năng lượng hoạt hoá được dùng cho việc kéo dài và làm biến dạng các liên kết để đạt tới trạng thái chuyển tiếp* (chúng ta nhận biết được trạng thái chuyển tiếp nhờ phép phân tích quang phổ, bởi vì hầu như không thể phân lập được những tiểu phân này).

Hình 7.8 minh họa đơn giản cho các ý trên thông qua phản ứng giữa methyl bromid và ion hydroxyl:

$$CH_3Br + OH^- \rightarrow CH_3OH + Br^-$$

Cần thêm 2 lưu ý cho hình 7.8, nhưng cũng là chung cho thực tế các phản ứng:

- Việc đạt tới trạng thái chuyển tiếp vẫn không đảm bảo rằng phản ứng sẽ tiến triển tạo ra sản phẩm. Nếu liên kết C–O tiếp tục ngắn lại và bền thêm, sản phẩm được hình thành. Còn nếu liên kết C–Br ngắn lại và bền hơn, trạng thái chuyển tiếp sẽ phân huỷ trở lại các chất ban đầu. Vì thế, theo mẫu hình ấy, *mọi phản ứng đều là thuận nghịch*.



Hình 7.8. *Sơ đồ năng lượng phản ứng giữa CH_3Br và OH^-. Nguyên tử Br tích điện âm nên C trong CH_3Br tích điện dương. Các tiểu phân phản ứng vừa phải chuyển động đủ nhanh (để đạt E_a), vừa phải định hướng đúng để nguyên tử $C^{(\delta+)}$ tiếp cận được $O^{(\delta-)}$ (tích điện âm) của OH^-, từ đó bắt đầu hình thành liên kết C–O. Ở trạng thái chuyển tiếp, C được bao quanh bởi 5 nguyên tử khác theo kiểu lưỡng tháp tam giác năng lượng cao mà không bao giờ có ở các hợp chất C bình thường*

- Một phản ứng thuận nghịch có 2 năng lượng hoạt hoá: E_a cho phản ứng thuận, là hiệu số năng lượng giữa trạng thái đã được hoạt hoá và chất phản ứng; còn E_a' cho phản ứng nghịch, là hiệu số năng lượng giữa trạng

thái đã được hoạt hoá và chất sản phẩm. Đối với phản ứng toả nhiệt thì $E_a < E_a'$, còn đối với phản ứng thu nhiệt thì ngược lại, $E_a > E_a'$ (phản ứng thể hiện ở hình 7.8 là phản ứng toả nhiệt). Nếu biết E_a và ΔH của một phản ứng, ta có tính được E_a' của phản ứng kia và ngược lại.

Ví dụ: phản ứng:

$$O_3(k) + O(k) \rightleftharpoons 2O_2(k)$$

có $E_a = 19$ kJ và $\Delta H_{pư} = -392$ kJ. Tính E_a' của phản ứng nghịch.

Giải

Phản ứng toả nhiều nhiệt nên mức năng lượng của sản phẩm rất thấp. Để sản phẩm đạt đến trạng thái chuyển tiếp, cần cung cấp cho sản phẩm một năng lượng bằng $\Delta H_{pư} + E_a$, nên $E_a' = -\Delta H_{pư} + E_a = -(-392) + 19 = 411$ kJ.

Sơ đồ năng lượng của phản ứng này có dạng hình giống như ở hình 7.8.

1.6. Cơ chế phản ứng

– Hầu hết các phản ứng hoá học xảy ra qua nhiều bước cơ bản là những phản ứng sơ cấp. *Tập hợp các phản ứng sơ cấp để thành phản ứng chung được gọi là cơ chế phản ứng*. Chẳng hạn, cơ chế cho phản ứng chung $2A + B \rightarrow E + F$ có thể gồm 3 bước cơ bản là 3 phản ứng sơ cấp:

(1) $A + B \longrightarrow C$

(2) $C + A \longrightarrow D$

(3) $D \longrightarrow E + F$

Phản ứng tổng: $2A + B \longrightarrow E + F$

chính là phản ứng chung

– *Các cơ chế phản ứng và phân tử số*. Người ta quy định: mỗi bước cơ bản hay mỗi phản ứng sơ cấp không tạo ra các bước hay phản ứng đơn giản hơn nữa.

Mỗi bước cơ bản được đặc trưng bởi các *phân tử số, là số các tiểu phân phản ứng trong mỗi bước*. Ví dụ xét phản ứng phân huỷ ozon ở thượng tầng khí quyển. Phản ứng chung là: $2O_3(k) \rightarrow 3O_2(k)$

Một cơ chế 2 bước cơ bản được đề nghị cho phản ứng này là:

$$(1) \quad O_3(k) \longrightarrow O_2(k) + O(k)$$
$$(2) \quad O_3(k) + O(k) \longrightarrow 2O_2(k)$$

Phản ứng tổng: $2O_3(k) \longrightarrow 3O_2(k)$

Ở bước (1) chỉ có 1 tiểu phân tham gia phản ứng nên gọi là *phản ứng 1 phân tử*. Ở bước (2) có 2 tiểu phân tham gia phản ứng, quy ước gọi là *phản ứng 2 phân tử*. *Phản ứng 3 phân tử* rất hiếm gặp bởi xác suất để 3 tiểu phân va chạm cùng lúc với năng lượng đầy đủ và định hướng không gian đúng rất bé. Phản ứng có phân tử số cao hơn 3 chưa được biết. Khác với phản ứng chung, *phương trình tốc độ của 1 phản ứng sơ cấp có thể được suy ra từ hệ số tỷ lượng của phản ứng*, và *bậc phản ứng bằng phân tử số*.

- Ví dụ: Người ta đề nghị cơ chế 2 bước là 2 phản ứng sơ cấp dưới đây cho 1 phản ứng chung:

$$(1) \quad NO_2Cl(k) \rightarrow NO_2(k) + Cl(k)$$
$$(2) \quad NO_2Cl(k) + Cl(k) \rightarrow NO_2(k) + Cl_2(k)$$

Cho biết:

a) Phương trình phản ứng chung (đã cân bằng).

b) Phân tử số của mỗi bước.

c) Phương trình tốc độ và bậc của mỗi phản ứng sơ cấp.

Giải

a) Tìm phương trình phản ứng chung đã cân bằng bằng cách lấy tổng các phản ứng sơ cấp đã cân bằng (1) + (2), được:

$$2NO_2Cl(k) \rightarrow 2NO_2(k) + Cl_2(k)$$

b) Bước (1) có 1 phân tử phản ứng, vậy đó là phản ứng 1 phân tử. Bước (2) có 2 phân tử phản ứng, vậy đó là phản ứng 2 phân tử (cũng có thể nói, phản ứng có phân tử số bằng 2).

c) Phương trình tốc độ cho các phản ứng sơ cấp được viết:

$$(1) \quad V_1 = k_1.[NO_2Cl] \text{ , phản ứng bậc 1}$$
$$(2) \quad V_2 = k_2.[NO_2Cl].[Cl] \text{ , phản ứng bậc 2}$$

- Bước giới hạn tốc độ:

Tất cả các phản ứng sơ cấp trong 1 cơ chế không có cùng tốc độ. *Bước chậm nhất* so với các bước khác được gọi là bước giới hạn tốc độ hay bước quyết định tốc độ phản ứng. Tính quan trọng của *bước chậm nhất* là ở chỗ, nó *đại diện cho tốc độ và theo đó là đại diện cho phương trình tốc độ của phản ứng chung*.

Trở lại phương trình giữa NO_2 và CO (đã nêu ở mục 1.2 (phía trên), bảng 7.2), phản ứng chung là:

$$NO_2\,(k) + CO\,(k) \rightarrow NO\,(k) + CO_2\,(k)$$

Nếu phản ứng chung là 1 phản ứng sơ cấp, phương trình tốc độ được viết:

$$V = k.[NO_2].[CO]$$

Tuy nhiên, như đã biết, phương trình tốc độ thực nghiệm lại chỉ ra:

$$V = k.[NO_2]^2$$

Vì thế, một cơ chế 2 bước được đề xuất:

(1) $NO_2\,(k) + NO_2\,(k) \rightarrow NO_3\,(k) + NO\,(k)$ [chậm, quyết định tốc độ]

(2) $NO_3\,(k) + CO\,(k) \rightarrow NO_2\,(k) + CO_2\,(k)$ [nhanh]

Phương trình tốc độ cho 2 bước cơ bản là:

(1) $V_1 = k_1.[NO_3].[NO_2] = k_1.[NO_2]^2$

(2) $V_2 = k_2.[NO_3].[CO]$

Nếu $k_1 = k$ thì bước (1) là bước quyết định tốc độ phản ứng. Thực tế đã xác nhận, đúng là $k_1 = k$ và phản ứng sơ cấp (1) chậm đến mức có thể giả thiết phản ứng chung xảy ra theo bước (1) và trong phương trình tốc độ không chứa [CO].

Ở đây cần chú ý: NO_3 là 1 sản phẩm của bước (1) và là chất phản ứng ở bước (2). NO_3 đóng vai trò *chất trung gian*, không xuất hiện trong phương trình phản ứng chung đã được cân bằng, và sự tồn tại của nó là tạm thời nhưng hoàn toàn cần thiết để phản ứng xảy ra. Khác với trạng thái chuyển tiếp (các phức chất hoạt động), chất trung gian là các phân tử với các liên kết bình thường và đôi khi chúng đủ ổn định để cô lập được [giải Nobel Hoá học năm 2006 được trao cho Roger D. Kornberg, người Mỹ, với những nghiên cứu về quá trình sao chép thông tin trong các gien và sự truyền thông tin đó để tổng hợp các protein - ở đây, sự tìm thấy chất trung gian (mediator) được xem là một phát minh quan trọng trong quá trình sao chép].

– *Thiết lập một cơ chế phản ứng*. Nghiên cứu và đề xuất cơ chế cho 1 phản ứng phải đảm bảo 3 tiêu chuẩn:

1/ Tổng cộng các phản ứng sơ cấp phải cho phản ứng chung xảy ra thực trong thực tế.

2/ Các phản ứng sơ cấp phải có khả năng xảy ra, nghĩa là chỉ gồm phản ứng 1 phân tử hoặc 2 phân tử. Phản ứng 3 phân tử được xem là rất ít hy vọng xảy ra.

3/ Cơ chế phản ứng phải phù hợp với phương trình tốc độ (hay định luật tốc độ) được xác định bằng thực nghiệm.

Có 2 loại cơ chế: bước đầu chậm và bước đầu nhanh.

a) *Cơ chế với bước đầu chậm*. Phản ứng $NO_2 + CO$ ở phần trên đã là một ví dụ cho trường hợp này. Xét thêm phản ứng chung:

$$2NO_2\,(k) + F_2\,(k) \rightarrow 2NO_2F\,(k)$$

Phương trình tốc độ thực nghiệm: $V = k.[NO_2].[F_2]$ và cơ chế hiện nay được chấp nhận là:

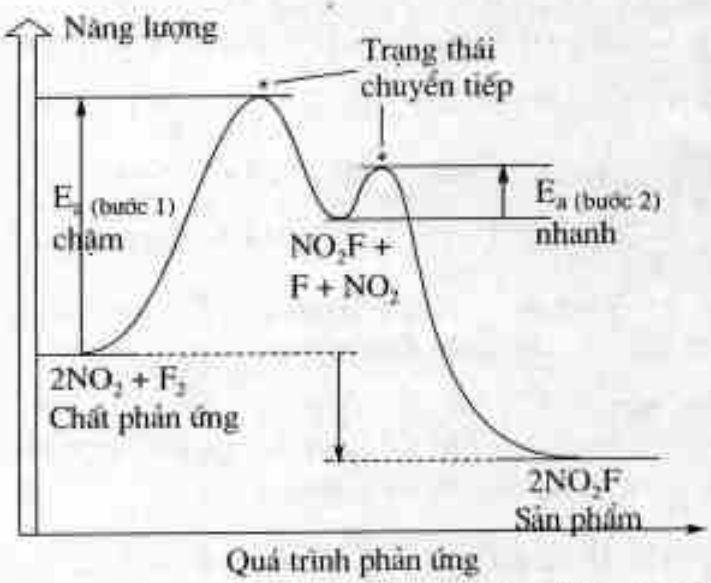
(1) $NO_2\,(k) + F_2\,(k) \rightarrow NO_2F\,(k) + F\,(k)$ [chậm,quyết định tốc độ]

(2) $NO_2\,(k) + F\,(k) \rightarrow NO_2F\,(k)$ [nhanh]

Cơ chế này phù hợp với 3 tiêu chuẩn thiết lập, vì:

+ Tổng (1) + (2) cho phương trình phản ứng chung. F là chất trung gian không xuất hiện trong phản ứng chung.
+ Cả 2 bước của cơ chế đều là các phản ứng 2 phân tử nên thoả mãn tiêu chuẩn thứ 2.
+ Phương trình tốc độ của phản ứng chậm ở bước (1) $V_1 = k_1.[NO_2].[F_2]$ phù hợp với phương trình tốc độ thực nghiệm. Theo đó, bước (1) là bước quyết định tốc độ của phản ứng chung.

Hình 7.9 cho thấy sơ đồ năng lượng của phản ứng $NO_2 - F_2$.



Hình 7.9. *Sơ đồ năng lượng cho cơ chế 2 bước của phản ứng $NO_2 - F_2$. Mỗi bước trong cơ chế có phức chất hoạt động riêng của nó (ký hiệu •). Bước (1) chậm, giới hạn tốc độ phản ứng do E_a của nó lớn hơn bước (2)*

b/ *Cơ chế với bước đầu nhanh*. Xét ví dụ phản ứng $NO - O_2$. Phương trình phản ứng chung là:

$$2NO\,(k) + O_2\,(k) \rightarrow 2NO_2\,(k)$$

Phương trình tốc độ thực nghiệm: $V = k.[NO]^2.[O_2]$, và cơ chế được đề xuất là:

(1) $NO\,(k) + O_2\,(k) \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} NO_3\,(k)$ [nhanh, thuận nghịch]

(2) $NO_3\,(k) + NO\,(k) \longrightarrow 2NO_2\,(k)$ [chậm, quyết định tốc độ]

Phương trình tốc độ của 2 phản ứng sơ cấp ở 2 bước được viết:

ở (1) $V_{1\,(thuận)} = k_1.[NO].[O_2]$ và $V_{1\,(nghịch)} = k_{-1}.[NO_3]$

ở (2) $V_2 = k_2.[NO_3].[NO]$

Chú ý: phản ứng ở bước (1) nhanh, cho nhiều sản phẩm (là chất trung gian NO_3) nhưng lại tiêu thụ chậm ở bước sau (nên gọi là phản ứng "cổ chai"), vì thế nó phải là phản ứng 2 chiều để chuyển bớt sản phẩm trở lại chất đầu.

Kiểm tra cơ chế theo 3 tiêu chuẩn thấy:

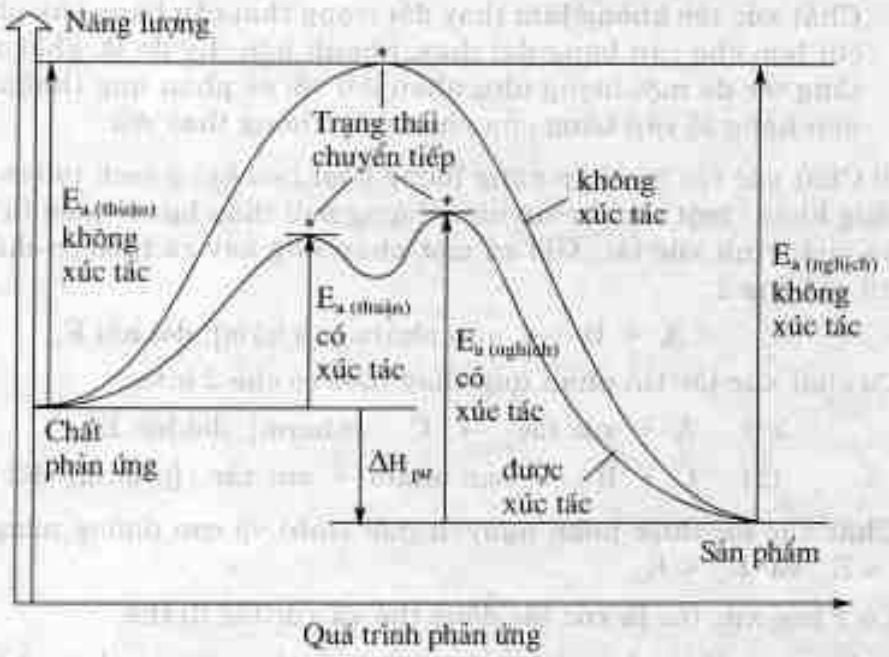
+ Tổng (1) + (2) đúng là cho phương trình phản ứng chung đã cân bằng, chất trung gian (NO_3) không xuất hiện trong phương trình chung.
+ Ở cả 2 bước là các phản ứng 2 phân tử, nên khả thi.
+ Phương trình tốc độ của phản ứng chậm $V_2 = k_2.[NO_3].[NO]$ cho thấy không phù hợp với phương trình tốc độ thực nghiệm đã cho. Tuy nhiên, vì bước (1) là thuận nghịch, ở trạng thái cân bằng $V_1 = V_{-1}$ hay $k_1.[NO].[O_2] = k_{-1}.[NO_3]$, nên $[NO_3] = \frac{k_1}{k_{-1}}[NO][O_2]$. Thế $[NO_3]$ vào phương trình tốc độ của bước (2), thu được: $V_2 = \frac{k_2.k_1}{k_{-1}}[NO]^2[O_2] = k.[NO]^2[O_2]$. Phương trình tốc độ ở bước (2) chậm đã thể hiện phương trình tốc độ thực nghiệm của phản ứng chung. Vậy, cơ chế được đề xuất là đúng.

– Phản ứng gồm nhiều bước trung gian, hoặc cùng một lúc đi theo cả 2 cơ chế, được gọi là những phản ứng phức tạp, phổ biến nhất là các phản ứng nối tiếp, song song, dây chuyền, thuận nghịch...

1.7. Chất xúc tác thúc đẩy tốc độ phản ứng

– *Chất xúc tác là chất làm tăng tốc độ phản ứng và được hoàn nguyên sau quá trình phản ứng.*

Xúc tác, hay *sự xúc tác*, là hiện tượng thúc đẩy tốc độ phản ứng dưới tác dụng của chất xúc tác. (Chất làm giảm tốc độ phản ứng đôi khi được gọi là chất xúc tác âm. Tuy nhiên, nên gọi là *chất ức chế* hơn là chất xúc tác).



Hình 7.10. *Sơ đồ năng lượng phản ứng của một quá trình được xúc tác và không được xúc tác. Chất xúc tác thúc đẩy tốc độ phản ứng bằng cách chuyển cơ chế 1 bước thành cơ chế 2 bước theo con đường năng lượng thấp hơn. Tốc độ phản ứng thuận và nghịch đều tăng một lượng như nhau, nên chất xúc tác không ảnh hưởng đến toàn bộ phản ứng chung*

Ngày nay, khoảng 90% quá trình sản xuất hoá học phải sử dụng chất xúc tác. Hàng năm, chỉ riêng tại Hoa Kỳ, hơn 2,5 triệu tấn chất xúc tác được sử dụng trong công nghiệp. Tuy nhiên, thiên nhiên mới là "Người vĩ đại" sử dụng chất xúc tác: một tế bào vi khuẩn đơn giản nhất cũng dùng đến hàng ngàn chất xúc tác sinh học gọi là enzym để tăng tốc độ các phản ứng tế bào cần thiết cho sự sống.

Mỗi chất xúc tác có 1 cách riêng biệt để thực hiện chức năng của mình, nhưng về cơ bản thì *chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng bằng cách hạ thấp năng lượng hoạt hoá*, do đó làm hằng số tốc độ lớn hơn và tốc độ phản ứng cao hơn. Điều này được thể hiện trên giản đồ ở hình 7.10.

– Hai đặc điểm quan trọng của chất xúc tác:

1/ Chất xúc tác làm tăng tốc độ cả phản ứng thuận và nghịch. Một phản ứng có chất xúc tác không cho nhiều hơn số sản phẩm nhưng nó cho ra sản phẩm nhanh hơn nhiều. Cần nhận ra các ý nghĩa:

+ Một phản ứng có $\Delta G > 0$ thì chất xúc tác cũng không thể làm cho nó xảy ra được. Bởi chất xúc tác còn nguyên vẹn sau phản ứng thì cũng không góp ích gì cho thay đổi ΔG.

+ Chất xúc tác không làm thay đổi trạng thái cân bằng của phản ứng mà chỉ làm cho cân bằng đạt được nhanh hơn. Lý do là, chất xúc tác làm tăng tốc độ một lượng như nhau đối với cả phản ứng thuận và nghịch, nên hằng số cân bằng của phản ứng không thay đổi.

2/ Chất xúc tác hạ thấp năng lượng hoạt hoá bằng cách tạo ra một cơ chế phản ứng khác - một con đường năng lượng mới thấp hơn. Người ta gọi đó là cơ chế của quá trình xúc tác. Giả sử một phản ứng xảy ra theo cơ chế 1 bước với phân tử số bằng 2:

$$A + B \rightarrow \text{sản phẩm} \quad \text{[chậm], đòi hỏi } E_a$$

Có chất xúc tác thì phản ứng chạy theo cơ chế 2 bước:

(1) $A + \text{xúc tác} \rightarrow C$ [nhanh], đòi hỏi E_{a1}

(2) $C + B \rightarrow \text{sản phẩm} + \text{xúc tác}$ [nhanh], đòi hỏi E_{a2}

Chất xúc tác được hoàn nguyên (hồi sinh) và con đường năng lượng mới có $E_{a1} < E_a$ và $E_{a2} < E_a$.

– Có 2 loại xúc tác là xúc tác đồng thể và xúc tác dị thể.

+ Xúc tác đồng thể: chất xúc tác cùng pha với các chất phản ứng. Nói cách khác, chất xúc tác cùng tồn tại dưới dạng dung dịch (theo nghĩa rộng, không chỉ là dung dịch lỏng) với hỗn hợp phản ứng.

Hầu hết chất xúc tác đồng thể là chất khí, chất lỏng, hoặc chất rắn tan được trong dung dịch.

+ Xúc tác dị thể: chất xúc tác và các chất phản ứng ở các pha khác nhau. Xúc tác dị thể thường là chất rắn tương tác với các chất phản ứng ở thể khí hoặc lỏng. Vì phản ứng xảy ra trên bề mặt chất rắn, nên chất xúc tác dị thể thường phải có vùng bề mặt rất lớn (giữa 1 - 500 m^2/g) để hấp phụ, do đó làm tăng nồng độ các chất phản ứng trên bề mặt. Ở đó, sự xúc tác lại diễn ra theo cơ chế chung như đã nói trên. Nhiều chất rắn có tính hấp phụ mạnh (như than hoạt), các kim loại thuộc nhóm VIII B như Pt, Ni, Pd, Ru, Os, Ir..., hay các hợp chất của các kim loại chuyển tiếp khác (như MnO_2)... là những xúc tác dị thể quan trọng.

– Xúc tác enzym

Có hàng ngàn phản ứng riêng rẽ xảy ra trong mỗi tế bào sống. Nhiều phản ứng là những biến đổi hoá học phức tạp, nhưng chúng vẫn diễn ra hoàn hảo dưới điều kiện nồng độ dung dịch thấp, nhiệt độ và áp suất bình thường. Tốc độ của từng phản ứng đáp trả nhịp nhàng với tốc độ của các phản ứng khác, với tín hiệu từ những tế bào khác, và cả với những biến áp từ môi trường. Thực ra, mỗi phản ứng trong sự điều hoà hoá học kỳ diệu ấy được xúc tác bởi 1 enzym đặc hiệu, đó là 1 protein mà chức năng xúc tác của nó được hoàn thiện qua quá trình tiến hoá.

Enzym có cấu trúc 3 chiều phức tạp, khối lượng mol thay đổi từ 15000 đến 1000000 g/mol. Trên bề mặt của 1 enzym có 1 điểm đặc biệt gọi là vị trí hoạt động, một "kẽ nứt" phân tử mà hình thể của nó được quyết định bởi sự sắp xếp các chuỗi aminoacid có liên quan đến chức năng xúc tác đặc hiệu. Khi các phân tử chất phản ứng (gọi là cơ chất) va chạm với vị trí hoạt động, phản ứng hoá học xảy ra ngay. Vị trí hoạt động chỉ là một phần nhỏ bé của bề mặt enzym - giống như một hố nhỏ được dào trên sườn núi, nhưng có thể chứa cả một số nhóm amino acid từ những vùng xa xôi của protein. Trong hầu hết các trường hợp, cơ chất liên kết với vị trí hoạt động thông qua các lực liên kết phân tử: các liên kết hydro, liên kết lưỡng cực và các lực yếu khác.

Enzym có các đặc tính của cả xúc tác đồng thể và dị thể. Giống xúc tác dị thể, vì so với cơ chất, hầu hết các enzym có kích thước khổng lồ và thường gắn với màng tế bào. Tại vị trí hoạt động trên bề mặt enzym, 1 phân tử chất phản ứng được cố định tạm thời (như là bị hấp phụ) để chờ "đối tác" phản ứng còn lại sẽ đập xuống gần. Giống xúc tác đồng thể, vì các nhóm amino acid của enzym tương tác với cơ chất theo sự phối hợp đa cấp có tạo thành các hợp chất trung gian.

Các enzym là những chất xúc tác có hiệu quả lạ thường.

Chỉ cần lấy 1 ví dụ về thuỷ phân ure:

$$(NH_2)_2C{=}O\ (aq) + 2H_2O\ (l) + H^+\ (aq) \rightarrow 2NH_4^+\ (aq) + HCO_3^-\ (aq)$$

Trong môi trường nước, ở nhiệt độ phòng, khi không có xúc tác, hằng số tốc độ của phản ứng là $3.10^{-10}\ s^{-1}$ (phản ứng bậc 1). Cũng trong điều kiện ấy, khi có mặt enzym urease, hằng số tốc độ là $3.10^{4}\ s^{-1}$, tăng một trăm ngàn tỷ (10^{14}) lần. Nói chung, các enzym làm tăng tốc độ phản ứng khoảng 10^{8} - 10^{20} lần, giá trị mà các xúc tác không sinh học không thể nào đạt tới.

Các enzym còn cực kỳ đặc hiệu, mỗi phản ứng chỉ được xúc tác bởi 1 enzym riêng. Urease chỉ xúc tác thuỷ phân ure, không còn enzym nào khác trong số vài ngàn enzym trong tế bào xúc tác được cho phản ứng đó. Đặc tính phi thường này có được là do cấu trúc đặc hiệu của enzym, đặc biệt là vị trí hoạt động. Tính đặc hiệu được giải thích theo mô hình "ổ khoá và chìa khoá": ổ khoá là vị trí hoạt động đặc hiệu, chìa khoá là cơ chất. Vài thập niên gần đây, mô hình ổ - chìa cứng nhắc được thay bằng mô hình "tay trong găng": tay là cơ chất và găng là vị trí hoạt động. Mô hình sau cho thấy enzym có biến đổi cấu trúc khi cơ chất đáp vào vị trí hoạt động, sự tiếp xúc gần kết tay - găng trở nên hoàn hảo hơn.

Động học của xúc tác enzym có nhiều điểm chung với xúc tác thông thường. Trong phản ứng không xúc tác, tốc độ phản ứng phụ thuộc nồng độ chất phản ứng. Trong phản ứng có xúc tác, tốc độ phản ứng lại phụ thuộc vào

nồng độ chất trung gian (chất phản ứng - xúc tác). Trong trường hợp có xúc tác enzym, cơ chất (S) và enzym (E) tạo phức hợp trung gian ES mà nồng độ của nó sẽ quyết định tốc độ tạo thành sản phẩm (P). Cơ chế chung cho tất cả các phản ứng có xúc tác enzym là theo kiểu "bước đầu nhanh" (như đã trình bày phía trên):

$$(1) \quad E + S \rightleftharpoons ES \qquad \text{[nhanh, thuận nghịch]}$$

$$(2) \quad ES \longrightarrow P + E \qquad \text{[chậm, quyết định tốc độ]}$$

Enzym sử dụng nhiều cơ chế để tác động đến liên kết giữa các nguyên tử nhằm biến đổi cơ chất thành sản phẩm (ví dụ như làm các liên kết ngắn lại để bền hơn; hoặc dài ra để yếu đi và đứt; bẻ cong liên kết trong cơ chất để tiếp xúc hoàn hảo "tay - găng" do đó phức hợp trung gian ES ổn định và hạ thấp năng lượng hoạt hoá; hoặc cho đi proton (H^+) để làm tăng tốc độ bước quyết định tốc độ phản ứng...).

2. CÂN BẰNG HOÁ HỌC

2.1. Đại cương

– Tất cả các phản ứng có thể chia tương đối thành hai loại:

+ *Phản ứng một chiều* là phản ứng tiến hành đến cùng, đến khi mà một hoặc tất cả các chất ban đầu đã tác dụng hết để tạo thành sản phẩm. Vì thế, người ta còn gọi là phản ứng hoàn toàn hoặc phản ứng không thuận nghịch. Ví dụ, phản ứng cháy của propan:

$$C_3H_8\,(k) + 5O_2\,(k) \rightarrow 3CO_2\,(k) + 4H_2O\,(k)$$

Phản ứng phân huỷ kali permanganat ở nhiệt độ cao:

$$2KMnO_4\,(r) \rightarrow K_2MnO_4\,(r) + MnO_2\,(r) + O_2\,(k)$$

Phản ứng phân huỷ hydro peroxyd ở nhiệt độ thường:

$$2H_2O_2\,(l) \rightarrow 2H_2O\,(l) + O_2\,(k)$$

+ *Phản ứng thuận nghịch* là phản ứng trong những điều kiện xác định có thể tiến hành đồng thời theo hai chiều ngược nhau, nghĩa là các chất đầu tác dụng với nhau cho ra sản phẩm, thì cũng trong điều kiện ấy các chất sản phẩm tác dụng với nhau để tạo thành chất đầu.

Ví dụ:

$$N_2O_4\,(k) \rightleftharpoons 2NO_2\,(k)$$

$$C\,(r, \text{nóng đỏ}) + H_2O \rightleftharpoons CO\,(k) + H_2\,(k)$$

$$H_2\,(k) + I_2\,(k) \rightleftharpoons 2HI\,(k)$$

Như đã biết, theo thuyết trạng thái chuyển tiếp, mọi phản ứng đều là thuận nghịch.

– Vì phản ứng hoá học rất khác nhau về tốc độ, nên chúng cũng khác nhau về mức độ. Hai khía cạnh này là khác nhau. Một phản ứng nhanh có thể tiến triển hoàn toàn hay chỉ một phần về phía sản phẩm. Chẳng hạn, với HCl 1M, hầu hết tất cả các phân tử acid điện ly thành ion. Với CH_3COOH 1M, chỉ dưới 1% số phân tử acid điện ly thành ion. Tuy nhiên, cả 2 phản ứng xảy ra rất nhanh và hoàn thành chỉ khoảng dưới 1 giây. Tương tự, một số phản ứng chậm cuối cùng cho một lượng lớn sản phẩm, trong khi những phản ứng khác cho rất ít sản phẩm. Chẳng hạn, sau vài năm ở nhiệt độ phòng, thép ở một bình đựng nước sẽ bị gỉ, nhưng nước trong bình không bị phân huỷ.

Điểm lưu ý ở đây là các nguyên tắc động học của trạng thái cân bằng áp dụng cho các khía cạnh khác nhau của một phản ứng. *Tốc độ của một phản ứng* - là nồng độ của sản phẩm tạo thành trong một đơn vị thời gian - *chủ yếu phụ thuộc vào sự khác nhau về năng lượng giữa các chất đầu và trạng thái chuyển tiếp. Mức độ của phản ứng* - là nồng độ của sản phẩm khi không còn quan sát được sự biến đổi vĩ mô nào nữa - *phụ thuộc chủ yếu vào sự khác nhau về năng lượng giữa chất đầu và sản phẩm.*

– Khi lượng các chất đầu mất đi theo phản ứng thuận bằng lượng của chúng được tạo thành từ phản ứng nghịch, ta nói phản ứng đã đạt tới *trạng thái cân bằng* (TTCB).

Các quá trình hoá học thuận nghịch (là những quá trình thực, khác với quá trình thuận nghịch nhiệt động chỉ là giả định) bao gồm: các phản ứng thuận nghịch đồng thể hay dị thể; sự điện ly của acid, base; sự thuỷ phân các muối; sự phân ly của phức chất; quá trình hoà tan; các quá trình chuyển pha... đều thiết lập những TTCB.

Nhiệm vụ cơ bản trong nghiên cứu TTCB là xác định thành phần hỗn hợp khi cân bằng và các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng.

2.2. Phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff. Hằng số cân bằng

– Từ phương trình [(6-69) - chương 6] và xét ở điều kiện P, T không đổi, ta có thể rút ra *tiêu chuẩn tự diễn biến và giới hạn của các quá trình hoá học cũng như chuyển pha là:*

$$dG \leq \sum \mu_i dn_i \qquad (7\text{-}43)$$

μ_i: thế hoá của cấu tử i.

dn_i: biến thiên số mol của cấu tử i tương ứng trong hệ.

Từ đó, có thể tính $\Delta G = \sum \mu_i n_i$ (7-44)

Chẳng hạn, đối với phản ứng chung trong hệ khí lý tưởng (cho gọn, chỉ xét gồm 4 chất):

$$aA + bB \rightarrow eE + fF \qquad (7\text{-}45)$$

thì:

$$\Delta G = G_{[SP]} - G_{[CĐ]} = (e\mu_E + f\mu_F) - (a\mu_A + b\mu_B)$$

rút ra:

$$\Delta G = \sum \mu_i[SP] - \sum \mu_i[CĐ] \qquad (7\text{-}46)$$

và ở điều kiện chuẩn:

$$\Delta G^o = \sum \mu_i^o[SP] - \sum \mu_i^o[CĐ] \qquad (7\text{-}47)$$

Vậy ở điều kiện đẳng nhiệt đẳng áp:

Nếu $\sum \mu_i[CĐ] > \sum \mu_i[SP] \Rightarrow \Delta G < 0$, phản ứng tự phát (từ trái sang phải).

Nếu $\sum \mu_i[CĐ] = \sum \mu_i[SP] \Rightarrow \Delta G = 0$, phản ứng ở TTCB.

- Thay $\mu_i = \mu_i^o + RT\ln P_i$ [phương trình (6-64) vào (7-46)], thu được:

$$\Delta G = \left[e\left(\mu_E^o + RT\ln P_E\right) + f\left(\mu_F^o + RT\ln P_F\right)\right] - \left[a\left(\mu_A^o + RT\ln P_A\right) + b\left(\mu_B^o + RT\ln P_B\right)\right]$$

$$= \underbrace{\left(e\,\mu_E^o + f\,\mu_F^o\right)}_{G_{SP}^o} - \underbrace{\left(a\,\mu_A^o + b\,\mu_B^o\right)}_{G_{CĐ}^o} + RT\ln\left(\frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b}\right)$$

$$\Delta G = \Delta G^o + RT\ln\left(\frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b}\right)_{bđ} = \Delta G^o + RT\ln Q_p \qquad (7\text{-}48)$$

Ở đây P_A, P_B, P_E, P_F là *áp suất riêng phần ban đầu (= bđ)* của khí A, B, E, F trong hệ phản ứng ở nhiệt độ T; a, b, e, f là hệ số hợp thức (hệ số tỷ lượng) của các chất A, B, E, F trong phản ứng; $Q_p = \left(\frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b}\right)_{bđ}$ gọi là *biểu thức tác dụng khối lượng* (tính theo áp suất riêng phần) hay *thương số của phản ứng* (tỷ số giữa sản phẩm chất đầu) lúc ban đầu.

- Giá trị bằng số của Q_p thay đổi suốt trong quá trình phản ứng. Khi hệ đạt tới TTCB (ở nhiệt độ T), thành phần các chất không biến đổi nữa, $Q_p = \text{const} = K_p$, vậy:

$$K_p = \left(\frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b}\right)_{cb} \quad (7\text{-}49)$$

K_p là hằng số cân bằng tính theo áp suất riêng phần của các chất trong phản ứng (7-45) dạng thuận nghịch ở TTCB, lúc này tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch:

$$aA + bB \rightleftharpoons eE + fF \quad (7\text{-}50)$$

Ở TTCB, $\Delta G = 0$, phương trình (7-48) trở thành:

$$0 = \Delta G^\circ + RT\ln\left(\frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b}\right)_{cb} \Rightarrow \Delta G^\circ = -RT\ln K_p \quad (7\text{-}51)$$

Thay (7-51) vào (7-48) và sắp xếp lại, ta có:

$$\Delta G = RT(\ln Q_p - \ln K_p) = RT\ln\left(\frac{Q_p}{K_p}\right) \quad (7\text{-}52)$$

Chú ý: áp suất riêng phần của các chất trong biểu thức Q_p, K_p đều dùng đơn vị atm.

Các phương trình (7-48); (7-49); (7-51) và (7-52) là những dạng của *phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff*.

– Mối liên hệ giữa K_p và các hằng số cân bằng K_C, K_n, K_N

+ Áp suất riêng phần của khí lý tưởng liên hệ với nồng độ qua phương trình:

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = C_i RT$$

n_i: Số mol chất i

$R = 0{,}0821$ atm.L.mol^{-1}.K^{-1}

T: Nhiệt độ Kelvin

V: Thể tích của hệ phản ứng (L)

C_i: Nồng độ cấu tử i trong hệ (mol/L)

Thay công thức của P_i tính ở TTCB vào (7-49), thu được:

$$K_p = \left(\frac{C_E^e C_F^f}{C_A^a C_B^b}\right)(RT)^{\Delta n}$$

$$= K_C (RT)^{\Delta n} \quad (7\text{-}53)$$

Ở đây, K_C là hằng số cân bằng của phản ứng được biểu diễn qua nồng độ mol/L.

$$K_C = \left(\frac{C_E^e C_F^f}{C_A^a C_B^b}\right)_{cb} = \left(\frac{[E]^e [F]^f}{[A]^a [B]^b}\right)_{cb} \quad (7\text{-}54a)$$

C_A, C_B, C_E, C_F là nồng độ các chất ở trạng thái cân bằng (mol/L).

$$\Delta n = (e + f) - (a + b) \quad (7\text{-}54b)$$

đó là hiệu số giữa tổng các hệ số tỷ lượng các chất khí tạo thành và tổng hệ số tỷ lượng các chất khí ban đầu trong phản ứng đã cho.

Chú ý rằng. K_p chỉ phụ thuộc nhiệt độ (vì μ_i phụ thuộc nhiệt độ); và theo (7-53) thì K_c cũng chỉ phụ thuộc nhiệt độ. *Biểu thức (7-54a) là Định luật tác dụng khối lượng do C. Gulberg và P. Waage* hai nhà hoá học Na Uy thiết lập năm 1867 khi nghiên cứu tốc độ của phản ứng thuận nghịch.

+ Nếu thay $P_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1} n_i} P_{tổng}$ [phương trình (1-21), chương 1] vào (7-49) thì:

$$K_p = K_n \left(\frac{P_{tổng}}{\sum n_i}\right)^{\Delta n}_{cb} \quad (7\text{-}55)$$

$$\text{với} \quad K_n = \left(\frac{n_E^e \cdot n_F^f}{n_A^a \cdot n_B^b}\right)_{cb} \quad (7\text{-}56)$$

n_i - số mol khí i ở TTCB.

$\sum n_i$ - tổng số mol khí có mặt trong hệ phản ứng khi cân bằng (kể cả khí "trơ" không tham gia vào phản ứng).

$P_{tổng}$ - áp suất tổng cộng của hệ lúc cân bằng.

P_i - áp suất của khí i lúc cân bằng.

$P_{tổng}$ và P_i dùng đơn vị atm.

Theo (7-55), K_n ngoài sự phụ thuộc nhiệt độ tương tự như K_p, còn phụ thuộc vào áp suất tổng và tổng số mol khí của hệ khi cân bằng.

+ Nếu thay $P_i = N_i P_{tổng}$ [phương trình (1-22), chương 1] vào (7-49) ta có:

$$K_p = \left(\frac{N_E^e \cdot N_F^f}{N_A^a \cdot N_B^b}\right)_{cb} \cdot P_{tổng}^{\Delta n} = K_N \left(P_{tổng}\right)^{\Delta n}_{cb} \quad (7\text{-}57)$$

$$\text{với} \quad K_N = \left(\frac{N_E^e \cdot N_F^f}{N_A^a \cdot N_B^b}\right)_{cb} \quad (7\text{-}58)$$

N_i - nồng độ phần mol của khí i trong hệ phản ứng lúc cân bằng, với $N_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1} n_i}$ [theo (1-21), chương 1].

Theo (7-57), K_N phụ thuộc nhiệt độ và $P_{tổng}$ của hệ khi cân bằng, nên nếu $P_{tổng}$ (ở TTCB) = 1 atm, thì $K_P = K_N$.

Các hằng số cân bằng liên quan với nhau như sau:

$$K_P = K_C.(RT)^{\Delta n} = K_N.\left(\frac{P_{tổng}}{\sum n_i}\right)^{\Delta n}_{cb} = K_N.\left(P_{tổng}\right)^{\Delta n}_{cb} \qquad (7\text{-}59)$$

Khi $\Delta n = 0$, nghĩa là số mol khí ở 2 vế của phương trình phản ứng bằng nhau, thì:

$$K_P = K_C = K_n = K_N \qquad (7\text{-}60)$$

2.3. Hằng số cân bằng K và biểu thức tác dụng khối lượng Q

- Thương số [sản phẩm]/[chất đầu] biểu thị thành phần của hệ phản ứng ở thời điểm xét gọi là *biểu thức tác dụng khối lượng* (= BTTDKL) và ký hiệu là Q. Khi lượng chất được biểu diễn qua một đại lượng cụ thể (P_i, C_i, n_i, N_i) thì Q được viết tương ứng. Chẳng hạn viết Q tính theo áp suất riêng phần và tính theo nồng độ mol/L cho phản ứng (7-45):

$$Q_P = \left(\frac{P_E^e.P_F^f}{P_A^a.P_B^b}\right)_{bđ} \quad \text{và} \quad Q_C = \left(\frac{[E]^e.[F]^f}{[A]^a.[B]^b}\right)_{bđ} \qquad (7\text{-}61)$$

Như đã biết, ở trạng thái cân bằng thì Q = K, biểu thức Q lúc này gọi là biểu thức của hằng số cân bằng (= BTHSCB) và được viết cho K_P, K_C như ở (7-49), (7-54a).

Vậy, K là giá trị đặc biệt của Q khi các số hạng của sản phẩm và chất đầu đạt được giá trị của chúng ở TTCB.

(Từ đây, ta chỉ đề cập đến Q_P, K_P và Q_C, K_C là 2 cặp đại lượng thường được sử dụng).

Hằng số cân bằng K chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và bản chất của các chất tham gia phản ứng chứ không phụ thuộc vào lượng chất ban đầu của chúng. Điều quan trọng nhất là K tương đương với một tỷ số nhất định giữa các số hạng biểu thị lượng chất sản phẩm và chất đầu ở TTCB tại một nhiệt độ. Theo đó, K cho biết mức độ hoàn thành của một phản ứng. K nhỏ, phản ứng tiến triển ít về phía sản phẩm khi đạt TTCB. K rất lớn, phản ứng đạt tới TTCB với hầu hết chất đầu biến thành sản phẩm. K trung gian giữa hai mức trên thì ở TTCB vẫn còn có một lượng đáng kể cả chất đầu và sản phẩm. Nhớ

rằng, ở TTCB, phản ứng thuận nghịch vẫn diễn ra (ở mức độ vi mô phân tử) nhưng tốc độ của chúng bằng nhau (ở mức độ vĩ mô, người ta không còn xác định được sự thay đổi nào về các thông số trạng thái T, P, n_i...). Đó là trạng thái cân bằng động.

2.4. Chiều hướng và giới hạn của phản ứng

Làm sao để biết một hỗn hợp bất kỳ của các chất phản ứng và sản phẩm tại một nhiệt độ sẽ tiến triển theo hướng nào (theo chiều thuận hay chiều nghịch?) để đạt tới TTCB? Có 2 cách để dự đoán: so sánh các giá trị Q và K hoặc xét dấu của ΔG.

- *So sánh các giá trị Q và K.* Ngược với giá trị K là hằng số ở mỗi nhiệt độ, giá trị Q biến thiên, có thể nhỏ hơn hay lớn hơn K và khi hệ đạt tới TTCB thì bằng K. Có thể xảy ra 3 trường hợp khi so sánh Q và K.

1/ $Q < K$ thì mẫu số (chứa các số hạng chất đầu) lớn hơn so với tử số (chứa các số hạng sản phẩm). Để Q tương đương với K thì mẫu số phải giảm và tử số phải tăng. Nói cách khác, phản ứng tiến triển về bên phải (chiều thuận) tạo thành sản phẩm nhiều hơn cho tới khi đạt TTCB, ở đó $Q = K$. Ở trường hợp này chiều phản ứng là: chất đầu → sản phẩm.

2/ $Q > K$ thì tử số (sản phẩm) sẽ giảm và mẫu số (chất đầu) sẽ tăng cho đến khi đạt TTCB. Vậy phản ứng sẽ tiến triển sang trái (chiều nghịch) về phía tạo ra chất đầu. Ở đây chiều phản ứng là: chất đầu ← sản phẩm.

3/ $Q = K$. Tình huống này xảy ra khi nồng độ (hay áp suất) của chất đầu và sản phẩm có các giá trị ở TTCB. Vì vậy, không có biến đổi thực nào xảy ra. Ở đây phản ứng được viết: chất đầu $\rightleftharpoons$ sản phẩm.

- Ví dụ: Cho phản ứng:

$$N_2O_4\,(k) \rightleftharpoons 2NO_2\,(k)\ ,\ \text{có}\ K_C = 0{,}21$$

ở 60°C, tại một thời điểm trong quá trình phản ứng. Kết quả phân tích cho biết: $[N_2O_4] = 0{,}12M$ và $[NO_2] = 0{,}55M$.

Vậy phản ứng sẽ tiến triển theo hướng nào về TTCB?

Giải

Viết BTTDKL Q_C và tính:

$$Q_C = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{0{,}55^2}{0{,}12} = 2{,}5$$

Vì $Q_C > K_C$, phản ứng chưa đạt TTCB và sẽ tiến triển về phía trái cho đến khi $Q_C = K_C$.

– *Xét giá trị ΔG.* Trở lại phương trình đẳng nhiệt Van't Hoff (7-52) và viết Q, K dưới dạng khái quát:

$$\Delta G = RT(\ln Q - \ln K) = RT\ln(Q/K) \qquad (7\text{-}62)$$

Theo đây, ta có thể dự đoán chiều hướng của phản ứng:

+ Nếu $Q/K < 1 \rightarrow \ln(Q/K) < 0$: phản ứng theo chiều thuận (vì $\Delta G < 0$).

+ Nếu $Q/K > 1 \rightarrow \ln(Q/K) > 0$: phản ứng theo chiều nghịch (vì $\Delta G > 0$).

+ Nếu $Q/K = 1 \rightarrow \ln(Q/K) = 0$: phản ứng ở TTCB (vì $\Delta G = 0$).

Mối quan hệ theo phương trình (7-62) có nghĩa gì? Q đại diện cho nồng độ (hay áp suất) của các thành phần của hệ tại bất kỳ thời điểm nào trong quá trình phản ứng, trong khi đó K đại diện cho các giá trị này khi phản ứng đạt tới TTCB. Phương trình (7-62) chỉ ra biến thiên năng lượng tự do Gibbs của hệ ở một trạng thái khởi đầu Q nào đó và năng lượng tự do Gibbs của hệ ở trạng thái kết thúc K. Đối với hệ ở TTCB, Q trở nên bằng K, vì thế $\Delta G = 0$. Nói cách khác, ở TTCB không xảy ra sự biến đổi năng lượng, hệ đã giải phóng tất cả năng lượng tự do Gibbs của nó trong quá trình đạt đến thể cân bằng.

Độ lớn của ΔG phụ thuộc vào sự khác nhau về độ lớn của Q và K. Bằng cách chọn các giá trị ở trạng thái chuẩn cho Q, ta thu được biến thiên năng lượng Gibbs chuẩn (ΔG^0), là tổng năng lượng Gibbs giải phóng ra khi đi từ điểm bắt đầu của trạng thái chuẩn đến điểm kết thúc tại trạng thái cân bằng. Khi mọi nồng độ là 1M (hay mọi áp suất là 1atm), Q bằng 1, nên:

$$\Delta G^0 = RT\ln 1 - RT\ln K$$

hoặc

$$\Delta G^0 = -RT\ln K \qquad (7\text{-}63)$$

(Tương tự như phương trình (7-51) đã được rút ra cho K_p phía trên)

Mối quan hệ rất quan trọng này cho phép chúng ta tính biến thiên năng lượng Gibbs chuẩn (ΔG^0) của một phản ứng từ hằng số cân bằng K và ngược lại.

Vì ΔG^0 có quan hệ logarit với K, nên mỗi sự thay đổi nhỏ về giá trị ΔG^0 cũng ảnh hưởng lớn đến giá trị của K. Bảng 7.5 cho biết các giá trị của K tương ứng với khoảng biến thiên các giá trị ΔG^0.

Lưu ý rằng, ΔG^0 càng dương, hằng số cân bằng K càng nhỏ, nghĩa là phản ứng đạt đến trạng thái cân bằng với ít sản phẩm hơn và nhiều chất ban đầu hơn. Khi ΔG^0 càng âm, phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng với nhiều sản phẩm hơn và ít chất ban đầu hơn. Ví dụ, $\Delta G^0 = +10$ kJ, K = 0,02, điều đó có nghĩa là số hạng sản phẩm nhỏ hơn 50 lần số hạng chất ban đầu. Ngược lại, nếu $\Delta G^0 = -10$ kJ, số hạng sản phẩm lớn hơn 50 lần số hạng chất ban đầu.

Bảng 7.5. *Tương quan giữa ΔG^0 và K ở 298°K*

ΔG^0 (kJ)	K	Ý nghĩa
200	1×10^{-35}	Cơ bản không có phản ứng thuận; phản ứng nghịch coi là hoàn toàn
100	3×10^{-18}	
50	2×10^{-9}	
10	2×10^{-2}	
1	7×10^{-1}	
0	1	Phản ứng thuận và nghịch có tốc độ bằng nhau
-1	1,5	
-10	50	
-50	5×10^{8}	
-100	5×10^{17}	
-200	1×10^{35}	Phản ứng thuận coi là hoàn toàn; cơ bản không có phản ứng nghịch

Tất nhiên, hầu hết các phản ứng không bắt đầu với tất cả các thành phần trong điều kiện chuẩn của nó. Bằng cách thay mối quan hệ giữa ΔG^0 và K [phương trình (7-63)] vào biểu thức ΔG [phương trình (7-62)], chúng ta thu được biểu thức có thể áp dụng cho bất cứ nồng độ khởi đầu nào:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln Q \qquad (7\text{-}64)$$

– Bài toán áp dụng phương trình (7-63) và (7-64). Trở lại ví dụ đã biết về sự oxy hoá SO_2 trong sản xuất acid sulfuric (chương 6):

$$2SO_2\,(k) + O_2\,(k) \rightleftharpoons 2SO_3\,(k)$$

Ở 298°K, tốc độ phản ứng quá chậm, vì thế người ta tiến hành ở nhiệt độ cao hơn. Hãy:

a) Tính K_p ở 298°K và ở 973°K?

Cho biết $\Delta G^0_{298} = -141,6$ kJ/mol và $\Delta G^0_{973} = -12,12$ kJ/mol.

b) Trong bình kín: $P_{SO_2} = 0,50$ atm; $P_{O_2} = 0,010$ atm; $P_{SO_3} = 0,10$ atm giữ ở 25°C và 700°C. Ở cả hai nhiệt độ này, nếu phản ứng xảy ra thì tiến đến trạng thái cân bằng theo chiều nào?

c) Tính ΔG của hệ ở câu b tại mỗi nhiệt độ?

Giải:

a) Tính K_p ở 2 nhiệt độ: áp dụng phương trình (7-63)

+ Ở 298°K, số mũ là:

$$-\Delta G^0/RT = -\left(\frac{-141{,}6\ kJ/mol \times 1000\ J/1\ kJ}{8{,}31\ J/mol.^0K \times 298\ ^0K}\right) = 57{,}2$$

Vậy, $K_P = e^{57,2} = 7.10^{24}$

+ Ở 973°K, số mũ là:

$$-\Delta G^0/RT = -\left(\frac{-12{,}12\ kJ/mol \times 1000\ J/1\ kJ}{8{,}31\ J/mol.^0K \times 973\ ^0K}\right) = 1{,}5$$

Vậy, $K_P = e^{1,5} = 4{,}5$

b) Tính giá trị của Q_P:

+ $Q_P = \frac{P^2_{SO_3}}{P^2_{SO_2} \times P_{O_2}} = \frac{0{,}10^2}{0{,}50^2 \times 0{,}010} = 4{,}0$

+ Vì $Q_P < K_P$ ở cả hai nhiệt độ nên có nhiều SO_3 tạo thành hơn, cho đến khi Q_P tương đương với K_P. Tuy nhiên, ở 298°K, phản ứng hầu như chuyển về bên phải (chiều thuận) trước khi đạt trạng thái cân bằng; trong khi ở 973°K, phản ứng chỉ dịch chuyển một chút sang chiều thuận.

c) Tính ΔG ở trạng thái không chuẩn:

+ Ở 298°K là:

$\Delta G_{298} = \Delta G^0_{298} + RT\ln Q_P$

$= -141{,}6\ kJ/mol + (8{,}31\ J/mol.^0K \times 1kJ/1000J \times 298^0K \times \ln 4{,}0)$

$= -138{,}2\ kJ/mol$

+ Ở 973°K là:

$\Delta G_{973} = \Delta G^0_{973} + RT\ln Q_P$

$= -12{,}12\ kJ/mol + (8{,}31\ J/mol.^0K \times 1kJ/1000J \times 973^0K \times \ln 4{,}0)$

$= -0{,}91\ kJ/mol$

Thảo luận kết quả: đối với các áp suất khí ban đầu ở 973°K, quá trình chỉ vừa đủ xảy ra tự phát ($\Delta G = -0{,}91$ kJ/mol). Tuy vậy, người ta vẫn tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao cùng với một chất xúc tác để tăng mạnh tốc độ phản ứng trong thực tế sản xuất (mặc dù sản lượng cao hơn ở nhiệt độ thấp, nhưng tốc độ phản ứng lại quá chậm).

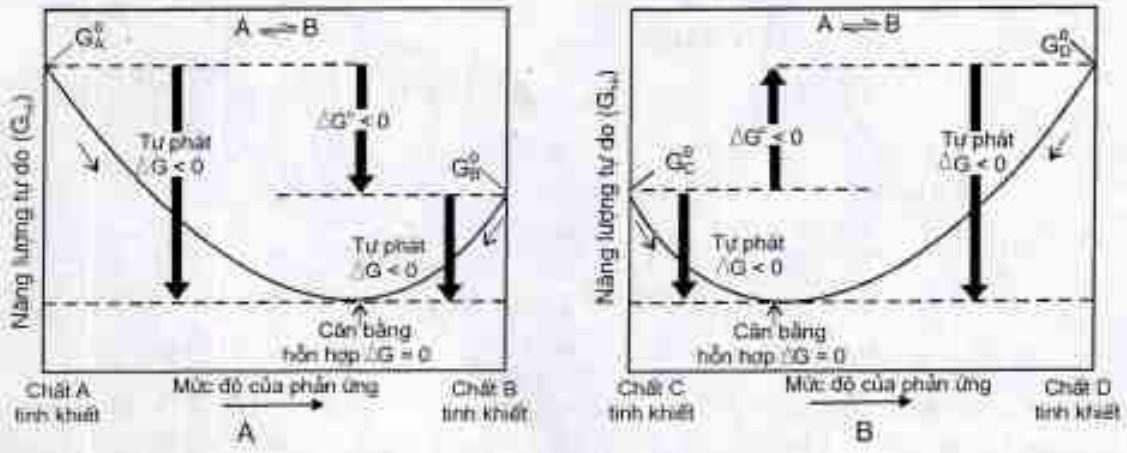
– Thuật ngữ tự phát và không tự phát đối với các phản ứng thuận nghịch

Xét phản ứng hai chiều tổng quát $A \rightleftharpoons B$, có hằng số cân bằng $K = [B]/[A] > 1$, như vậy phản ứng dịch chuyển mạnh sang phải (chiều thuận, hình 7.11A). Từ chất A tinh khiết đến trạng thái cân bằng, phản ứng là tự

phát ($\Delta G < 0$). Từ đó trở đi, phản ứng là không tự phát ($\Delta G > 0$). Giả thử chúng ta bắt đầu với chất B tinh khiết thì phản ứng cũng sẽ đạt tới cân bằng. Ở cả hai trường hợp, năng lượng tự do Gibbs giảm khi phản ứng tiến triển đến giá trị cực tiểu ở trạng thái cân bằng.

Nếu chúng ta bắt đầu với chất A tinh khiết, bình phản ứng chứa hầu hết chất B khi phản ứng kết thúc, ta nói rằng phản ứng theo chiều từ A → B là tự phát. Tương tự, nếu bắt đầu với chất B tinh khiết, phản ứng cũng kết thúc khi hầu hết chất B có mặt. Mặc dù chỉ một lượng rất nhỏ chất A tạo thành để thoả mãn trạng thái cân bằng, ta nói rằng phản ứng nghịch từ B → A là không tự phát vì nó tiến triển rất ít về hướng này. Đối với phản ứng tổng A ⇌ B (bắt đầu với tất cả các thành phần ở trạng thái chuẩn), $G^0_B < G^0_A$, nên $\Delta G^0 < 0$, tương ứng với $K > 1$ và vì vậy phản ứng tự diễn biến theo chiều sang phải.

Bây giờ ta lại xét phản ứng C ⇌ D, khi $K = [D]/[C] < 1$ (hình 7.11B). Nếu bắt đầu với chất C tinh khiết, hệ giải phóng năng lượng tự do Gibbs một cách tự phát đến khi đạt trạng thái cân bằng. Tuy nhiên, tại thời điểm này, phản ứng nghịch (D → C) tiến triển nhiều hơn về phía ngược và là tự phát, trong khi phản ứng thuận (C → D) không tiến triển nhiều và là không tự phát. Vì vậy, *thuật ngữ phản ứng tự phát để cập đến một phản ứng trội hơn (chiếm ưu thế hơn) về phía tạo ra sản phẩm, chứ không nhất thiết phải là một phản ứng hoàn toàn.*



Hình 7.11. *Tương quan giữa năng lượng tự do Gibbs và mức độ của phản ứng. Năng lượng tự do Gibbs của hệ và mức độ phản ứng được minh hoạ cho hai phản ứng tổng quát có giá trị của hằng số K rất khác nhau. Ở A là phản ứng* $A \rightleftharpoons B$, $G^0_A > G^0_B$, *vậy* $K > 1$ *và* $\Delta G^0 < 0$. *Ở B là phản ứng* $C \rightleftharpoons D$, $G^0_C < G^0_D$, *vậy* $K < 1$ *và* $\Delta G^0 > 0$. *Tuy thế, ở cả hai trường hợp, phản ứng là tự phát* ($\Delta G < 0$) *mặc dù ở các mức độ khác nhau khi chuyển từ trạng thái chuẩn của chất đầu hoặc sản phẩm về hỗn hợp ở trạng thái cân bằng* ($\Delta G = 0$)

2.5. Các dạng của biểu thức tác dụng khối lượng và hằng số cân bằng

1/ Như đã biết, cân bằng thế hoá μ_i của các cấu tử trong hệ phản ứng dẫn đến cân bằng hoá học. Vì thế, không giống như định luật tốc độ (phương trình tốc độ) phải được xác định bằng thực nghiệm, BTTDKL chỉ dựa trên phương trình đã cân bằng. Biểu thức này là tỷ lệ các số hạng nhân với nhau, mỗi số hạng được luỹ thừa với hệ số hợp thức (hệ số tỷ lượng) trong phương trình phản ứng (các phương trình lý thuyết và các ví dụ cụ thể phía trên đã minh hoạ điều này).

2/ Một giá trị K đặc trưng chỉ có nghĩa khi nó liên quan đến một phương trình cụ thể đã cân bằng. Nếu các hệ số của phương trình đã cân bằng được nhân với một thừa số chung thì thừa số đó trở thành số mũ cho BTTDKL và cho hằng số cân bằng đi kèm với nó. Chẳng hạn, trở lại phản ứng (7-50), nếu nhân với thừa số n, ta có:

$$n[\,aA + bB \rightleftharpoons eE + fF\,]\ ,\ \text{BTTDKL sẽ là:}$$

$$Q' = \left(\frac{[E]^e\,[F]^f}{[A]^a\,[B]^b}\right)^n \ ,\ \text{và } K' = (K)^n \qquad (7\text{-}65)$$

Ví dụ:

(a) $N_2(k) + 3H_2(k) \rightleftharpoons 2NH_3(k) \quad K_C = 2{,}4.10^{-3}$ ở 1000°C

viết: $Q_C = \left(\dfrac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}\right)_{bđ}$ và $K_C = \left(\dfrac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}\right)_{cb} = 2{,}4.10^{-3}$

Nếu:

$(a) \times \dfrac{1}{3} \quad \dfrac{1}{3}N_2(k) + H_2(k) \rightleftharpoons \dfrac{2}{3}NH_3(k)$, thì

$$Q'_C = \left(\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}\right)^{1/3}_{bđ} = \left(\frac{[NH_3]^{2/3}}{[N_2]^{1/3}[H_2]}\right)_{bđ}$$

và $$K'_C = (K_C)^{1/3} = \left(\frac{[NH_3]^{2/3}}{[N_2]^{1/3}[H_2]}\right)_{cb} = (2{,}4.10^{-3})^{1/3} = 0{,}13$$

Nếu tiếp tục, ta có thể nhân phản ứng (a) với hệ số n bất kỳ và tìm được các hằng số K_C có các giá trị rất khác nhau [thoạt đầu có cảm giác rằng, chúng ta đã làm thay đổi mức độ của phản ứng (thể hiện qua thay đổi giá trị K) chỉ bằng cách thay đổi hệ số cân bằng của phương trình. Cảm giác ấy thực sự không đúng. Bởi vì, như đã nói trên, mỗi giá trị K gắn liền với một phản ứng cụ thể. Q và K là những đại lượng khuếch độ phụ thuộc vào lượng chất nên không thể so sánh trực tiếp giữa các phương trình khác nhau].

3/ BTTDKL và hằng số cân bằng của phản ứng thuận (th) và phản ứng nghịch (ng) có quan hệ nghịch đảo:

$$Q_{(th)} = \frac{1}{Q_{(ng)}} \quad \text{và} \quad K_{(th)} = \frac{1}{K_{(ng)}} \qquad (7\text{-}66)$$

Chẳng hạn, nối tiếp ví dụ phía trên, phản ứng nghịch của (a) được viết:

$$2NH_3\,(k) \rightleftharpoons N_2\,(k) + 3H_2\,(k)$$

thì $K_{C(ng)} = \left(\frac{[N_2][H_2]^3}{[NH_3]^2}\right)_{cb} = \frac{1}{K_C} = \frac{1}{2{,}4.10^{-3}} = 416{,}7$ ở 1000°C.

4/ Như đã thấy, chúng ta viết BTTDKL và BTHSCB mà không cần biết phương trình phản ứng biểu thị 1 giai đoạn phản ứng hay 1 phản ứng tổng gồm nhiều giai đoạn. Bởi vì, ở TTCB, chỉ các hệ số tỷ lượng mới có vai trò. Nếu 1 phản ứng là tổng của 2 hay nhiều phản ứng, thì BTTDKL hay BTHSCB sẽ bằng tích các biểu thức đó của các giai đoạn:

$$Q_{(tổng)} = Q_1.Q_2.Q_3\ldots \quad \text{và} \quad K_{(tổng)} = K_1.K_2.K_3\ldots \qquad (7\text{-}67)$$

Ví dụ: trong động cơ của xe cộ, t° ~ 100°C, N_2 và O_2 tạo thành NO, sau đó phản ứng tiếp với O_2 tạo ra NO_2 - một chất ô nhiễm độc hại. Hai bước phản ứng là:

(1) $N_2\,(k) + O_2\,(k) \rightleftharpoons 2NO\,(k)$ $\quad K_{C_1} = 4{,}3.10^{-25}$

(2) $2NO\,(k) + O_2\,(k) \rightleftharpoons 2NO_2\,(k)$ $\quad K_{C_2} = 6{,}4.10^{9}$

Phản ứng tổng: $N_2\,(k) + 2O_2\,(k) \rightleftharpoons 2NO_2\,(k)$

$$Q_{C\,tổng} = Q_{C(1)}.Q_{C(2)} = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}.\frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2][O_2]^2}$$

$$K_{C\,tổng} = K_{C_1}.K_{C_2} = (4{,}3.10^{-25}).(6{,}4.10^{9}) = 2{,}8.10^{-15}$$

5/ Nếu các thành phần của phản ứng cùng pha thì hệ đạt tới TTCB đồng thể. Nếu các thành phần là khác pha, hệ đạt tới TTCB dị thể. Trong trường hợp sau, một hoặc nhiều thành phần của hệ là chất lỏng hay chất rắn. Chẳng hạn, xét cân bằng khi đá vôi phân huỷ thành vôi sống ở ~ 900°C:

$$CaCO_3\,(r) \rightleftharpoons CaO\,(r) + CO_2\,(k)$$

theo quy tắc viết BTTDKL, ta có: $Q_C = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]}$. Tuy nhiên, chất rắn $CaCO_3$ và CaO luôn có cùng nồng độ ở nhiệt độ cho trước (cùng số mol chất

trong thể tích 1L chất rắn). Mặt khác, thể tích chất rắn rất ít thay đổi theo nhiệt độ. Với các lý do đó, nồng độ 1 chất rắn là hằng số. Cũng tương tự đối với 1 chất lỏng tinh khiết.

Vì chúng ta chỉ quan tâm đến các nồng độ thay đổi khi phản ứng tiến đến TTCB, nên các số hạng nồng độ của chất rắn và chất lỏng được liên hợp lại trong hằng số chung. Chất rắn và lỏng tinh khiết không có mặt trong BTTDKL và BTHSCB.

Chẳng hạn đối với phản ứng trên thì:

$$Q'_C = Q_C \cdot \frac{[CaCO_3]}{[CaO]} = [CO_2]$$

Dù lượng $CaCO_3$, CaO có mặt là bao nhiêu thì BTTDKL của phản ứng cũng chỉ tương đương với nồng độ CO_2.

6/ Cho đến đây, chúng ta luôn viết các giá trị của Q và K mà không kèm theo đơn vị, chúng chỉ là những con số. Điều này có nguồn gốc từ khái niệm thế hoá của 1 mol khí lý tưởng. Cần nhắc lại rằng, mỗi số hạng trong BTTDKL (hay BTHSCB) biểu thị tỷ lệ của lượng chất đo được của một chất (nồng độ mol/L hoặc áp suất) so với lượng chất ở trạng thái chuẩn của nó (1M hoặc 1 atm).

Ví dụ: Nồng độ 1,50M trở thành $\frac{1,50M}{1,00M} = 1,5$. Tương tự, áp suất 0,75 atm trở thành = 0,75. Vì các số hạng không đơn vị, nên theo đó Q và K cũng không có đơn vị.

Khi biểu thị lượng chất đo được (P_i, C_i, n_i, N_i) bằng hoạt độ a_i, hằng số cân bằng phải được viết là:

$$K = \frac{a_E^e \cdot a_F^f}{a_A^a \cdot a_B^b} \qquad (7\text{-}68)$$

a_A, a_B, a_E, a_F là hoạt độ (không đơn vị) của các chất A, B, E, F tại thời điểm phản ứng đạt đến TTCB.

2.6. Giải quyết những vấn đề định lượng liên quan đến trạng thái cân bằng

1/ Xác định hằng số cân bằng

- Nếu lượng các chất ở TTCB đã biết (nhờ các phép phân tích định lượng), K dễ dàng được xác định.

Ví dụ: Một khối lượng tương đương của hydro và iod được tiêm vào bình phản ứng 1,50 L ở một nhiệt độ xác định. Phản ứng sau xảy ra:

$$H_2\,(k) \quad + \quad I_2\,(k) \quad \rightleftharpoons \quad 2HI\,(k)$$

Ở TTCB, tìm thấy trong bình phản ứng có 1,80 mol H_2, 1,80 mol I_2 và 0,520 mol HI. Tính K của phản ứng.

Giải

Lượng các chất ở TTCB được biết theo mol nên phải chuyển về nồng độ mol/L:

$[H_2]$ = 1,80 mol/1,50 L = 1,20 M. Tương tự, $[I_2]$ = 1,20 M và [HI] = 0,347 M. Đây là nồng độ các chất ở TTCB nên khi thay vào BTTDKL ta có K_C và tính được:

$$K_C = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{0{,}347^2}{1{,}20 \,.\, 1{,}20} = 8{,}36.10^{-2}$$

– Nếu một số giá trị ở TTCB chưa được biết thì phải xác định các giá trị ấy trước, sau đó tìm K.

Ví dụ: Một bình đã rút không khí chứa một lượng nhỏ bột graphit (carbon) và được nung nóng đến 1080 K, sau đó thêm CO_2 tới áp suất 0,458 atm. Trong hệ xảy ra phản ứng tạo CO. Khi đạt TTCB, áp suất tổng trong bình là 0,757 atm. Tính K của phản ứng.

Giải

Thông thường giải quyết theo trình tự sau:

+ Viết phản ứng đã cân bằng:

$$CO_2\,(k) \quad + \quad C\,(r) \quad \rightleftharpoons \quad 2CO\,(k)$$

+ Viết BTTDKL ở TTCB để tìm K:

$Q_p = \left(\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}\right)_{cb} = K_p$. Các số liệu đều cho ở dạng atm nên K cần xác định là K_p. C(r) không có mặt trong Q_p.

+ Lập bảng phản ứng (ghi: lượng ban đầu của chất đầu và sản phẩm/sự biến đổi các đại lượng ấy/và các đại lượng ở TTCB) bằng cách đặt x là số atm của CO_2 đã phản ứng (giảm đi) để tạo sản phẩm.

Áp suất P (atm)	CO_2 (k)	+	C (r)	$\rightleftharpoons$	2CO (k)
Ban đầu	0,458		-		0
Biến đổi	-x		-		+2x
Ở TTCB	0,458 - x		-		2x

Giải thích bằng: 1 mol CO_2 phản ứng cho 2 mol CO tạo thành, nên x atm CO_2 phản ứng sẽ cho 2x atm CO tạo thành.

Viết -x vì CO_2 là chất đầu sẽ mất đi (giảm) trong quá trình phản ứng đến TTCB; +2x vì CO là sản phẩm.

Biết $P_{tổng}$ nên xác định được x theo định luật Dalton [phương trình (1-18), chương 1]:

$$P_{tổng} = 0,757 \text{ atm} = P_{CO_2\,(cb)} + P_{CO\,(cb)} = (0,458 \text{ atm} - x) + 2x$$

x = 0,299 atm. Từ giá trị x tìm được, xác định áp suất riêng phần ở TTCB:

$$P_{CO_2\,(cb)} = 0,458 - x = 0,458 - 0,299 = 0,159 \text{ atm}$$

$$P_{CO\,(cb)} = 2x = 2 \times 0,299 = 0,598 \text{ atm}$$

Thay các giá trị này vào Q_p tìm được K_p:

$$Q_p = \left(\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}\right)_{cb} = \frac{0,598^2}{0,159} = 2,25 = K_p$$

[Nhà hoá học cần cảm nhận hay dự đoán được kết quả sơ bộ trước khi tính toán theo các phương trình. Chẳng hạn, ở đây trước khi tính K_p, ta dự đoán: nếu K_p rất lớn thì hầu như tất cả CO_2 chuyển thành CO, nên $P_{tổng}$ sẽ gấp đôi áp suất ban đầu (~ 0,5 atm × 2 ≈ 1 atm). Ngược lại, nếu K_p rất nhỏ, hầu như không có CO được tạo thành, nên áp suất cuối cùng của hệ ($P_{tổng}$) gần với áp suất ban đầu (~ 0,5 atm). Bởi vì, áp suất cuối cùng của hệ nằm trong khoảng các cực trị này ($P_{tổng}$ thực đã cho bằng 0,759 atm), nên K_p tìm thấy phải có một giá trị trung gian. Đúng như kết quả đã tính, K_p = 2,25, không quá lớn hay quá bé].

2/ Chuyển đổi giữa K_p và K_C

Ví dụ: Tính K_C cho phản ứng sau:

$$CaCO_3\,(r) \rightleftharpoons CaO\,(r) + CO_2\,(k) \qquad K_P = 2,1.10^{-4} \text{ (ở 1000K)}$$

Giải

Có 1 mol khí bên vế phải, không có mol khí nào bên vế trái, vì vậy theo (7-54b): $\Delta n = 1 - 0 = 1$.

Tính K_C theo phương trình (7-59):

$$K_P = K_C.(RT)^1 \Rightarrow K_C = K_P.(RT)^{-1}$$

$$K_C = (2,1.10^{-4}).(0,0821 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} \times 1000\text{K})^{-1} = 2,6.10^{-6}$$

3/ Sử dụng hằng số cân bằng để xác định nồng độ

– Xác định nồng độ ở TTCB từ K_C

Ví dụ: Cân bằng giữa nitric oxyd, oxy và nitrogen được mô tả bằng phương trình sau:

$$2NO\,(k) \rightleftharpoons N_2\,(k) + O_2\,(k)\ ,\ K_C = 2{,}3.10^{30}\ (\text{ở } 298K)$$

Trong khí quyển: $P_{O_2} = 0{,}209$ atm và $P_{N_2} = 0{,}781$ atm.

Tính áp suất riêng phần của NO (một khí độc gây ô nhiễm môi trường) ở TTCB trong không khí mà con người hít thở hàng ngày.

Giải

Vì $\Delta n_{(k)} = 0$, nên theo (7-60) thì:

$$K_p = K_c = 2{,}3.10^{30} = \frac{P_{N_2}.P_{O_2}}{P_{NO}^2} = \frac{0{,}781 \times 0{,}209}{P_{NO}^2}$$

$$P_{NO} = 2{,}7.10^{-16}\ \text{atm}$$

– Xác định nồng độ ở TTCB từ nồng độ ban đầu và K_C

Ví dụ: Mức độ biến đổi CO và H_2O thành CO_2 và H_2 được sử dụng để điều hoà khí trong hỗn hợp nhiên liệu. Nếu cho 0,250 mol CO và 0,125 mol H_2O vào bình phản ứng 125 mL ở 900K thì thành phần của hỗn hợp ở TTCB là bao nhiêu? Biết $K_c = 1{,}56$.

Giải

Phản ứng đã cân bằng là:

$$CO\,(k) + H_2O\,(k) \rightleftharpoons CO_2\,(k) + H_2\,(k)$$

BTTDKL: $$Q_C = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

Tính nồng độ ban đầu của các chất đầu:

$$[CO] = \frac{0{,}250\ \text{mol}}{0{,}125\ \text{L}} = 2{,}00\ \text{M}$$

$$[H_2O] = \frac{0{,}125\ \text{mol}}{0{,}125\ \text{L}} = 1{,}00\ \text{M}$$

Lập bảng phản ứng: đặt x = nồng độ đã phản ứng

Nồng độ (M)	$CO\,(k) + H_2O\,(k) \rightleftharpoons CO_2\,(k) + H_2\,(k)$			
Ban đầu	2,00	1,00	0	0
Biến đổi	-x	-x	+x	+x
Ở TTCB	2,00 - x	1,00 - x	x	x

Thay các giá trị ở TTCB vào Q_C để có K_C đã biết:

$$K_C = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \frac{x.x}{(2,00-x).(1,00-x)} = \frac{x^2}{x^2 - 3,00x + 2,00} = 1,56$$

Sắp xếp lại, thu được dạng phương trình bậc 2:

$$0,56x^2 - 4,68x + 3,12 = 0$$

Giải phương trình này, được $x = 7,60$ M và $x = 0,73$ M.

Giá trị $x = 7,60$ M không có ý nghĩa hoá học vì nó lớn hơn nồng độ ban đầu. Vì vậy, $x = 0,73$ M, và tính:

$$[CO]_{cb} = 2,00\ M - x = 2,00\ M - 0,73\ M = 1,27\ M$$

$$[H_2O]_{cb} = 1,00\ M - x = 0,27\ M$$

$$[CO_2]_{cb} = [H_2]_{cb} = x = 0,73\ M$$

Kiểm tra lại xem các giá trị vừa tìm được có cho K_C như đã biết hay không: $K_C = \frac{0,73 \times 0,73}{1,27 \times 0,27} = 1,6$; kết quả đúng vì 1,6 là trong phạm vi làm tròn của 1,56.

4/ Xác định chiều hướng của phản ứng và tính nồng độ ở TTCB.

Khi chỉ cho biết lượng các chất đầu thì đương nhiên phản ứng phải tiến triển về phía sản phẩm và trong bảng phản ứng ta đặt dấu âm (-x) cho sự biến đổi các chất đầu. Nếu ta bắt đầu với một hỗn hợp bất kỳ gồm chất đầu và sản phẩm thì chiều hướng phản ứng sẽ chưa rõ ràng. Khi ấy, bắt buộc phải so sánh Q và K để xác định xem phản ứng "trôi" theo hướng nào về TTCB. Điều này sẽ cho biết, ta cần đặt x mang dấu âm hay dấu dương trong bảng phản ứng.

Ví dụ: Hai thành phần của khí tự nhiên (CH_4 và H_2S) cần được nghiên cứu để tạo ra các sản phẩm (CS_2 và H_2) dựa theo phản ứng:

$$CH_4\,(k) + 2H_2S\,(k) \rightleftharpoons CS_2\,(k) + 4H_2\,(k)$$

Trong một thí nghiệm, cho 1,00 mol CH_4; 1,00 mol CS_2; 2,00 mol H_2S và 2,00 mol H_2 được trộn lẫn trong bình 250 mL ở 960°C. Ở nhiệt độ này, phản ứng có $K_C = 0,036$.

a) Phản ứng sẽ tiến triển theo hướng nào để đạt TTCB.

b) Bằng phép phân tích, người ta tìm thấy $[H_2] = 1,76$ M ở TTCB. Vậy, nồng độ của các chất khác là bao nhiêu?

Giải

a) Tính nồng độ ban đầu:

$$[CH_4] = \frac{1{,}00\ \text{mol}}{0{,}250\ \text{L}} = 4{,}00\ \text{M}$$

Tương tự, $[H_2S] = 8{,}00$ M; $[CS_2] = 4{,}00$ M và $[H_2] = 8{,}00$ M.

Tính BTTDKL:

$$Q_C = \frac{[CS_2][H_2]^4}{[CH_4][H_2S]^2} = \frac{4{,}00 \times 8{,}00^4}{4{,}00 \times 8{,}00^2} = 64{,}0$$

So sánh Q_C và K_C: $Q_C > K_C$ (64,0 > 0,036). Vì vậy, phản ứng tiến triển về bên trái (chiều nghịch), nồng độ chất đầu sẽ tăng và sản phẩm sẽ giảm.

b) Lập bảng phản ứng với x = $[CS_2]$ đã giảm do phản ứng (ghi -x) hay $[CH_4]$ được tạo thành (ghi +x).

Nồng độ M	CH_4 (k) +	$2H_2S$ (k) ⇌	CS_2 (k) +	$4H_2$ (k)
Ban đầu	4,00	8,00	4,00	8,00
Biến đổi	+x	+2x	-x	-4x
Ở TTCB	4,00 + x	8,00 + 2x	4,00 - x	8,00 - 4x

Tính x: biết $[H_2]_{cb} = 1{,}76 = 8{,}00 - 4x \Rightarrow x = 1{,}56$ M

$[CS_2]_{cb} = 4{,}00 - x = 4{,}00 - 1{,}56 = 2{,}44$ M

$[CH_4]_{cb} = 4{,}00 + x = 4{,}00 + 1{,}56 = 5{,}56$ M

$[H_2S]_{cb} = 8{,}00 + 2x = 8{,}00 + 2 \times 1{,}56 = 11{,}12$ M

Kiểm tra giá trị K_C từ các giá trị vừa tìm được:

$$K_C = \frac{2{,}44 \times 1{,}76^4}{5{,}56 \times 11{,}12^2} = 0{,}0341 \approx 0{,}036$$

5/ Sử dụng giả thiết để đơn giản hoá phép tính

Trong nhiều trường hợp, căn cứ vào dấu hiệu hoá học, ta có thể đưa thêm giả thiết nhằm tránh phải giải phương trình bậc 2 hoặc bậc cao hơn.

Nói chung, nếu phản ứng có hằng số cân bằng khá nhỏ (thường << 1) và nồng độ các chất đầu lại khá lớn thì sự biến đổi nồng độ về TTCB có thể bỏ qua mà không tạo ra một sai số đáng kể:

$$[\text{chất đầu}]_{bđ} - x \approx [\text{chất đầu}]_{bđ} \approx [\text{chất đầu}]_{cb}$$

Giả thiết này không có nghĩa là x = 0, vì như thế thì không có phản ứng. Tiêu chuẩn ở đây là: nếu giả thiết gây ra sai số ≤ 5% thì được coi là đúng và gọi tắt là thoả mãn giả thiết 5% (những nghiên cứu yêu cầu chính xác cao có thể đặt giả thiết khác nhỏ hơn 5%).

Ví dụ: Phosgen là 1 chất độc chiến tranh (đã bị cấm theo Hiệp ước Geneva) phân huỷ bởi phản ứng:

$$COCl_2\,(k) \rightleftharpoons CO\,(k) + Cl_2\,(k) \qquad K_C = 8{,}3.10^{-4} \text{ (ở } 360^oC)$$

Tính [CO], [Cl_2] và [$COCl_2$] khi những lượng sau đây của phosgen phân huỷ và đạt đến TTCB trong bình 10,0 L:

a) 5,00 mol $COCl_2$.

b) 0,100 mol $COCl_2$.

Giải

a) BTTDKL: $Q_C = \dfrac{[CO][Cl_2]}{[COCl_2]}$

tính $[COCl_2]_{bđ}$ = 5,00 mol/10,0 L = 0,500 M

Lập bảng phản ứng với x = [$COCl_2$] đã phản ứng:

Nồng độ M	$COCl_2\,(k)$ ⇌	$CO\,(k)$ +	$Cl_2\,(k)$
Ban đầu	0,500	0	0
Biến đổi	-x	+x	+x
Ở TTCB	0,500 - x	x	x

$$Q_C = \left(\frac{[CO][Cl_2]}{[COCl_2]}\right)_{cb} = \frac{x.x}{0{,}500 - x} = K_C = 8{,}3.10^{-4}$$

Vì K nhỏ, phản ứng không tiến triển mạnh sang phải, nên giả thiết $x << 0{,}500$ M ⇒ 0,500 - x ≈ 0,500 M, theo đó $\dfrac{x^2}{0{,}500} = 8{,}3.10^{-4}$ ⇒ $x = 2{,}0.10^{-2}$.

Kiểm tra giả thiết: $\dfrac{2{,}0.10^{-2}}{0{,}500} \times 100 = 4\%$, nhỏ hơn 5%. Vì vậy, giả thiết đúng (hay thoả mãn giả thiết 5%).

Tính tiếp: $[CO]_{cb} = [Cl_2]_{cb} = x = 2,0.10^{-3}$ M

$[COCl_2]_{cb} = 0,500 - x = 0,480$ M

b) Đối với trường hợp 0,100 mol $COCl_2$. Tính tương tự, với $[COCl_2]_{bd}$ = 0,100 mol/10,0 L = 0,0100M. Theo đó, ở TTCB ta có:

$$Q_C = \left(\frac{[CO][Cl_2]}{[COCl_2]}\right)_{cb} = \frac{x^2}{0,0100 - x} = K_C = 8,3.10^{-4}$$

Nếu giả thiết 0,0100 M - x ≈ 0,0100 M và giải:

$$\frac{x^2}{0,0100} = 8,3.10^{-4} \Rightarrow x = 2,9.10^{-3}$$

Kiểm tra giả thiết 5%: $\frac{2,9.10^{-3}}{0,0100} \times 100 = 29\% > 5\%$, vậy giả thiết sai. Phải giải phương trình bậc 2: $x^2 + 8,3.10^{-4}x - 8,3.10^{-6} = 0$, tìm được 1 giá trị có nghĩa: $x = 2,5.10^{-3}$ M, và xác định:

$[CO]_{cb} = [Cl_2]_{cb} = 2,5.10^{-3}$ M

$[COCl_2]_{cb} = 1,00.10^{-2}$ M - $x = 7,5.10^{-3}$ M

6/ Lưu ý chung:

+ Bảng phản ứng là một kỹ thuật có ích, ngắn gọn mà toàn cảnh, tránh được nhầm lẫn, nhất là đối với những bài toán có nhiều dữ liệu thực nghiệm.

+ Các bài giải định lượng của mục 2.6, phía trên của các mục trước nữa hoặc của mục còn tiếp sau là những trường hợp thường gặp trong thực hành hay nghiên cứu hoá học, trong sản xuất và cả trong tự nhiên. Cần chú ý cách viết các chữ số có nghĩa (xem Phụ lục cuối Quyển này) được thể hiện trong các ví dụ đã cho.

2.7. Sự dịch chuyển cân bằng. Nguyên lý Le Chatelier

Đặc điểm đáng lưu ý nhất của một hệ cân bằng là khả năng chuyển dịch sang một trạng thái cân bằng mới khi các điều kiện thay đổi. Chiều hướng chuyển dịch của cân bằng được chỉ ra trong nguyên lý Le Chatelier (nhà Hoá học Pháp 1850 - 1936).

Khi thay đổi một trong số các thông số xác định trạng thái cân bằng của một hệ thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều chống lại sự thay đổi đó.

Đối với cân bằng hoá học thường xảy ra 3 sự thay đổi: thay đổi về nồng độ chất đầu hay sản phẩm, thay đổi về áp suất hay thể tích của hệ, và thay đổi về nhiệt độ. Dựa vào nguyên lý Le Chatelier, chúng ta sẽ thấy rõ ràng hơn những sự thay đổi ấy ảnh hưởng như thế nào đến trạng thái cân bằng.

1/ Ảnh hưởng của sự thay đổi nồng độ đến cân bằng hoá học.

Xét cân bằng sau được thiết lập ở 523K:

$$PCl_3\,(k) + Cl_2\,(k) \rightleftharpoons PCl_5\,(k)$$

$$Q_C = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3][Cl_2]} = K_C = 24{,}0$$

Vì K_C chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ nên ở T = const (= 523K):

+ Nếu tăng nồng độ PCl_3 hoặc Cl_2 (các chất đầu) thì cân bằng sẽ chuyển dịch sang phải tạo ra thêm PCl_5 (sản phẩm) để giữ K_C = const.
+ Lý luận tương tự để kết luận rằng, cân bằng sẽ chuyển dịch sang trái (tạo thêm chất đầu) nếu rút bớt nồng độ PCl_3 hoặc Cl_2 khỏi hệ, hay tăng thêm nồng độ PCl_5 vào hệ.

Như vậy, nếu tăng nồng độ của một thành phần, hệ cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều tiêu thụ bớt thành phần đó. Nếu giảm nồng độ của một thành phần, hệ sẽ chuyển dịch theo chiều tạo thêm thành phần đó. Hệ cân bằng luôn chuyển dịch theo chiều chống lại sự thay đổi nồng độ. Tuy nhiên, không loại trừ được hoàn toàn sự thay đổi đó. Chẳng hạn với ví dụ đang xét, TTCB ban đầu được xác lập bởi các nồng độ sau:

$[PCl_3] = 0{,}200$ M; $[Cl_2] = 0{,}125$ M; và $[PCl_5] = 0{,}600$ M, vì thế:

$$K_{C\,(TTCB\ ban\ đầu)} = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3][Cl_2]} = \frac{0{,}600}{0{,}200 \times 0{,}125} = 24{,}0$$

Nếu thêm 0,075 M Cl_2, cân bằng sẽ chuyển dịch sang phải để tiêu thụ (làm giảm) nồng độ Cl_2, tăng thêm $[PCl_5]$, và một TTCB mới được thiết lập. Thực nghiệm cho biết, ở TTCB mới $[PCl_5] = 0{,}637$ M; $[Cl_2] = 0{,}163$ M và $[PCl_3] = 0{,}163$ M, nên:

$$K_{C\,(TTCB\ mới)} = \frac{0{,}637}{0{,}163 \times 0{,}163} = 24{,}0$$

Giá trị K_C không thay đổi, nhưng $[Cl_2]$ thêm vào (0,075 M) cũng chỉ tiêu thụ được:

$$[Cl_2]_{\text{tiêu thụ}} = ([Cl_2]_{\text{TTCB ban đầu}} + [Cl_2]_{\text{thêm vào}}) - [Cl_2]_{\text{TTCB mới}}$$

$$= (0,125\ M + 0,075\ M) - 0,163\ M$$

$$= 0,037\ M\ (< 0,075\ M),$$ nghĩa là không loại trừ được hoàn toàn nồng độ Cl_2 mới thêm vào.

2/ Ảnh hưởng của sự thay đổi áp suất đến cân bằng hoá học.

Khi xem xét ảnh hưởng của áp suất đến TTCB, ta chỉ quan tâm đến những hệ có một hay nhiều thành phần là khí. Chất lỏng và rắn gần như không chịu nén, vì vậy thay đổi áp suất ít có ảnh hưởng.

Áp suất chỉ thay đổi khi thay đổi nồng độ của thành phần khí; thêm 1 khí trơ (khí không tham gia vào phản ứng) và thay đổi thể tích bình phản ứng.

- Trường hợp ảnh hưởng do thay đổi nồng độ của một thành phần của hệ đã được xét phía trên.
- Trường hợp thay đổi áp suất bằng cách thêm một khí trơ vào hệ thì không ảnh hưởng đến vị trí cân bằng. Bởi vì, thể tích không thay đổi nên tất cả nồng độ chất đầu và sản phẩm ở TTCB vẫn được giữ nguyên. Mặc dù áp suất tổng tăng, nồng độ phần mol giảm, nhưng tỷ lệ áp suất riêng phần của sản phẩm và chất đầu vẫn như trước nên vị trí cân bằng không thay đổi.
- Trường hợp *thay đổi áp suất do thay đổi thể tích thường ảnh hưởng rất nhiều tới vị trí cân bằng*, vì thay đổi thể tích dẫn tới sự thay đổi nồng độ (là số mol khí trên 1 L thể tích của bình chứa): sự giảm thể tích bình chứa làm tăng nồng độ và sự tăng thể tích bình chứa làm giảm nồng độ.

  Theo phương trình (7-59):

$$K_p = K_N . (P_{t/ng})^{\Delta n}_{cb}$$

  thì áp suất không ảnh hưởng đến K_p, nên:

  + Nếu $\Delta n > 0$, khi tăng $P \Rightarrow K_N$ phải giảm, nghĩa là cân bằng bị chuyển dịch sang trái (phía ít mol khí hơn) để chống lại sự tăng áp suất. Ngược lại, khi giảm P, cân bằng sẽ chuyển dịch sang phải.
  + Nếu $\Delta n < 0$, khi P tăng $\Rightarrow K_N$ phải tăng, nghĩa là cân bằng bị chuyển dịch sang phải (phía ít mol khí hơn) để làm giảm sự tăng áp suất. Ngược lại, khi giảm P, cân bằng sẽ chuyển dịch sang trái.
  + Nếu $\Delta n = 0$, áp suất không làm chuyển dịch cân bằng.

Tóm lại, nếu hệ cân bằng có sự chênh lệch số mol khí giữa các chất đầu và sản phẩm thì: khi tăng áp suất, cân bằng chuyển dịch về phía có số mol khí

ít hơn; khi giảm áp suất, cân bằng chuyển dịch về phía có số mol khí nhiều hơn. Điều này phù hợp với nguyên lý Le Chatelier: hệ cân bằng luôn chuyển dịch theo chiều chống lại sự thay đổi áp suất.

3/ Ảnh hưởng của sự thay đổi nhiệt độ đến cân bằng hoá học

Trong 3 sự thay đổi, chỉ có nhiệt độ làm thay đổi hằng số cân bằng K.

Từ phương trình (6-60): $dG = VdP - SdT$, khi P = const thì:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \tag{7-69}$$

Thay (7-69) vào (6-52), thu được:

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P \tag{7-70}$$

Chuyển vế (7-70) và chia 2 vế cho T^2, ta có:

$$\frac{T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P - \Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{7-71}$$

Vế trái của (7-71) có dạng công thức cơ bản của vi phân $\frac{VdU - UdV}{V^2}$, nên (7-71) trở thành:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{7-72}$$

Các phương trình (7-70) và (7-72) là những dạng khác nhau của phương trình Gibbs - Helmholtz.

Xét ở trạng thái cân bằng và thay (7-72) vào (7-51), thu được:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_{P^0} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \tag{7-73}$$

Đây là phương trình đẳng áp Van't Hoff, theo đó:

- Nếu phản ứng là thu nhiệt, $\Delta H^0 > 0$, thì khi T tăng K_p sẽ tăng (đồng biến). Điều này có nghĩa là khi tăng nhiệt độ, cân bằng chuyển dịch sang phải tạo ra nhiều sản phẩm hơn (có thể xem nhiệt là một thành phần của các chất đầu, nên khi tăng nó, cân bằng chuyển theo chiều giảm nó, tức là sang phải).

– Nếu phản ứng là toả nhiệt, $\Delta H^0 < 0$, thì khi T tăng, K_p sẽ giảm (nghịch biến), cân bằng chuyển dịch sang trái (ở đây, xem nhiệt là một sản phẩm, nên khi tăng nó, cân bằng chuyển theo chiều tạo ra nhiều chất đầu hơn, tức là chiều nghịch).

Trong khoảng hẹp của nhiệt độ từ T_1 đến T_2, xem ΔS^0 và ΔH^0 không đổi thì phương trình (7-73) trở thành:

$$\int_{T_1}^{T_2} d\ln K_p = \frac{\Delta H^0}{R}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T^2} \quad \Rightarrow \quad \ln\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (7\text{-}74)$$

Xét phương trình Van't Hoff (7-74), ta dễ dàng rút ra kết luận giống như trên. Mặt khác, nếu biết giá trị hằng số cân bằng K_{T_1} ở nhiệt độ T_1 và hiệu ứng nhiệt của phản ứng (thường dùng dữ liệu ở điều kiện chuẩn T = 298 K), người ta có thể xác định K_{T_2} ở nhiệt độ T_2 nào đó. Ngược lại, khi biết giá trị các hằng số cân bằng ở 2 nhiệt độ khác nhau, ta có thể tính được ΔH^0 của phản ứng (chú ý: khi ΔH^0 tính bằng Jun, thì $R = 8{,}314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$).

Tóm lại, ảnh hưởng của nhiệt độ đến hệ cân bằng tuân theo nguyên lý Le Chatelier: *chiều chuyển dịch cân bằng là chiều chống lại sự thay đổi nhiệt độ.*

4/ Sự thiếu vắng ảnh hưởng của chất xúc tác.

Ở mục 1.7 phía trên ta đã biết chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng do làm giảm năng lượng hoạt hoá, vì vậy làm tăng phản ứng thuận và phản ứng nghịch với cùng mức độ. Theo đó, chất xúc tác không làm thay đổi vị trí cân bằng. Tuy nhiên, ta sẽ thấy ngay là chất xúc tác giữ vai trò chủ chốt để tối ưu hoá về năng lượng và thời gian cho một hệ phản ứng.

5/ Ứng dụng thực tế các nguyên tắc chuyển dịch cân bằng.

Nitrogen có mặt trong nhiều hợp chất tự nhiên và tổng hợp. Nguồn nitrogen giàu nhất trong tự nhiên là khí quyển, với 4 trong 5 phân tử là N_2. Dù vậy, nguồn cung cấp nitrogen có thể sử dụng được trong sinh học và sản xuất bị hạn chế bởi hoạt tính hoá học của N_2 rất thấp. Đó là kết quả của liên kết bội mạnh gắn các nguyên tử N với nhau, nên nguyên tử N rất khó gắn với các nguyên tử khác. Sự gắn kết N được thực hiện nhờ hoạt tính của một số enzym tìm thấy trong vi khuẩn hoặc nhờ nhiệt độ rất cao tại tia lửa điện các ánh chớp. Ngày nay, gần 13% sự cố định nitrogen trên trái đất được thực hiện trong công nghiệp nhờ chu trình Haber (Fritz Haber, nhà hoá học Đức, 1868 - 1934) về chế tạo amoniac từ nguyên tố:

$$N_2\,(k) + 3H_2\,(k) \rightleftharpoons 2NH_3\,(k) \qquad \Delta H^0_{pu} = -91{,}8\ kJ$$

[Hàng năm, 110 triệu tấn NH_3 được sản xuất theo chu trình này. Tính trên đơn vị mol thì amoniac được chế tạo nhiều hơn bất kỳ hợp chất nào khác. Hơn 80% sản lượng NH_3 dùng làm phân bón (nền nông nghiệp tiên tiến sử dụng phân bón dạng NH_3 lỏng được nén và phun trực tiếp vào trong đất). Các ứng dụng khác của NH_3 gồm: sản xuất chất nổ, HNO_3, nylon, nhiều loại polymer; làm chất ổn định cao su, chất làm lạnh, chất làm sạch; trong tổng hợp các chất hữu cơ và dược phẩm].

Chu trình Haber là ví dụ điển hình về áp dụng nguyên lý chuyển dịch cân bằng. Xem xét phản ứng ở TTCB, ta thấy có 3 cách để đạt tối đa sản lượng NH_3:

- *Giảm $[NH_3]$* bằng cách liên tục rút NH_3 khỏi hệ phản ứng để cân bằng luôn chuyển sang phải tạo ra sản phẩm (NH_3).
- *Tăng áp suất* các khí là chất đầu (N_2, H_2) để cân bằng chuyển dịch mạnh về phía tạo số mol khí ít hơn - phía tạo sản phẩm (NH_3).
- *Giảm nhiệt độ*. Vì chiều phản ứng tạo thành NH_3 là toả nhiệt, nên khi giảm nhiệt cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều đó.

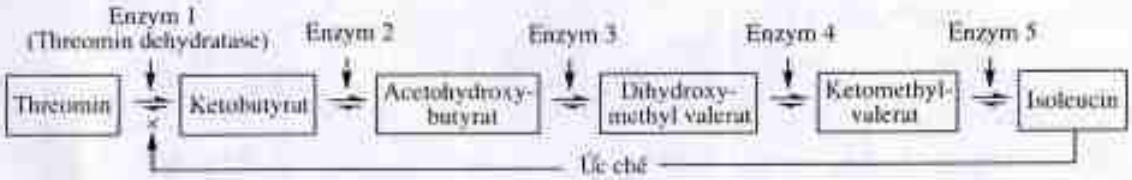
Thực tế sản xuất cần tối ưu cả sản lượng và tốc độ. Ở nhiệt độ thấp, sản lượng cao nhưng tốc độ lại chậm. Vì thế, các nhà máy sản xuất amoniac hiện đại hoạt động ở áp suất ~ 200-300 atm, nhiệt độ khoảng 673 K (400°C), chất xúc tác gồm các khoanh sắt tinh thể 5-10 mm được nhúng chìm trong hỗn hợp nóng chảy của MgO, Al_2O_3 và SiO_2. Hỗn hợp khí (các chất đầu) được nén lại (N_2/H_2 = 1/3 theo thể tích) và tiêm vào buồng phản ứng ở nhiệt độ và áp suất cao. Khi hỗn hợp chạy qua xúc tác, một phần lượng nhiệt mà phản ứng toả ra được cung cấp để nâng cao nhiệt độ của buồng phản ứng. Hỗn hợp cân bằng tạo thành lúc này chứa khoảng 35% thể tích NH_3 được làm lạnh đến ngưng tụ NH_3 dạng rắn ($t^0_s NH_3$ = -33,4°C) và được rút ra. Vì điểm sôi của N_2 (-196°C), của H_2 (-253°C) thấp hơn rất nhiều nên chúng vẫn ở dạng khí và được bơm trở lại buồng phản ứng để tiếp tục chu trình.

2.8. Cân bằng trong chuyển hoá tế bào

Tế bào sinh học là hình ảnh vi mô kỳ lạ của sự biến đổi và cân bằng hoá học. Từ những vi khuẩn đơn giản nhất cho tới những dây thần kinh đặc biệt nhất, mỗi tế bào đều thực hiện hàng ngàn phản ứng để nuôi dưỡng và bài tiết, phát triển và sinh sản, di truyền và trao đổi. Tất cả các phản ứng này tạo

thành sự chuyển hoá của tế bào. Đây là vô số kỳ công của sự bẻ gãy liên kết, tổng hợp sinh hoá học và chuyển đổi năng lượng được tổ chức thành chuỗi phản ứng gọi là con đường chuyển hoá. Một số con đường biến đổi các polymer sinh học trong thức ăn thành những monomer cho xây dựng nền tảng cơ thể: đường, amino acid, nucleotid... Một số con đường sử dụng những phân tử nhỏ này để tạo năng lượng, và sau đó lại sử dụng rất nhiều năng lượng để tạo thành các phân tử có chức năng khác: hormon, chất dẫn truyền thần kinh, các phân tử kháng thể và các biopolymer của chính tế bào.

Về nguyên tắc, mỗi bước trong con đường chuyển hoá là một phản ứng thuận nghịch được xúc tác bởi một enzym đặc biệt (xem xúc tác enzym, mục 1.7 phía trên). Tuy nhiên, ta sẽ thấy, mặc dù có những nguyên lý cân bằng như đã thảo luận trên, TTCB không bao giờ đạt được trong những con đường đó. Với một chuỗi phản ứng gồm nhiều giai đoạn, sản phẩm của phản ứng thứ nhất là chất đầu của phản ứng thứ 2, sản phẩm của phản ứng thứ 2 là chất đầu của phản ứng thứ 3... và cứ thế. Chẳng hạn, xét con đường gồm 5 bước chuyển threomin (1 amino acid phân cực, chứa nhóm OH) thành isoleucin (1 amino acid không phân cực, mạch thẳng) như sau:



Threomin được cung cấp từ một vùng khác của tế bào, tạo thành ketobutyrat nhờ xúc tác của enzym 1 (phản ứng 1). Vị trí phản ứng 1 liên tục chuyển sang phải bởi vì ketobutyrat liên tục được rút vào làm chất đầu cho phản ứng 2. Tương tự, phản ứng 2 chuyển sang phải vì sản phẩm của nó là chất đầu cho phản ứng 3. Mỗi phản ứng tiếp theo đều làm dịch chuyển vị trí cân bằng của phản ứng trước về hướng tạo ra sản phẩm.

Sự chuyển dịch cân bằng liên tục tạo ra 2 đặc điểm chính của các con đường chuyển hoá. Thứ nhất, mỗi phản ứng đều tiến triển với gần 100% sản lượng. Nghĩa là, hầu như tất cả các phân tử threomin đi vào 1 vùng của tế bào đều chuyển thành ketobutyrat, mọi phân tử ketobutyrat lại tạo thành các phân tử khác và cứ như vậy. Thứ hai là, nồng độ chất đầu và sản phẩm giữ gần như không đổi, mặc dù hệ không bao giờ đạt TTCB. Đây gọi là trạng thái ổn định, về cơ bản là khác với những gì chúng ta đã thảo luận ở phía trên. Trong các hệ cân bằng, tốc độ phản ứng của các hướng bằng nhau dẫn đến nồng độ không đổi. Còn trong các hệ ổn định, tốc độ phản ứng về một hướng dẫn đến nồng độ không đổi (giống như thiết lập trạng thái ổn định trong ống nước, bằng cách điều chỉnh để lượng nước đi vào bằng lượng nước đi ra).

Điều quan trọng là tế bào điều hoà nồng độ của sản phẩm cuối cùng của con đường. Nhớ lại rằng, một enzym xúc tác phản ứng khi cơ chất xâm nhập vào vị trí hoạt động. Tuy nhiên, nồng độ cơ chất rất lớn so với nồng độ enzym, nên nếu không có yếu tố điều hoà, tất cả các phản ứng trong tế bào sẽ xảy ra với tốc độ tối đa. Đối với dây chuyền sản xuất công nghiệp thì đây là điều lý tưởng, nhưng đối với một sinh vật đó lại là một thảm hoạ. Để điều hoà tất cả các sản phẩm tạo thành, tốc độ một số giai đoạn chủ chốt được kiểm soát bởi các enzym điều hoà, ở chúng, ngoài vị trí hoạt động thì còn chứa một vị trí ức chế trên bề mặt. Cấu trúc không gian 3 chiều của enzym làm cho khi vị trí ức chế bị xâm chiếm thì hình dạng của vị trí hoạt động bị thay đổi và phản ứng không còn được xúc tác nữa. Ví dụ đơn giản nhất về kiểm soát chuyển hoá là sản phẩm cuối cùng của con đường đóng vai trò phân tử ức chế, còn enzym điều hoà là enzym xúc tác bước đầu tiên. Chẳng hạn, khi tế bào tạm thời không sản xuất protein thì isoleucin được tổng hợp bởi con đường này không được rút đi. Khi nồng độ của nó tăng lên thì isoleucin sẽ chiếm vị trí ức chế của enzym 1 và "đóng cửa" ngay con đường sản xuất nó một cách hữu hiệu. Quá trình đó gọi là điều hoà ngược bằng sản phẩm của phản ứng cuối cùng. Nhiều con đường điều hoà phức tạp hơn theo những mô hình khác nhau, nhưng rất nhiều trong số đó vẫn là cơ chế tương tự điều hoà ngược. Như vậy, sự điều hoà các con đường chuyển hoá lại bắt nguồn từ các nguyên lý của động học và chuyển dịch TTCB.

Chương 8

SỰ HÌNH THÀNH VÀ CÁC TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH

MỤC TIÊU

1. *Nêu định nghĩa và cách phân loại các dung dịch, các nồng độ.*
2. *Giải thích các thông tin về trạng thái của một chất nguyên chất được ghi trên giản đồ pha.*
3. *Trình bày các nguyên nhân về liên kết và nhiệt động hoá học trong quá trình hoà tan hình thành dung dịch.*
4. *Vận dụng được định luật phân bố, định luật Henry, các định luật Raoult và Van't Hoff cho các loại dung dịch để giải thích và giải quyết những vấn đề từ thực tế.*

1. NHỮNG VẤN ĐỀ CHUNG VỀ SỰ HÌNH THÀNH DUNG DỊCH

1.1. Định nghĩa - Phân loại

– Các hệ phân tán: một chất phân tán thành những hạt rất nhỏ vào trong một chất khác làm thành một hệ phân tán. Có tất cả 9 hệ phân tán (bảng 8.1).

Bảng 8.1. *Các hệ phân tán*

	Hệ phân tán	Ví dụ
1.	K/K (khí phân tán trong khí)	Không khí
2.	L/K (lỏng phân tán trong khí)	Sương mù
3.	R/K (rắn phân tán trong khí)	Hơi iod thăng hoa; bụi; khói trong không khí
4.	K/L (khí phân tán trong lỏng)	Nước thiên nhiên hoà tan oxy; nước uống có gas (CO_2)
5.	L/L (lỏng phân tán trong lỏng)	Cồn trong nước; nhũ tương
6.	R/L (rắn phân tán trong lỏng)	Các muối, đường hoà tan trong nước; huyền phù; keo
7.	K/R (khí phân tán trong rắn)	Hydro bị hấp phụ trong platin
8.	L/R (lỏng phân tán trong rắn)	Hơi nước bị hấp phụ trong than hoạt, silicagel
9.	R/R (rắn phân tán trong rắn)	Các hợp kim; khoáng chất; thuỷ tinh màu; men sứ, ceramic

Theo nghĩa rộng, người ta gọi tất cả các hệ phân tán như thế là dung dịch; chất phân tán thành những hạt rất nhỏ (phân tử, ion, hoặc một tập hợp của chúng) gọi là *chất tan*; môi trường phân tán gọi là *dung môi*. Vậy, dung dịch gồm chất tan và dung môi. Người ta thường quy định dung môi là cấu tử mà ở dạng tinh khiết nó có trạng thái tập hợp giống như dung dịch (ví dụ, dung dịch nước của các muối, thì dĩ nhiên nước là dung môi). Nếu cả hai cấu tử (chất tan và dung môi) có trạng thái tập hợp như nhau (ví dụ, rượu và nước), thì dung môi là cấu tử có lượng lớn hơn.

– Thông thường người ta gọi *dung dịch là một hệ phân tán mà dung môi là một chất lỏng*. Dung dịch lỏng là hệ phân tán phổ biến và quan trọng nhất trong tự nhiên và trong sinh quyển. Giáo trình này cũng chỉ nghiên cứu kiểu dung dịch như thế. Dung dịch mà dung môi là chất lỏng lại được chia thành 3 loại tuỳ theo kích thước của tiểu phân (hạt) chất tan.

Bảng 8.2 trình bày sự phân loại và đặc tính các dung dịch lỏng.

Bảng 8.2. *Phân loại các dung dịch lỏng dựa trên kích thước tiểu phân chất tan*

Loại	Kích thước chất tan	Đặc tính dung dịch	Ví dụ các chất tan
• Dung dịch thật, gồm: - Dung dịch các chất không điện ly (dung dịch phân tử). - Dung dịch các chất điện ly.	< 1 nm	Chất tan không nhìn thấy được trong kính hiển vi điện tử; đi qua được các màng siêu lọc và màng bán thấm; khuếch tán nhanh.	Các phân tử oxy, glucose; các ion đơn giản
• Dung dịch keo	1÷100 nm	Chất tan không thấy được trong kính hiển vi thường, nhưng có thể phát hiện trong kính siêu hiển vi, thấy được trong kính hiển vi điện tử; lọt qua giấy lọc thường, nhưng không qua được màng bán thấm; khuếch tán rất chậm.	Keo bạc clorid $(AgCl)_n$; polymer thiên nhiên hoặc tổng hợp
• Hỗn dịch, gồm: - Nhũ tương (nhũ dịch), hệ L/L - Huyền phù, hệ R/L	> 100 nm	Chất tan nhìn thấy được trong các loại kính hiển vi; không qua được giấy lọc thường, không thẩm tích qua màng bán thấm; không khuếch tán	Các hạt khoáng; phù sa; các nhũ tương và huyền phù dược dụng; các tế bào hồng cầu trong máu

Sự phân loại dung dịch (hệ phân tán lỏng) theo những giới hạn kích thước của tiểu phân chất tan (chất phân tán) chỉ là tương đối. Các đại phân tử như các polysaccharid, các protein và các polymer ở kích thước đủ lớn, có thể vừa tạo ra dung dịch phân tử (dung dịch thật), vừa tạo dung dịch keo. Một vài nhũ tương hoặc huyền phù chứa cùng loại hạt phân tán có kích thước nhỏ hơn

một chút thì được xếp vào dung dịch keo, còn lớn hơn một chút lại được phân loại là hỗn dịch. Những dung dịch chứa chất tan tinh khiết được điều chế trong phòng thí nghiệm hoặc trong công nghệ dùng cho mục đích nghiên cứu hoặc làm thuốc. Dung dịch trong thiên nhiên, đặc biệt trong các môi trường sinh học, đều là những dung dịch phức tạp. Ví dụ, sữa động vật là một dung dịch phức tạp, gồm 87 - 89% nước (dung môi); 2,7 - 4,5% lipid (ở dạng nhũ tương, tự tách thành váng sữa dùng làm bơ); 2,7 - 3,8% casein (là protid sữa ở dạng dung dịch keo, có thể tách riêng làm phó mát) và 4,5 - 4,7% lactose (đường sữa) cùng với các muối khoáng, các vitamin (ở dạng dung dịch thật). Máu người là một ví dụ khác về một hệ phân tán bao gồm cả 3 loại dung dịch lỏng điển hình và rất phức tạp. Hồng cầu, bạch cầu, tiểu cầu là những tế bào máu, chiếm 40 - 46% thể tích máu, tạo thành hệ phân tán thô (hỗn dịch) trong huyết tương. Huyết tương chiếm 54 - 60% thể tích máu (chủ yếu là nước chiếm 90% khối lượng huyết tương, đóng vai trò dung môi) vừa là dung dịch keo (vì chứa các đại phân tử như các albumin; protein; phức hợp protein - lipid), vừa là dung dịch thật (vì chứa các chất hoà tan là những phân tử nhỏ: oxy; glucose; các hormon, enzym; các chất vô cơ Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, HCO_3^{2-}, phosphat, sắt, đồng, cobalt, selen...; các chất cặn bã do tế bào đào thải ra như CO_2, urê, creatinin, các acid và sắc tố mật...).

Những kiến thức trình bày trong giáo trình này chủ yếu là cho dung dịch thật, gọi chung là dung dịch. Hệ phân tán keo được đề cập ở chuyên đề riêng.

1.2. Các cách biểu thị nồng độ

Bảng 8.3. *Các loại nồng độ*

Loại nồng độ	Ký hiệu	Định nghĩa
+ Phần trăm theo khối lượng (KL)	% (KL/KL)	Số g chất tan trong 100 g dung dịch
+ Phần nghìn theo khối lượng	‰ (KL/KL)	Số g chất tan trong 1000 g dung dịch
+ Phần trăm theo thể tích (V)	% (V/V)	Số mL chất tan trong 100 mL dung dịch
+ Phần trăm theo khối lượng-thể tích	% (KL/V)	Số g (hoặc số mg) chất tan trong 100 mL dung dịch
+ Phần nghìn theo khối lượng-thể tích	‰ (KL/V) hoặc g/L	Số g chất tan trong 1000 mL (= 1 L) dung dịch
+ Mol	M, mol/L	Số mol chất tan trong 1 L dung dịch
+ Đương lượng	N	Số đương lượng gam chất tan trong 1 L dung dịch
+ Molan	m	Số mol chất tan trong 1000 g (= 1 kg) dung môi
+ Phần mol	X hoặc N	Tỉ số giữa số mol một chất trong dung dịch và tổng số mol các chất có trong dung dịch (nếu tính ra % thì gọi là phần trăm mol)

Nồng độ là cách biểu thị thành phần định lượng của một dung dịch. Nó có thể biểu thị lượng chất tan trong một thể tích xác định của dung dịch hoặc lượng chất tan trong một khối lượng xác định của dung dịch hoặc của dung môi. Lượng chất tan trong dung dịch càng lớn thì nồng độ càng lớn và ngược lại. Bảng 8.3 tóm tắt các loại nồng độ thường được dùng trong hoá học và Y- Dược.

Dưới đây là một số ví dụ cụ thể về các loại nồng độ hay gặp.

– Nồng độ %, ‰ theo khối lượng/khối lượng:

Ví dụ: Dung dịch KNO_3 10% có nghĩa là có 10 g KNO_3 trong 100 g dung dịch. Dung dịch các acid đặc H_2SO_4, HNO_3 và HCl bán trên thị trường có nồng độ tương ứng bằng 96%, 65% và 36%.

Bởi vì, đo thể tích dung dịch dễ dàng hơn đo khối lượng, nên người ta thường ghi khối lượng riêng kèm theo cho loại dung dịch này, để chuyển đổi từ khối lượng chất cần lấy sang thể tích dung dịch cần đong. Ví dụ, HCl 36% có D = 1,179 g/mL (ở 20°C).

Dung dịch NaCl 9‰ có nghĩa là có 9 g NaCl trong 1000 g dung dịch.

– Nồng độ %, ‰ theo khối lượng/thể tích (thường được viết g/100 mL, g/L...):

Ví dụ: Dung dịch glycerin 10 g/100 mL, glucose 50 g/L có nghĩa là có 10 g glycerin trong 100 mL dung dịch, có 50 g glucose trong 1 lít dung dịch cho 2 dung dịch tương ứng đã kể.

– Nồng độ mol/L (M):

Mol là một lượng chất chứa số hạt cùng kiểu cấu trúc (phân tử, nguyên tử, ion, electron, proton...) bằng số Avogadro $6,022.10^{23}$. Thường sử dụng là mol/L, số phân tử gam/L.

Các dung dịch có nồng độ mol bằng nhau thì chứa cùng số lượng hạt chất tan trong những thể tích dung dịch bằng nhau (chú ý: hạt chất tan phải cùng kiểu cấu trúc).

Ví dụ: Dung dịch NaOH 2M, nghĩa là trong 1 lít dung dịch này có 2 mol hay 2 mol × 40 g/mol = 80 g NaOH.

Dung dịch chứa phenobarbital 0,001M và NaCl 0,1M, nghĩa là trong 1 lít dung dịch như thế có 0,001 mol × 232,32 g/mol = 0,2323 g phenobarbital ($C_{12}H_{12}N_2O_3$ = 232,32) và 0,1 mol × 58,45 g/mol = 5,8450 g NaCl (M = 58,45).

Trong 1 lít dung dịch NaCl 1M có 1 mol × 58,45 g/mol = 58,45 g NaCl. Xem NaCl điện ly hoàn toàn thành các ion, thì trong 1 lít dung dịch như thế cũng có 1 mol ion Na^+ (23 g Na^+) và 1 mol Cl^- (35,45 g Cl^-).

Ngược lại, dung dịch Na_2CO_3 1M có trong 1 lít dung dịch của nó 1 mol CO_3^{2-} (60 g CO_3^{2-}) và 2 mol Na^+ (2 mol × 23 g/mol = 46 g Na^+), với điều kiện gần đúng rằng trong dung dịch, cứ 1 phân tử natri carbonat thì điện ly ra 1 ion CO_3^{2-} và 2 ion Na^+.

– Nồng độ đương lượng (N):

Ví dụ: H_2SO_4 0,5N là dung dịch chứa 0,5 đương lượng gam H_2SO_4 trong 1 lít dung dịch.

Khái niệm đương lượng của 1 chất xuất phát từ định luật đương lượng của Dalton nêu ra năm 1792 (xem chương 1). Gọi đương lượng của một chất là E, ta có thể nêu các công thức tính E trong các phản ứng trao đổi và oxy hoá khử như sau:

$$E_{\text{nguyên tố}} = \frac{\text{Khối lượng nguyên tử}}{\text{Hoá trị}}$$

Ví dụ: $E_{oxy} = \frac{16}{2} = 8$

$$E_{ion} = \frac{\text{Khối lượng ion}}{|\text{Điện tích ion}|}$$

Ví dụ: $E_{Al^{3+}} = \frac{27}{3} = 9$

$$E_{SO_4^{2-}} = \frac{96}{2} = 48$$

$$E_{acid} = \frac{\text{Khối lượng phân tử acid}}{\text{Số ion } H^+ \text{ điện ly từ một phân tử acid}}$$

Ví dụ: $E_{HCl} = \frac{36,45}{1} = 36,45$

$$E_{H_2SO_4} = \frac{98}{2} = 49$$

$$E_{base} = \frac{\text{Khối lượng phân tử base}}{\text{Số ion } OH^- \text{ điện ly từ một phân tử base}}$$

Ví dụ: $E_{NaOH} = \frac{40}{1} = 40$

$$E_{muối} = \frac{\text{Khối lượng phân tử muối}}{|\text{Điện tích ion (dương hoặc âm)}| \times \text{Số ion (dương hoặc âm)}}$$

Ví dụ: $E_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{342}{3 \times 2} = 57$

$$E_{OX(Kh)} = \frac{\text{Khối lượng tiểu phân (phân tử, nguyên tử, ion)}}{\text{Số electron nhận (hoặc cho) của một tiểu phân dạng oxy hoá (hoặc dạng khử)}}$$

Ở đây, $E_{OX(Kh)}$ là đương lượng của dạng oxy hoá hoặc của dạng khử.

Ví dụ, tìm đương lượng của chất oxy hoá và chất khử trong phản ứng:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Căn cứ theo số electron mà một phân tử $KMnO_4$ nhận bằng 5 và số electron mà một phân tử $FeSO_4$ cho bằng 1, ta xác định được đương lượng của chất oxy hoá là:

$$E_{KMnO_4} = \frac{158}{5} = 31,6$$

và đương lượng của chất khử là:

$$E_{FeSO_4} = \frac{151,8}{1} = 151,8$$

Vì hoá trị của nguyên tố, số H^+ hay OH^- điện ly của acid hay base, số electron nhận hoặc cho của chất oxy hoá hoặc chất khử có thể thay đổi tuỳ theo điều kiện của phản ứng, nên đương lượng của một chất cũng có những giá trị biến đổi.

Đương lượng là một đại lượng không có thứ nguyên. Trong hoá học người ta thường dùng:

+ Đương lượng gam của một chất là khối lượng của chất đó biểu diễn bằng gam và có trị số bằng đương lượng của nó.
+ Mili đương lượng gam, ký hiệu mE, bằng 1/1000 đương lượng gam và lấy đơn vị khối lượng là miligam.

Ví dụ, có các công thức tính sau:

$$\text{Đương lượng gam của chất (g/E)} = \frac{\text{Khối lượng chất (g/mol)}}{\text{Số đương lượng/mol}}$$

$$\text{Mili đương lượng gam của chất (mg/mE)} = \frac{\text{Khối lượng chất (mg/mol)}}{\text{Số đương lượng/mol}}$$

Trường hợp chất phân tán trong dung dịch thì từ các công thức trên có thể suy ra:

$$\text{Đương lượng gam của chất (g/E)} = \frac{\text{Số gam chất/lít}}{\text{Số đương lượng/lít}}$$

$$\text{Mili đương lượng gam của chất (mg/mE)} = \frac{\text{Số miligam chất/lít}}{\text{Số mili đương lượng/lít}}$$

Ví dụ: Biết trong 1 lít huyết tương của máu người có 100mg Ca^{2+}. Tính:

a. Số mili đương lượng gam của Ca^{2+} trong 1 lít huyết tương?

b. Số miligam $CaCl_2.2H_2O$ để pha 750ml dung dịch có nồng độ ion Ca^{2+} tương đương trong huyết tương?

Giải:

a. $E_{Ca^{2+}} = \frac{40}{2} = 20\ g/E$ hoặc $20\ mg/mE$

ta có:

$$20\ mg/mE = \frac{100\ mg/lít}{\text{Số mili đương lượng/lít}}$$

Vậy, số mili đương lượng của Ca^{2+}/lít (huyết tương):

$$= \frac{100\ mg/lít}{20\ mg/mE} = 5\ mE/lít\ (huyết\ tương)$$

b. $E_{CaCl_2.2H_2O} = \frac{147}{1\times 2} = 73,5\ g/E$ hoặc $73,5\ mg/mE$

ta có:

$$73,5\ mg/mE = \frac{\text{Số miligam chất/lít}}{5\ mE/lít}$$

Nên, số miligam chất ($CaCl_2.2H_2O$)/lít = 73,5 mg/mE x 5 mE/lít = 367,5 mg/lít

Để pha 750ml dung dịch cần:

$$= \frac{750\ ml}{1000\ ml} \times 367,5\ mg = 275\ mg\ CaCl_2.2H_2O$$

- Nồng độ molan (m):

Nồng độ molan không bị biến đổi theo nhiệt độ, vì khác với thể tích, khối lượng dung môi không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Ví dụ: Dung dịch NaCl 0,173m trong dung môi nước, nghĩa là có 0,173 mol NaCl trong 1000 g nước, đó chính là dung dịch NaCl 1% theo khối lượng.

- Nồng độ phần mol (X):

Nếu n_A là số mol dung môi A và n_B là số mol chất tan B, thì nồng độ phần mol của chất tan B là:

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

và nồng độ phần mol của dung môi A là:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

Đương nhiên: $X_A + X_B = 1$

Ví dụ: Tính nồng độ phần mol của các chất trong dung dịch gồm 142 g isopropanol (C_3H_7OH) và 58,0 g nước.

Giải:

$$\text{Số mol } C_3H_7OH = \frac{142\text{ g } C_3H_7OH}{60{,}09\text{ g } C_3H_7OH / 1\text{ mol } C_3H_7OH} = 2{,}36\text{ mol } C_3H_7OH$$

$$\text{Số mol nước} = \frac{58{,}0\text{ g } H_2O}{18{,}02\text{ g } H_2O / 1\text{ mol } H_2O} = 3{,}22\text{ mol } H_2O$$

$$X_{C_3H_7OH} = \frac{\text{Số mol mol } C_3H_7OH}{\text{Tổng số mol dung dịch}} = \frac{2{,}36\text{ mol}}{2{,}36\text{ mol} + 3{,}22\text{ mol}} = 0{,}423$$

$$X_{H_2O} = \frac{\text{Số mol } H_2O}{\text{Tổng số mol dung dịch}} = \frac{3{,}22\text{ mol}}{2{,}36\text{ mol} + 3{,}22\text{ mol}} = 0{,}577$$

$$X_{C_3H_7OH} + X_{H_2O} = 0{,}423 + 0{,}577 = 1$$

1.3. Cân bằng pha

Quá trình hình thành và những đặc tính của dung dịch liên quan chặt chẽ đến cân bằng và biến đổi các pha. Quy tắc pha của Gibbs cho biết quy luật chính xác và tổng quát về mặt nhiệt động lực học đối với tất cả các hệ cân bằng.

- Các khái niệm và định nghĩa:
  - *Hệ đồng thể* là hệ mà các phần khác nhau của nó có cùng thành phần, cùng tính chất hoá học và nhiệt động.
  - *Hệ dị thể* là hệ mà ở các phần khác nhau của nó thì khác nhau về thành phần và các tính chất hoá học, nhiệt động.
  - *Pha* là tập hợp các phần đồng thể trong hệ có thành phần, tính chất đồng nhất và được giới hạn với các phần đồng thể khác của hệ bởi các mặt phân cách rõ rệt.

Số pha trong hệ được kí hiệu bằng chữ Φ.

Hệ chỉ có một pha (Φ = 1) là hệ đồng thể. Hệ chứa 2 pha trở lên (Φ > 1) là hệ dị thể.

Ví dụ: Nước trong cốc là một hệ đồng thể, chỉ có một pha lỏng (Φ = 1). Thêm các cục nước đá vào cốc nước thì được hệ dị thể gồm 2 pha (Φ = 2): pha lỏng là nước và pha rắn là các cục nước đá. Hoặc ở sự phân huỷ calci carbonat có cân bằng:

$$CaCO_3\,(r) \rightleftharpoons CaO\,(r) + CO_2\,(k)$$

tồn tại 3 pha (Φ = 3) gồm một pha khí tạo bởi CO_2, một pha rắn tạo bởi $CaCO_3$ và pha rắn thứ hai tạo bởi CaO.

+ *Cấu tử* là các chất hoá học có mặt trong hệ. Ở các ví dụ trên thì hệ 2 pha (Nước ↔ Nước đá) chỉ có một cấu tử là H_2O; còn ở hệ 3 pha (cân bằng phân huỷ calci carbonat) có 3 cấu tử là $CaCO_3$, CaO và CO_2.

+ *Số cấu tử độc lập*, được kí hiệu bằng chữ C, là số cấu tử tối thiểu đủ để mô tả thành phần của hệ. Nói cách khác, đó là số cấu tử tối thiểu mà khi đã biết nồng độ của chúng là đủ để xác định thành phần của hệ.

Giữa số cấu tử và số cấu tử độc lập (C) có mối quan hệ:

C = Số cấu tử - Số phương trình liên hệ giữa các cấu tử (8-1)

Ví dụ, có cân bằng sau:

$$PCl_5\,(k) \rightleftharpoons PCl_3\,(k) + Cl_2\,(k)$$

thì C = 3 - 1 = 2 cấu tử độc lập, vì hệ gồm 3 cấu tử nhưng có 1 phương trình liên hệ giữa chúng. Sở dĩ như vậy vì chỉ cần biết nồng độ của 2 cấu tử là có thể suy ra nồng độ của cấu tử thứ 3 nhờ vào hằng số cân bằng của hệ. Theo đó, thành phần của cả hệ được xác định.

Trường hợp giữa các cấu tử không có phương trình liên hệ nào thì số cấu tử độc lập C = số cấu tử trong hệ.

+ *Số bậc tự do*, kí hiệu bằng chữ F, là số thông số cường độ của hệ có thể thay đổi tuỳ ý mà không làm thay đổi số pha và số cấu tử của các pha đó. Đây chính là số thông số độc lập của hệ, chủ yếu là nhiệt độ, áp suất và nồng độ.

– Quy tắc pha:

Quy tắc pha do Gibbs thiết lập năm 1876 bằng con đường nhiệt động. Đó là một định luật tổng quát, chính xác và đơn giản cho phép dự đoán sự thay đổi số pha trong hệ phụ thuộc vào thay đổi điều kiện bên ngoài và vào số cấu tử độc lập. Biểu thức của quy tắc pha được viết:

$$F = C - \Phi + 2 \qquad (8\text{-}2)$$

Ở đây, F là số bậc tự do (số thông số độc lập của hệ)

C là số cấu tử độc lập

Φ là số pha

và số 2 là đại diện cho 2 thông số bên ngoài có thể ảnh hưởng đến hệ là áp suất và nhiệt độ.

Vậy, đối với hệ cân bằng chỉ chịu ảnh hưởng của hai yếu tố bên ngoài là áp suất và nhiệt độ thì số bậc tự do của hệ bằng số cấu tử độc lập trừ đi số pha cộng với 2.

Ví dụ: Hệ một cấu tử là nước, số cấu tử độc lập cũng là 1 (C = 1), có các trường hợp sau:

+ Nếu hệ chỉ có nước lỏng (Φ = 1) thì:

$$F = 1 - 1 + 2 = 2$$

Hệ có 2 bậc tự do, nghĩa là ta có thể thay đổi tuỳ ý nhiệt độ (trong khoảng từ 0^oC đến 100^oC) và bất kì áp suất nào mà vẫn không làm thay đổi số pha và cấu tử của hệ. Đó là hệ nhị biến.

+ Nếu hệ cân bằng là Nước lỏng $\rightleftharpoons$ Hơi nước (Φ = 2) thì:

$$F = 1 - 2 + 2 = 1$$

Hệ có 1 bậc tự do, nghĩa là khi thay đổi nhiệt độ thì áp suất hơi của hệ thay đổi một cách đơn trị: áp suất hơi nước bão hoà cân bằng với nước lỏng là hoàn toàn xác định ở tại mỗi nhiệt độ. Nói cách khác, tại mỗi nhiệt độ xác định chỉ có một giá trị của áp suất hơi bão hoà của nước. Đó là hệ nhất biến.

+ Nếu hệ cân bằng có 3 pha (Φ = 3)

thì: $$F = 1 - 3 + 2 = 0$$

Hệ không có bậc tự do nào cả, nghĩa là nhiệt độ và áp suất của hệ hoàn toàn xác định (ở T = 273,16°K và áp suất hơi nước P = 0,006 atm). Người ta không thể duy trì cân bằng này nếu thay đổi dù chỉ một thông số nhiệt độ hoặc áp suất hơi. Gọi đấy là hệ bất biến.

Kết quả vận dụng quy tắc pha cho nước trên đây cũng áp dụng được cho tất cả các hệ một cấu tử (hệ một chất nguyên chất) - xem tóm tắt ở bảng 8.4 và được thể hiện trên sơ đồ pha của phần tiếp theo.

Bảng 8.4. *Vận dụng quy tắc pha (F = C - Φ + 2) cho các hệ một cấu tử (số cấu tử độc lập C = 1)*

Hệ	Số pha (Φ)	Số bậc tự do (F = 1 - Φ + 2)	Chú giải/Ví dụ
Khí, Lỏng hoặc Rắn	1	F = 1 - 1 + 2 = 2	Hệ nhị biến; gồm tất cả các điểm trên vùng Hơi, Lỏng, Rắn được xác định bởi 2 thông số P, T tuỳ ý
Khí ⇌ Lỏng Lỏng ⇌ Rắn hoặc Khí ⇌ Rắn	2	F = 1 - 2 + 2 = 1	Hệ nhất biến; gồm các điểm nằm trên đường phân cách hai pha (ví dụ, các đường OA, OB, OC trên hình 8.4, 8.5) được xác định đơn trị hoặc P hoặc T
Khí Rắn ⇌ Lỏng	3	F = 1 - 3 + 2 = 0	Hệ bất biến; chỉ có một điểm là giao điểm của 3 đường phân cách các vùng, không có thông số nào (P hoặc T) được thay đổi tự do (ví dụ, điểm O trên hình 8.4, 8.5)

Quy tắc pha thể hiện ở phương trình (8-2) có thể được thiết lập như sau:

Giả sử có một hệ cân bằng gồm n chất phân bố trong Φ pha. Để biết nồng độ các chất trong mỗi pha ta chỉ cần biết (n - 1) nồng độ, bởi vì nồng độ của chất còn lại được suy ra từ hằng số cân bằng. Tổng số nồng độ đặc trưng cho hệ Φ pha là (n - 1)Φ, tức là có (n - 1)Φ biến số độc lập bên trong hệ. Nếu kể thêm 2 biến số độc lập bên ngoài là nhiệt độ và áp suất thì tổng các biến số độc lập sẽ là (n - 1)Φ + 2.

Mặt khác, ở trạng thái cân bằng, mỗi chất có (Φ - 1) phương trình liên hệ, bởi vì mỗi chất tự cân bằng với nó trong Φ pha (thể hiện qua các hằng số cân bằng, hoặc qua cân bằng về thế hoá học - xem chương 6). Ví dụ, nếu hệ chỉ có 2 pha thì chỉ có một phương trình liên hệ cho mỗi chất. Nếu hệ có n chất thì sẽ có (Φ - 1)n phương trình liên hệ. Khi giữa nồng độ các chất còn có k phương trình liên hệ (ví dụ, giữa các nồng độ phần mol có một phương trình liên hệ, vì $X_1 + X_2 + ... + X_i = 1$) thì tổng số phương trình liên hệ giữa các biến số độc lập sẽ là (Φ - 1)n + k.

Rõ ràng là số bậc tự do F của hệ phải bằng tổng số biến số độc lập trừ đi tổng số phương trình liên hệ giữa các biến số đó, vậy:

$$F = [(n - 1)\Phi + 2] - [(\Phi - 1)n + k]$$
$$= (n - k) - \Phi + 2$$

Theo hệ thức (8-1), (n - k) = Số cấu tử (số chất) - Số phương trình liên hệ giữa các cấu tử = C là số cấu tử độc lập, vậy:

$$F = C - \Phi + 2$$

Phương trình (8-2) đã được chứng minh. Lưu ý: khi hệ ở điều kiện T = const hoặc P = const thì phương trình (8-2) trở thành:

$$F = C - \Phi + 1 \qquad (8\text{-}2')$$

Nếu hệ vừa đẳng nhiệt (T = const) vừa đẳng áp (P = const) thì:

$$F = C - \Phi \qquad (8\text{-}2'')$$

– Bản chất cân bằng và biến đổi pha:

Các thực nghiệm hàng ngày thường tiến hành trong những hệ mở, nhiệt và chất toả vào môi trường hoặc được bổ sung liên tục từ môi trường. Biến đổi như thế là không thuận nghịch. Ngược lại, trong hệ kín, các biến đổi là thuận nghịch dưới những điều kiện xác định.

– Cân bằng Lỏng - Hơi:

Trong một bình hở đựng chất lỏng, các phân tử trên bề mặt sẽ bay hơi khi chúng có động năng đủ lớn để thắng sức hút của khối lỏng. Năng lượng được cấp bởi nhiệt của môi trường xung quanh làm cho khối lỏng bay hơi đến hết.

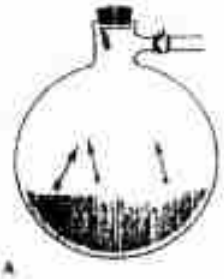
Nếu chất lỏng được đựng trong bình kín ở nhiệt độ hằng định, và giả thiết ban đầu bình là chân không, các phân tử chất lỏng trên bề mặt có động năng lớn sẽ bay hơi (hình 8.1A). Số phân tử trong pha hơi tăng, áp suất của hơi trong bình cũng tăng dần. Ở một thời điểm nào đó, số phân tử bay hơi từ pha lỏng và số phân tử từ pha hơi ngưng tụ trở lại pha lỏng bằng nhau (hình 8.1B). Tại điểm này, áp suất của hơi là hằng định ở nhiệt độ đã cho. Ở mức độ vĩ mô, hiện tượng hoá hơi như dừng lại, nhưng ở cấp độ vi mô, các phân tử vẫn tách ra và ngưng đọng trên bề mặt chất lỏng với tỷ lệ bằng nhau, hệ đạt trạng thái cân bằng động:

$$\text{Lỏng} \rightleftharpoons \text{Hơi}$$

Hình 8.1C biểu diễn quá trình vừa mô tả.

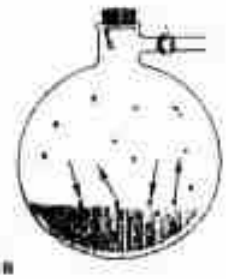
Áp suất hơi trong bình kín ở trạng thái cân bằng gọi là *áp suất hơi bão hoà*, hoặc *áp suất hơi cân bằng*, đơn giản người ta cũng chỉ gọi là *áp suất hơi*. Giả sử, nếu có thể làm bình mở rộng hoặc co lại (như thay đổi thể tích trong hệ xilanh - pittông) mà vẫn còn tồn tại hai pha lỏng - hơi, thì áp suất hơi trong bình cuối cùng vẫn không thay đổi.

Hình 8.1.



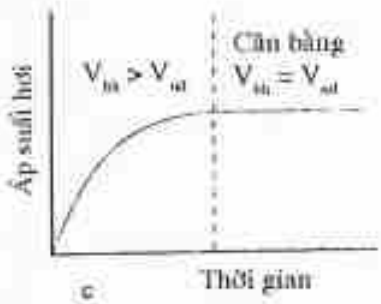
A

A. Trong bình kín ở nhiệt độ nhất định không khí đã được hút ra hết, áp suất ban đầu bằng 0. Các phân tử bay hơi tạo áp suất tăng dần trên mặt chất lỏng.



B

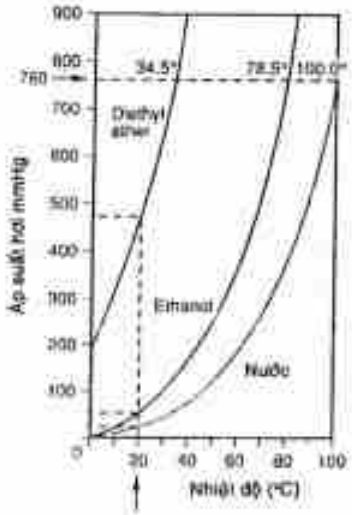
B. Khi số phân tử bay hơi bằng số phân tử ngưng đọng trở lại bề mặt lỏng, quá trình bay hơi đạt trạng thái cân bằng, áp suất hơi đạt giá trị hằng định.



C

C. Đồ thị áp suất hơi - thời gian: áp suất hơi tăng chừng nào tốc độ bay hơi (V_{bh}) lớn hơn tốc độ ngưng đọng (V_{nd}). Ở cân bằng, áp suất hơi là hằng số vì các tốc độ đó bằng nhau. Áp suất tại điểm này gọi là áp suất hơi của chất lỏng ở nhiệt độ nhất định.

Áp suất hơi của một chất phụ thuộc vào nhiệt độ: nói chung, nhiệt độ càng cao, áp suất hơi càng lớn là do số phân tử có động năng đủ lớn vượt qua lực nội phân tử của chất lỏng càng nhiều. Như vậy, *lực giữa các phân tử (lực Van der Waals) càng yếu, chất lỏng có áp suất hơi càng lớn*. Hình 8.2 cho thấy áp suất hơi là hàm của nhiệt độ đối với ba chất lỏng khác nhau. Ở mỗi trường hợp, đường cong có độ dốc tăng nhanh theo nhiệt độ, vì số phân tử có năng lượng đủ lớn để thoát khỏi chất lỏng tăng mạnh khi nhiệt độ tăng. Mặt khác, tại nhiệt độ nhất định, chất với lực giữa các phân tử yếu nhất sẽ có áp suất hơi lớn nhất: lực định hướng trong diethyl ether yếu hơn liên kết hydro trong ethanol, liên kết hydro trong ethanol lại yếu hơn đa liên kết hydro trong nước. Vì thế, áp suất hơi tại nhiệt độ xác định (hình 8.2 ở 20°C) của 3 chất lỏng lần lượt giảm dần.



Hình 8.2. *Áp suất hơi là hàm của nhiệt độ đối với ba chất lỏng khác nhau. Ở nhiệt độ nhất định (ví dụ 20°C) diethyl ether có áp suất hơi lớn nhất và nước là nhỏ nhất, bởi vì ở diethyl ether lực Van der Waals nhỏ nhất, còn ở nước là mạnh nhất. Đường nằm ngang từ 760 mmHg chỉ ra những điểm sôi của các chất lỏng, là nhiệt độ tại đó áp suất hơi bằng áp suất khí quyển (ở mực nước biển)*

Sự tương quan không tuyến tính giữa áp suất hơi và nhiệt độ (hình 8.2) được biểu thị qua phương trình Clausius - Clapeyron:

$$\ln P = \frac{-\Delta H_{hh}}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + C \qquad (8\text{-}3)$$

Ở đây, P là áp suất hơi (mmHg, torr)

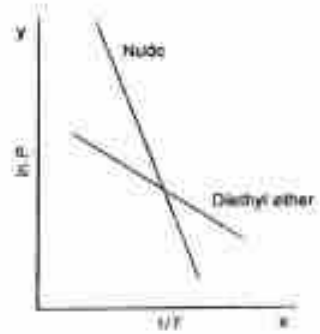
T là nhiệt độ tuyệt đối (K)

ΔH_{hh} là Enthalpy hoá hơi, nhiệt hoá hơi, là năng lượng cần thiết để chuyển 1 mol các phân tử chất lỏng thành hơi

R là hằng số khí (8,314 J/mol.K)

C là một hằng số

Phương trình (8.3) có thể biểu diễn thành đường thẳng (ví dụ cho nước và diethyl ether ở hình 8.2) như trên đồ thị 8.3. Đồ thị này cho thấy mối quan hệ giữa lnP và 1/T theo phương trình y = mx + b, ở đây y = lnP, x = 1/T, m (độ dốc) = $-\Delta H_{hh}/R$ và b (tung độ y khi x = 0) = C.



Hình 8.3. *Đồ thị tuyến tính của tương quan áp suất hơi - nhiệt độ*

Phương trình Clausius - Clapeyron cho một đường thẳng nếu biểu diễn trên đồ thị quan hệ lnP và 1/T. Các độ dốc ($-\Delta H_{hh}/R$) cho phép xác định nhiệt hoá hơi của hai chất lỏng. Lưu ý là độ dốc rất lớn (dựng đứng) đối với nước vì ΔH_{hh} của nước lớn hơn nhiều.

Phương trình (8-3) và đồ thị (8-3) cho phép xác định ΔH_{bh} của một chất. Tuy nhiên, khi xét một cặp điểm và lấy hiệu số giữa chúng, ta có thể xác định ΔH_{bh} mà không cần dùng đến đồ thị, vì khi ấy phương trình (8-3) được viết:

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = \frac{-\Delta H_{bh}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{\Delta H_{bh}(T_2 - T_1)}{RT_1T_2} \qquad (8\text{-}4)$$

Với phương trình (8-4), khi đã biết ΔH_{bh}, ta có thể tính được áp suất hơi (P_2) ở nhiệt độ bất kỳ (T_2) hoặc tính được nhiệt độ ở áp suất bất kỳ, nếu được biết P_1, T_1.

Ví dụ, biết áp suất hơi của ethanol (CH_3–CH_2–OH) ở 34,9°C là 115 mmHg và ΔH_{bh} của nó là 40,5 kJ/mol, tính nhiệt độ (°C) khi áp suất hơi là 760 mmHg.

Giải:

Thay các dữ liệu đã cho vào phương trình (8-4), chú ý sử dụng hoặc chuyển đổi dùng các đơn vị đo phù hợp với các đại lượng trong phương trình:

$$\ln\frac{760\,\text{mmHg}}{115\,\text{mmHg}} = \left(-\frac{40{,}5\times10^3\,\text{J/mol}}{8{,}31\,\text{J/mol.K}}\right)\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{(34{,}9\,^{0}\text{C}+273{,}16)\,\text{K}}\right]$$

$$1{,}89 = \left(-4{,}87\times10^3.\text{K}^{-1}\right)\left[\frac{1}{T_2} - \left(3{,}247\times10^{-3}\right)\text{K}\right]$$

$$T_2 = 350\ \text{K}$$

Chuyển T_2 thành °C:

$$T_2 = 350\ \text{K} - 273{,}16 = 77^{0}\text{C}$$

Ethanol đạt áp suất hơi 760 mmHg (bằng áp suất khí quyển) tại nhiệt độ 77°C. Đây cũng chính là nhiệt độ sôi của ethanol ở điều kiện thường (nhiệt độ sôi của các chất sẽ còn thảo luận tiếp sau). Tra sổ tay hoá học, ta tìm thấy t^{0}_{s} (ethanol) = 78,5°C, không khác nhiều so với kết quả đã tính theo phương trình của Clausius - Clapeyron ở trên (= 77°C).

Quan hệ giữa áp suất hơi và nhiệt độ sôi: trong hệ hở, áp suất khí quyển nén lên bề mặt chất lỏng. Khi nhiệt độ tăng, các phân tử rời khỏi bề mặt lỏng càng nhiều và chuyển động càng nhanh ngay cả trong toàn khối chất lỏng. Tại nhiệt độ nào đó, động năng của các phân tử đủ lớn để tạo thành các bong bóng hơi ngay trong nội bộ chất lỏng, khi đó chất lỏng sôi. Ở nhiệt độ thấp hơn, các bong bóng hơi sẽ bị vỡ trước khi chúng được hình thành vì khí quyển có áp suất lớn hơn áp suất hơi trong bóng hơi. Vậy, *nhiệt độ sôi của một chất là nhiệt độ mà tại đó áp suất hơi của chất bằng áp suất bên ngoài*. Trong điều kiện thông thường, áp suất bên ngoài là áp suất khí quyển. Nhiệt cấp cho hệ được chuyển thành động năng của các phân tử để thắng sức hút nội phân tử trong toàn bộ pha lỏng khi chuyển thành pha hơi. Sự sôi bắt đầu và nhiệt độ

là hằng số cho đến khi pha lỏng hoàn toàn biến mất. Sự sôi không thể xảy ra trong hệ kín vì áp suất bên ngoài lại chính là áp suất của hơi thoát ra từ bề mặt chất lỏng, mà áp suất này liên tục tăng khi nhiệt độ tăng. Vì lẽ đó, sự sôi không phải là một hiện tượng cân bằng.

Áp suất bên ngoài có thể thay đổi nên nhiệt độ sôi của chất cũng thay đổi theo. *Nhiệt độ sôi bình thường được quy định là nhiệt độ sôi xảy ra tại áp suất khí quyển tiêu chuẩn* (760 mmHg = 760 torr, hoặc 101,3 kPa). Trên hình 8.2, đường nằm ngang đứt nét song song với trục hoành chỉ ra các điểm sôi của ba chất lỏng.

Vì điểm sôi là nhiệt độ mà tại đó áp suất hơi của chất lỏng bằng áp suất bên ngoài, bởi vậy chúng ta hiểu các đường cong trên hình 8.2 cũng chính là các đường biểu diễn của áp suất bên ngoài tương ứng với nhiệt độ sôi. Ví dụ, đường cong của nước cho biết nước sôi ở 100°C tại 760 mmHg (ứng với mặt biển); sôi ở 94°C tại 610 mmHg (trên đỉnh núi cao) và sôi ở 72°C tại 270 mmHg (trên đỉnh Everest cao 8850 m thuộc vùng núi Himalaia). Ngược lại, nước cũng có thể sôi trên 100°C nếu tạo ra áp suất bên ngoài lớn hơn 760 mmHg (như trong các nồi hấp tiệt trùng có van điều chỉnh áp suất).

- Cân bằng Rắn - Lỏng:

Các tiểu phân trong chất rắn dao động liên tục quanh vị trí cân bằng. Khi tăng nhiệt độ, chúng dao động kịch liệt hơn. Đến lúc nào đó, có một số tiểu phân đạt được động năng đủ lớn tách khỏi mạng lưới tinh thể và trở thành tự do: sự nóng chảy bắt đầu. Khi đó, có nhiều tiểu phân chuyển vào pha lỏng (nóng chảy), nhưng ngược lại cũng có một số tiểu phân trong pha lỏng va chạm với pha rắn và trở thành cấu trúc tinh thể (gọi là đông đặc, hoá rắn, hoặc kết tinh). Khi các pha còn tiếp xúc nhau, một cân bằng động được thiết lập nếu tốc độ nóng chảy bằng tốc độ kết tinh. *Nhiệt độ mà tại đó tồn tại cân bằng này gọi là nhiệt độ nóng chảy (điểm nóng chảy), đó cũng là nhiệt độ đông đặc (điểm đông đặc)*, chỉ khác nhau chiều biến đổi pha. Tương tự như điểm sôi, *nhiệt độ là hằng định ở điểm nóng chảy* chừng nào cả 2 pha còn tồn tại (nhiệt cấp vào hệ được chuyển thành động năng cho các phân tử bứt khỏi mạng lưới tinh thể trong suốt quá trình nóng chảy, chứ không phải để tăng nhiệt độ của hệ). Vì chất lỏng và chất rắn hầu như không có tính chịu nén, nên áp suất chỉ có tác động rất nhỏ đến tốc độ chuyển động của các tiểu phân trong quá trình nóng chảy hay đông đặc. Do vậy, khác với nhiệt độ sôi, nhiệt độ đông đặc chịu ảnh hưởng rất ít bởi áp suất. Điều đó được thấy trên đồ thị áp suất (trục y) - nhiệt độ (trục x): sự chuyển đổi pha Rắn - Lỏng của hầu hết mọi chất là một đường thẳng gần như dựng đứng, hơi nghiêng sang phải ở nhiệt độ cao (đường OB, hình 8.4). Sở dĩ như vậy, vì các chất lỏng chiếm không gian (thể tích) nhiều hơn các chất rắn, nên ở áp suất cao (làm co thể tích), các tiểu phân lỏng cần có

động năng lớn hơn (tức là nhiệt độ cao hơn) để tăng không gian, tăng thể tích (nguyên lý Le Chatelier). Chú ý: nước là một ngoại lệ, sẽ xét riêng.

– Cân bằng Rắn - Hơi:

Các chất rắn nói chung có áp suất hơi nhỏ hơn áp suất hơi của chất lỏng rất nhiều. Thăng hoa, hiện tượng một chất rắn biến đổi trực tiếp thành hơi, thường hiếm gặp, vì các điều kiện về áp suất và nhiệt độ để hiện tượng xảy ra là không bình thường cho hầu hết các chất. Chỉ một số chất rắn có áp suất hơi lớn ở điều kiện thường mới thăng hoa, ví dụ đá khô CO_2, một số chất diệt mối mọt hoặc khử mùi ở dạng rắn, iod... Một chất thăng hoa dễ hơn nóng chảy khi sự liên hợp giữa các lực nội phân tử và áp suất là không đủ lớn để giữ các tiểu phân lại gần nhau, chúng dễ tách khỏi trạng thái rắn. Đồ thị áp suất - nhiệt độ vẽ cho đường cong Rắn - Hơi chỉ ra ảnh hưởng trên phạm vi rộng của áp suất, nghĩa là đường cong này giống như đường cong Lỏng - Hơi khi nó được kéo dài lên phía trên theo hướng nhiệt độ tăng.

– Giản đồ pha của chất nguyên chất:

Để mô tả đầy đủ những biến đổi pha của một chất ở điều kiện khác nhau về nhiệt độ và áp suất, chúng ta xây dựng một giản đồ pha (giản đồ trạng thái). Giản đồ là đồ thị P - T, trên đó liên kết lại các đường cong Lỏng - Hơi, Rắn - Lỏng, Rắn - Hơi mà chúng ta vừa giải thích phía trên và thấy rõ hơn quy tắc pha của Gibbs. Hình dạng giản đồ pha của CO_2 là đặc trưng cho hầu hết các chất (hình 8.4). Giản đồ pha cung cấp thông tin về trạng thái vật lý của một chất trong khoảng biến đổi rộng của áp suất và nhiệt độ, gồm những điểm chính yếu sau:

1. Các vùng của giản đồ: mỗi vùng (Rắn, Lỏng, Hơi) tương ứng với một pha (trạng thái) của chất. Pha bền vững trong vùng của nó đối với bất kỳ giá trị nào của cặp thông số P - T (hệ nhị biến). Nói chung, pha rắn bền vững ở nhiệt độ thấp, áp suất cao; pha hơi bền ở nhiệt độ cao, áp suất thấp; pha lỏng bền ở điều kiện trung gian.

2. Các đường giữa các vùng: các đường phân chia 3 vùng là những đường cong chuyển pha (đã thảo luận phía trên). Mỗi điểm trên các đường này chỉ ra một cặp giá trị P - T, ở đó 2 pha cùng tồn tại trong cân bằng (hệ nhất biến).

Đường OA gọi là đường sôi (hoặc hoá lỏng).

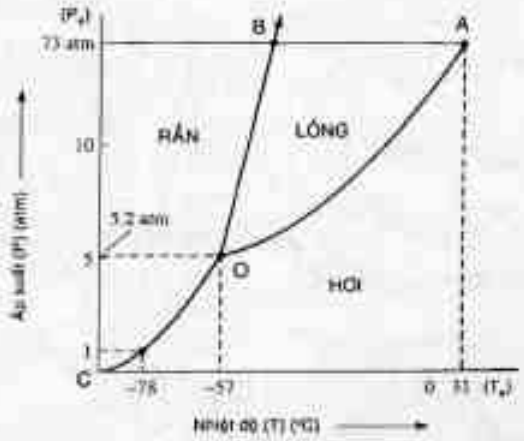
Đường OB gọi là đường nóng chảy (hoặc đông đặc, hoá rắn).

Đường OC gọi là đường thăng hoa (hoặc kết tụ).

3. Điểm tới hạn (A): đường Lỏng - Hơi kết thúc ở điểm tới hạn A. Khi chất lỏng được đun nóng trong bình kín, nó giãn nở và khối lượng riêng giảm dần theo thời gian, áp suất hơi tăng dần, do đó khối lượng riêng của hơi trên mặt

chất lỏng cũng tăng theo. Tại nhiệt độ tới hạn T_K, khối lượng riêng của pha lỏng và pha hơi bằng nhau, bề mặt giới hạn giữa hai pha biến mất. Động năng trung bình của các phân tử từ trên nhiệt độ này lớn đến mức hơi không thể ngưng đọng thành lỏng cho dù áp suất lớn bao nhiêu. Áp suất tương ứng ở nhiệt độ T_K gọi là áp suất tới hạn P_K (xem thêm chương 5, mục 2.1). Ở nhiệt độ cao hơn T_K sẽ tồn tại một dòng vật chất siêu hơi, siêu lỏng. Đó không phải là chất lỏng, cũng không phải là hơi (khí) bình thường.

4. Điểm ba (O): ba đường cong chuyển pha gặp nhau tại O gọi là điểm ba, tại đó cho biết một cặp giá trị duy nhất của hai thông số P - T để ba trạng thái cùng tồn tại trong cân bằng: điểm ba là bất biến, vì không thể thay đổi bất kỳ một đại lượng nào (T hoặc P) mà không làm mất đi cân bằng đồng thời của cả ba pha. Điểm ba được xem là điểm kỳ dị, vì tại đây, như trên hình 8.4 cho thấy: áp suất hơi của pha rắn và pha lỏng bằng nhau; CO_2 vừa thăng hoa vừa kết tụ, vừa nóng chảy vừa đông đặc, vừa sôi vừa hoá lỏng. Từ đó, chúng ta hiểu vì sao đá khô CO_2 không thể nóng chảy ở điều kiện thường: áp suất điểm ba của CO_2 là 5,1 atm, chất lỏng CO_2 vì thế không thể tồn tại. Khi chất rắn CO_2 được đun nóng ở 1,0 atm, nó sẽ thăng hoa ở -78°C thành khí CO_2 rất nhanh (xem đường gãy nét nằm ngang xuất phát từ 1,0 atm trên hình 8.4). Giả sử, áp suất khí quyển của trái đất chẳng hạn là 5,2 atm, chúng ta sẽ nhìn thấy cục đá khô CO_2 chảy lỏng trong cốc cho đến hết ở -57°C, trước khi nó sôi và bốc hơi đến cạn.



Hình 8.4. *Giản đồ pha của CO_2 đặc trưng cho hầu hết các chất:đường Rắn - Lỏng nghiêng sang bên phải (độ dốc > 0) khi áp suất tăng - biểu thị mật độ pha rắn lớn hơn mật độ pha lỏng*

Hệ số góc của ba đường OA, OB, OC được xác định bởi *phương trình Clausius - Clapeyron:*

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{CP}}{T\,\Delta V} \qquad (8\text{-}5)$$

Ở đây, ΔH_{CP} là nhiệt chuyển pha (biến thiên Enthalpy của quá trình chuyển pha)

ΔV là biến thiên thể tích giữa hai pha

T là nhiệt độ tại điểm chuyển pha

[Có thể chứng minh phương trình (8-5). Như đã biết, các quá trình ở trạng thái cân bằng $\Delta G = 0$. Theo đó, khi hai pha A và B nằm cân bằng với

nhau thì thế hoá, tức là thế đẳng áp mol riêng phần của chúng phải bằng nhau:

$$\mu_A = \mu_B \quad \text{hoặc} \quad G_A = G_B$$

Nếu thay đổi P và (hoặc) T mà cân bằng vẫn được bảo toàn thì G của chúng phải biến đổi sao cho:

$$dG_A = dG_B$$

Vận dụng phương trình [(6-60), chương 6] $dG = VdP - SdT$, ta có:

$$V_A dP - S_A dT = V_B dP - S_B dT$$

hoặc

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_A - S_B}{V_A - V_B} = \frac{\Delta S_{CP}}{\Delta V}$$

ΔS_{CP} là Entropy chuyển pha của hệ. Vận dụng phương trình [(6-50), chương 6] trong trường hợp cân bằng, thì:

$$\Delta S_{CP\,(He)} = -\Delta S_{(Môi\ trường)} = \frac{\Delta H_{CP}}{T}$$

Thay ΔS_{CP} vào phương trình trên, ta có:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{CP}}{T\Delta V}$$

Vậy, phương trình (8-5) đã được chứng minh.

Ta thấy, với quá trình hoá hơi (sôi) và thăng hoa thì pha hơi có thể tích rất lớn so với pha lỏng hoặc pha rắn, do đó ΔV có thể thay bằng $V_{Hơi}$:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{CP}}{TV_{Hơi}} = \frac{\Delta H_{CP} \times P}{TRT} = \frac{P\Delta H_{CP}}{RT^2}$$

hoặc:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{CP}}{R}\frac{dT}{T^2} \qquad (8\text{-}6)$$

Lấy tích phân phương trình (8-6), ta thu được phương trình (8-3) cho biết quan hệ giữa áp suất hơi và nhiệt độ (đã vận dụng phía trên).

Với quá trình nóng chảy, $V_{Rắn}$ và $V_{Lỏng}$ không khác nhau nhiều, phương trình (8-5) khi đó được viết dưới dạng thuận tiện cho vận dụng:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = T\frac{V_{Lỏng} - V_{Rắn}}{\Delta H_{CP}} \qquad (8\text{-}7)$$

Sơ đồ pha của nước khác một chút so với dạng chung, phản ánh tính chất đặc biệt của nó (hình 8.5).

Trong hệ kín, đường cong áp suất hơi OA chính là đường áp suất hơi của nước phụ thuộc nhiệt độ ở hình 8.2. Một số giá trị của các cặp P - T xác định bằng thực nghiệm ghi ở bảng 8.5.

Bảng 8.5. *Áp suất hơi nước (bão hoà) ở các nhiệt độ*

Nhiệt độ (°C)	Áp suất hơi nước (mmHg = torr)	Nhiệt độ (°C)	Áp suất hơi nước (mmHg = torr)
-10	2,1	60	149
0	4,6	70	234
10	9,2	80	355
20	17,5	90	526
30	31,8	95	634
40	55,3	100	760
50	92,5	101	788

Đường OA đi lên kết thúc tại A, đó là *điểm tới hạn của nước* (ở 374°C và 218 atm) và đi xuống kết thúc tại O, đó là *điểm ba* (ở 0,0098°C và 4,58 mmHg = 0,006 atm).

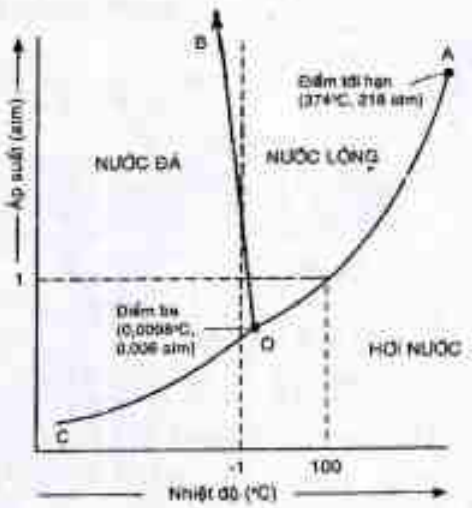
Chú ý: ở hệ hở, *đường OA gọi là đường cong sôi* (hoặc đường hoá lỏng); nhiệt độ ghi ở bảng 8.5 khi ấy là nhiệt độ sôi tương ứng với áp suất bên ngoài (cũng là áp suất hơi nước trong bong bóng hơi hình thành trong lòng nước lỏng).

Đường OB mô tả điều kiện cân bằng Rắn - Lỏng (Nước đá - Nước). Khác với những chất khác, *đường OB của nước có độ dốc âm* (nghiêng sang bên trái; phương trình (8-7) có giá trị âm), nghĩa là khi áp suất bên ngoài tăng trên bề mặt nước đá, nó sẽ nóng chảy ở nhiệt độ thấp hơn. Đó là do khối lượng riêng của nước đá nhỏ hơn nước lỏng, nên khi áp suất tăng trên nước đá (ví dụ ở 0°C) nó sẽ chuyển thành nước lỏng, tức là chuyển thành trạng thái có thể tích nhỏ hơn để tăng không gian của hệ, làm giảm áp suất ngoài tác động vào hệ (Nguyên lí Le Chatelier). Theo đó, *hệ dễ nóng chảy ở áp suất cao, nhiệt độ nóng chảy (hoặc đông đặc) vì thế hạ thấp hơn*.

OC là đường thăng hoa, các điểm trên đó mô tả trạng thái cân bằng Rắn - Hơi. Ở áp suất thấp hơn điểm ba, pha lỏng không tồn tại, pha rắn thăng hoa trực tiếp chuyển thành hơi [ứng dụng quan trọng của hiện tượng này là làm khô các chất ở nhiệt độ và áp suất thấp, gọi là *phương pháp đông khô*: các chất thuốc, chất sinh học hoặc thực phẩm chứa nước và kém bền với nhiệt trước hết được làm lạnh ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ đông đặc (0°C) cho nước đóng băng, sau đó hạ áp suất để nước đá thăng hoa thành hơi và được hút ra khỏi buồng sấy]. Ở nhiệt độ thấp hơn điểm ba, chẳng hạn tại -1°C trên giản đồ pha,

nếu tăng áp suất cho pha hơi thì đầu tiên hơi sẽ chuyển thành nước đá, sau đó ở áp suất cao hơn nữa sẽ chuyển thành nước lỏng. Điểm ba của nước nằm ở áp suất thấp (0,006 atm), nên khi *đun nóng nước đá ở áp suất khí quyển (1,0 atm) nó chuyển thành lỏng ở O°C, đó là điểm nóng chảy của nước đá ở điều kiện thường* (giao điểm giữa đường OB và đường đứt nét nằm ngang xuất phát từ 1,0 atm).

- Bài tập vận dụng: Nếu tăng áp suất 1 atm thì điểm đông đặc của nước lỏng (điểm nóng chảy của nước đá) thay đổi thế nào? Biết: ở 0°C (T = 273,16°K) ΔH_{CP} (= ΔH_{dd} = ΔH_{nc}) = 1440 cal/mol, thể tích mol của nước = 18,018 và của nước đá = 19,651 cm^3/mol.



Hình 8.5. *Giản đồ pha của nước: đường Rắn - Lỏng nghiêng sang bên trái (độ dốc < 0) khi áp suất tăng - biểu thị mật độ pha rắn (nước đá) nhỏ hơn mật độ pha lỏng (nước)*

Giải:

Để thu được sự thay đổi độ/atm theo phương trình (8-7), trước hết chuyển các đại lượng về đơn vị do thống nhất:

$\Delta V = V_{Lỏng} - V_{Rắn}$ = (18,018- 19,651) cm^3/mol = -1,633 cm^3/mol

ΔH_{dd} = 1440 cal/mol × 4,184 × 10^7 ec/cal

= 6025 × 10^7 ec/mol = 6025 × 10^7 dyn.cm/mol

Đưa các giá trị vào phương trình (8-7) với lưu ý: phải nhân cả phương trình đó với giá trị tương đương 1,013 × 10^6 dyn/cm^2 cho mỗi atm:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{273{,}16 \text{ độ} \times (-1{,}633 \text{ cm}^3/\text{mol})}{6025 \times 10^7 \text{ dyn.cm/mol}} \times 1{,}013 \times 106 \text{ dyn/cm}^2\text{.atm}$$

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = -0{,}0075 \text{ độ/atm}$$

Vậy, tăng áp suất 1 atm sẽ làm hạ điểm đông đặc của nước khoảng 0,0075°, hoặc tăng áp suất khoảng 133 atm sẽ làm hạ điểm đông đặc của nước khoảng 1°.

Như đã biết, áp suất điểm ba của nước trong hệ kín không có không khí là 0,006 atm. Khi tăng áp suất từ 0,006 atm đến 1 atm thì điểm đông đặc hạ thấp khoảng 0,0075° (xem kết quả trên). Điểm đông đặc còn cần hạ thấp thêm 0,0023° bởi sự có mặt của không khí hoà tan trong nước tại 1 atm. Vì vậy,

điểm đông đặc của nước ở điều kiện thường là thấp thêm $0{,}0075^0 + 0{,}0023^0 = 0{,}0098^0$ so với điểm ba, nghĩa là tại 0^0C.

1.4. Độ tan - Những yếu tố ảnh hưởng đến độ tan của các chất

1.4.1. Khái niệm - Định nghĩa

– Dung dịch thật biểu hiện vừa là hỗn hợp cơ học đơn thuần, vừa là hợp chất hoá học.

Là hỗn hợp vì thành phần của dung dịch không xác định, có thể biến đổi trong một giới hạn rộng và trong tính chất chung của dung dịch, ta vẫn phát hiện ra nhiều tính chất riêng của các cấu tử (mùi vị, màu sắc, hoá tính).

Là hợp chất hoá học vì dung dịch có tính đồng nhất. Mặt khác, sự hình thành dung dịch có kèm theo hiệu ứng nhiệt và biến đổi về thể tích, giống như các quá trình hoá học.

Như vậy, về hình thức, dung dịch chiếm vị trí trung gian hỗn hợp và hợp chất hoá học.

– Dung dịch loãng hoặc đặc, bão hoà và quá bão hoà.

Khi cho chất tan rắn vào một dung môi sẽ xảy ra hai quá trình. Quá trình tách hạt chất tan từ bề mặt tiếp xúc giữa chất tan và dung môi, gọi là quá trình hoà tan, có tốc độ hoà tan υ_{ht} (số hạt chất tan chuyển vào dung môi trong một đơn vị thời gian). Các hạt chất tan đã ở trong dung môi có thể gặp lại bề mặt của chất tan rồi bị giữ lại trong cấu trúc chung, đó gọi là quá trình kết tinh, có tốc độ υ_{kt} (số hạt chất tan trở lại cấu trúc chung trong một đơn vị thời gian). Ban đầu, tốc độ hoà tan lớn hơn tốc độ kết tinh. Nhưng khi trong dung môi đã có nhiều hạt chất tan (nồng độ chất tan trong dung dịch lớn) thì tốc độ kết tinh lớn dần, tốc độ hoà tan nhỏ dần. Có thể tồn tại 3 trường hợp (xét ở cùng nhiệt độ):

+ Nếu $\upsilon_{ht} > \upsilon_{kt}$, đó là *dung dịch loãng hoặc đặc*, còn có thể hoà tan thêm chất tan (năng lượng Gibbs hoà tan của hệ $\Delta G_{ht} < 0$).

+ Nếu $\upsilon_{ht} = \upsilon_{kt}$, đó là *dung dịch bão hoà*, chất tan không thể hoà tan thêm được nữa, đúng hơn là: trong một đơn vị thời gian, có bao nhiêu hạt chất tan chuyển vào dung dịch thì cũng có chừng ấy hạt từ dung dịch trở về cấu trúc ban đầu của chất tan. Quá trình hoà tan đạt đến trạng thái cân bằng, gọi tắt là cân bằng hoà tan - một cân bằng động ($\Delta G_{ht} = 0$).

+ Nếu $\upsilon_{ht} < \upsilon_{kt}$, đó là *dung dịch quá bão hoà*, chứa lượng chất tan vượt quá lượng chất tan trong dung dịch bão hoà. Loại dung dịch này được tạo thành khi làm nguội chậm và yên tĩnh một dung dịch bão hoà ở nhiệt độ cao. Đây là trường hợp cân bằng không bền vững ($\Delta G_{ht} > 0$). Lượng dư chất tan trong dung dịch quá bão hoà sở dĩ chưa kết tinh (kết tủa) ngay vì chưa tạo được mầm tinh thể, để từ đó phát triển

thành những tinh thể lớn. Khi ta khuấy, lắc dung dịch, hoặc cọ đũa thuỷ tinh vào thành bình chứa dung dịch, hoặc bỏ vào dung dịch một hạt tinh thể chất tan đồng loại để tạo mầm tinh thể khởi mào, thì lập tức chất tan dư trong dung dịch quá bão hoà sẽ kết tinh.

– Định nghĩa độ tan:

Độ tan của một chất trong một dung môi là nồng độ dung dịch bão hoà bền vững của chất đó ở nhiệt độ và áp suất nhất định.

Như vậy, có bao nhiêu cách biểu thị nồng độ thì có bấy nhiêu cách biểu thị độ tan. Thông thường, người ta chọn cách biểu thị độ tan bằng số gam chất tan được bão hoà trong 100g dung môi, hoặc số mL khí bão hoà trong 100mL dung môi ở điều kiện nhất định về nhiệt độ và áp suất.

Những chất có độ tan lớn hơn 10g/100g dung môi, được gọi là những *chất dễ tan*; có độ tan từ $1\text{-}10^{-3}$g/100g dung môi là những *chất khó tan* và có độ tan bé hơn 10^{-3}g/100g dung môi là những *chất thực tế không tan*.

Không có chất nào là tuyệt đối không tan.

Bảng 8.6 là ví dụ về độ tan của một số chất trong dung môi nước và bảng 8.7 là độ tan của KI trong các dung môi khác nhau.

Bảng 8.6. *Độ tan của một số chất trong nước (g/100g H_2O, ở 20°C)*

Chất	Độ tan	Chất	Độ tan
Glucose	200,0	$CaSO_4$	0,2
CsCl	186,5	$CaCO_3$	$1,3.10^{-3}$
LiCl	78,5	AgCl	$1,5.10^{-4}$
KBr	65,0	AgI	$1,7.10^{-5}$
NaCl	36,0		
KCl	23,8		
H_3BO_3	5,0		

Bảng 8.7. *Độ tan của KI trong một số dung môi (g/100g dung môi, ở 20°C)*

Dung môi	Độ tan
Nước (H_2O)	113,60
Rượu metylic (CH_3OH)	17,65
Aceton (CH_3COCH_3)	1,32
Nitrometyl (CH_3NO_2)	0,31
Nitrobenzen ($C_6H_5NO_2$)	$1,80.10^{-4}$
Etylacetat ($CH_3COOC_2H_5$)	$1,30.10^{-4}$

1.4.2. Những lực tương tác khi hoà tan

– Có ba biến cố xảy ra khi một chất hoà tan vào một chất khác:

a. Các tiểu phân chất tan tách rời nhau.

b. Một lượng các tiểu phân dung môi tách rời nhau để dành chỗ cho các tiểu phân chất tan.

c. Các tiểu phân chất tan và dung môi hoà hợp với nhau tạo thành một pha đồng thể (dung dịch).

Bảng 8.8. *So sánh năng lượng của các loại liên kết trong phân tử và giữa các phân tử*

Lực liên kết	Mô hình	Tương tác	Năng lượng (kJ/mol)	Ví dụ
Trong phân tử				
Ion		Cation - Anion	400-4000	NaCl KF
Cộng hoá trị		Hạt nhân - Cặp e^-	150-1100	H-H Cl-Cl
Kim loại		Các cation - Electron không định xứ	75-1000	Fe Zn Cs
Giữa các phân tử				
Ion - Lưỡng cực		Điện tích ion - Điện tích lưỡng cực	40-600	$Na^+\cdots O\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$
Lưỡng cực - Lưỡng cực		Điện tích các lưỡng cực	5-25	I–Cl···Cl–I
Liên kết hydro		Liên kết phân cực của H - Điện tích lưỡng cực	10-40	$H\begin{matrix}O-H\cdots O-H\\ \quad H\end{matrix}$
Ion - Lưỡng cực cảm ứng		Điện tích ion - Mây e^- phân cực	3-15	$Fe^{2+}\cdots O_2$
Lưỡng cực - Lưỡng cực cảm ứng		Điện tích lưỡng cực - Mây e^- phân cực	2-10	H–Cl···Cl–Cl
Khuếch tán		Các mây e^- phân cực	0,05-40	F–F···F–F

Vậy, một quá trình hoà tan có xảy ra hay không sẽ phụ thuộc vào độ mạnh tương đối của các lực liên kết giữa các phân tử chất tan - chất tan, dung môi - dung môi và chất tan - dung môi.

Khi biết được các lực liên kết, chúng ta có thể dự đoán những chất tan nào sẽ hoà tan trong dung môi nào.

- Kiến thức về cấu tạo chất chỉ ra rằng, tất cả các lực tạo ra liên kết trong phân tử và giữa các phân tử đều là tương tác tĩnh điện của các điện tích trái dấu. Các lực tạo ra liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử là tương đối mạnh, vì đó là tương tác giữa các điện tích lớn (của hạt nhân, đám mây electron, ion dương hoặc âm) ở những khoảng cách nhỏ (cỡ nguyên tử). Ngược lại, các lực tạo ra liên kết giữa các phân tử là tương đối yếu, vì các điện tích nhỏ (của các lưỡng cực) nằm ở khoảng cách lớn (cỡ phân tử).

Bảng 8.8 đưa ra sự so sánh năng lượng các loại liên kết trong phân tử (liên kết hoá học thực thụ) và các loại liên kết giữa các phân tử (liên kết Van der Waals, liên kết hydro).

- Cần chú ý trong sử dụng bảng 8.8:
  + Theo định luật Coulomb, lực hút (F) giữa các điện tích trái dấu tỷ lệ trực tiếp với điện tích các ion (q^+, q^-) và tỷ lệ nghịch với bình phương khoảng cách giữa chúng (d):

$$F \sim \frac{q^+ q^-}{d^2} \qquad (8\text{-}8)$$

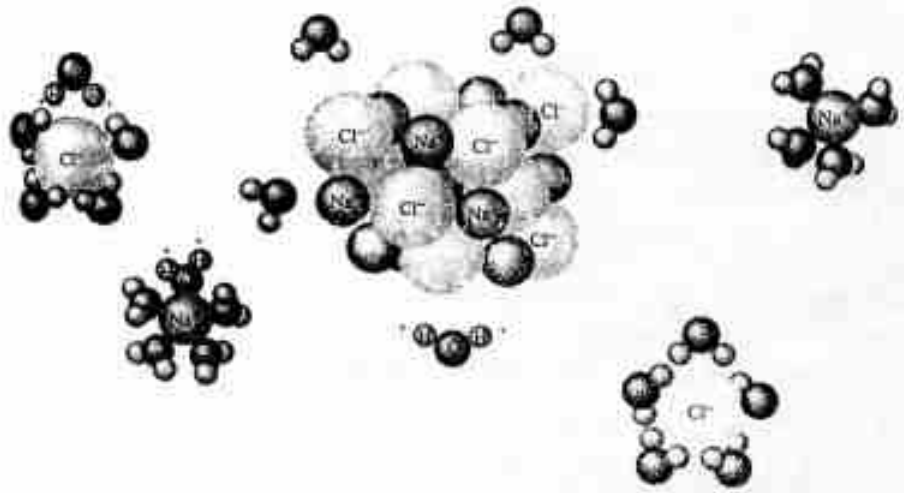
Năng lượng (E) là lực nhân khoảng cách ($F \times d$), do đó năng lượng hút tỷ lệ trực tiếp với các điện tích và tỷ lệ nghịch với khoảng cách giữa chúng:

$$E \sim \frac{q^+ q^-}{d} \qquad (8\text{-}9)$$

Trong cấu tạo chất, thuật ngữ về các loại lực liên kết và theo đó là năng lượng liên kết, được sử dụng để chỉ rõ động lực tương tác giữa các tiểu phân.

  + Liên kết ion thể hiện cả hai kiểu liên kết trong phân tử và liên kết giữa các phân tử.
  + Các thành phần của lực Van der Waals kê ra trong bảng cần được hiểu theo nghĩa rộng, gồm lực liên kết giữa các lưỡng cực: vĩnh cửu - vĩnh cửu, vĩnh cửu - cảm ứng, khuếch tán - khuếch tán hoặc giữa ion - vĩnh cửu, ion - cảm ứng; liên kết hydro (xem tương tự như lực giữa các lưỡng cực vĩnh cửu - vĩnh cửu hoặc ion - vĩnh cửu) và kể cả lực liên kết giữa các ion.

Lực liên kết ion - lưỡng cực có vai trò chủ yếu trong quá trình hoà tan các hợp chất ion trong nước. Lực này lớn hơn lực hút giữa các ion nên có thể phá vỡ cấu trúc tinh thể ion của muối và hoà tan nó. Khi một ion được tách ra, các phân tử nước bám quanh bằng cực trái dấu tạo thành ion hydrat. Đó là *hiện tượng hydrat hoá* khi hoà tan (hình 8.6) (nếu dung môi khác nước gọi là *hiện tượng solvat hoá*). Vỏ các phân tử nước bao quanh mỗi ion không có cấu trúc cố định vì chúng còn tương tác với các phân tử nước khác của cả khối dung môi trong dung dịch qua các cầu nối hydro. Tuy nhiên, có những hợp chất hydrat khá bền, khi chất tan tách khỏi dung dịch, các phân tử nước vẫn nằm trong tinh thể chất tan, ví dụ các muối hydrat $CuSO_4.5H_2O$; $Na_2B_4O_7.10H_2O$; $MgSO_4.7H_2O$; $Na_2SO_4.10H_2O$ v.v...



Hình 8.6. *Quá trình hoà tan NaCl trong nước và sự hình thành các ion hydrat Na^+ (aq) và Cl^- (aq)*

Liên kết hydro là loại lực đặc biệt lưỡng cực - lưỡng cực chịu trách nhiệm về khả năng của nước hoà tan nhiều hợp chất hữu cơ phân tử lớn chứa O, N, F như các alcol, các đường, các amin, các chất có gắn flo vào khung phân tử.

Lực liên kết ion - lưỡng cực cảm ứng luôn trợ giúp cho hoà tan các hợp chất ion (các muối) trong nước hoặc trong các dung môi ít phân cực. Lực này cũng có thể dùng giải thích sự tạo thành ion phức iodid khi hoà tan iod trong dung dịch kali iodid:

$$I_2 + K^+I^- \rightarrow K^+I_3^-$$

Lực liên kết lưỡng cực - lưỡng cực cảm ứng là loại lực yếu, vì cực cảm ứng xuất hiện luôn chỉ là những phần điện tích nhỏ trong tương tác. Loại lực này trợ giúp cho hoà tan các khí như oxy, nitơ, khí trơ trong nước. Các loại xăng, dầu hoả... dùng pha loãng nước sơn, các dung môi dùng hoà tan dầu, mỡ là nhờ cơ chế hoạt động của lực liên kết lưỡng cực - lưỡng cực cảm ứng.

Lực khuếch tán luôn xuất hiện ở mọi thời điểm, giúp cho sự hoà tan của mọi chất trong mọi dung môi. Nó trở thành lực liên kết chính yếu trong hoà tan giữa các chất không phân cực vào nhau. Ví dụ, lực này làm cho dầu mỏ trở thành hỗn hợp đồng nhất (dung dịch của các loại hydro carbon phức tạp).

– Sự hoà tan các chất rắn, chất lỏng:

Kinh nghiệm pha chế trong hoá học đã rút ra quy tắc đơn giản: *giống nhau thì hoà tan vào nhau*. Nói cách khác theo bản chất cấu tạo, các chất cùng kiểu lực liên kết giữa các phân tử thì có thể hoà tan vào nhau. Bởi vì, nếu các lực liên kết giữa các phân tử chất tan - chất tan giống như hoặc gần như lực liên kết giữa các phân tử dung môi - dung môi thì chúng dễ dàng thay thế nhau, "lẫn" vào nhau để hình thành dung dịch (biến cố c) mà không cần vượt qua sự cách biệt của hàng rào năng lượng (để thực hiện biến cố a và b như đã nêu ở phần đầu để mục này).

Nước hoà tan các muối, vì lực liên kết ion - lưỡng cực giữa nước và các ion là rất tương đồng với lực liên kết mạnh giữa các ion trong tinh thể muối, do đó chúng có thể thay thế nhau. Cũng chính các muối đó nhưng lại không tan trong dung môi hexan (C_6H_{14}), vì lực liên kết ion - lưỡng cực cảm ứng giữa các ion và dung môi không phân cực là yếu, không thể thay thế lực liên kết ion trong muối. Tương tự, dầu mỡ không tan trong nước vì các lực liên kết lưỡng cực - lưỡng cực cảm ứng giữa nước - dầu mỡ không thể thay thế lực liên kết hydro giữa các phân tử nước. Tuy nhiên, dầu mỡ lại hoà tan trong hexan vì lực khuếch tán trong chất này thay thế tốt cho lực khuếch tán trong chất kia.

Trong các dung môi khác nhau, độ hoà tan của các chất cũng phụ thuộc vào lực liên kết giữa những phần của phân tử chất tan với dung môi. Ví dụ, xét độ tan của một dãy alcol trong hai dung môi là nước và hexan. Hai dung môi này có độ phân cực khác xa nhau (momen lưỡng cực $\mu_{H_2O} = 1,84$ D và $\mu_{C_6H_{14}} = 0$). Chất tan là những alcol chứa một nhóm hydroxyl (–OH) liên kết với chuỗi hydrocarbon, công thức chung $CH_3(CH_2)_nOH$, với n = 0 đến 5 (bảng 8.9).

Chú ý trước tiên là chuỗi hydrocarbon trở lên dài hơn thì độ hoà tan của alcol trong nước giảm. Chúng ta hiểu điều này khi nhìn các phân tử alcol bao gồm hai phần: nhóm –OH phân cực và chuỗi hydrocarbon không phân cực. Nhóm –OH tạo lực liên kết hydro mạnh với nước và tạo lực liên kết yếu (lưỡng cực - lưỡng cực cảm ứng) với hexan. Khi chất tan là các alcol nhỏ (1 đến 3 C), nhóm –OH là một phần tương đối lớn của phân tử thì các phân tử chất tan tương tác với nhau bằng lực liên kết hydro, giống như giữa các phân tử dung môi (nước). Vì vậy, khi trộn lẫn, liên kết hydro mạnh trong chất tan và trong dung môi đổi chỗ lẫn nhau thành liên kết hydro mạnh giữa chất tan - dung môi. Kết quả là các alcol nhỏ hoà tan vô hạn vào nước. Khi chuỗi hydrocarbon không phân cực dài hơn (4 đến 6 C), nhóm –OH chỉ còn là một phần nhỏ của phân tử, lực liên kết hydro giữa các phân tử alcol khi đó không còn đủ khả

năng phân rẽ các liên kết hydro mạnh trong nước để chen lấn, lẫn vào dung môi (nước). Và như đã thấy ở bảng 8.9, độ hoà tan trong nước giảm từ alcol 3 C đến 6 C.

Bảng 8.9. *Độ hoà tan của dãy alcol trong nước và trong hexan*

Alcol	Trong nước ở 20°C (mol/100g H_2O)	Trong hexan ở 20°C (mol/100g C_6H_{14})
CH_3OH (methanol)	∞	0,12
CH_3CH_2OH (ethanol)	∞	∞
$CH_3CH_2CH_2OH$ (propanol)	∞	∞
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ (butanol)	0,11	∞
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ (pentanol)	0,030	∞
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ (hexanol)	0,0058	∞

Tình thế sẽ ngược lại, nếu dung môi là hexan. Ở đây, lực tương tác cơ bản giữa chất tan - dung môi là các lực khuếch tán. Lực tương tác yếu giữa nhóm –OH của methanol (CH_3OH) và hexan không thể thay thế cho lực tương tác mạnh giữa các phân tử CH_3OH, vì thế độ tan của methanol trong hexan là tương đối nhỏ. Trong những alcol lớn hơn, các lực khuếch tán trở nên quan trọng hơn, chúng có thể thay thế cho các lực khuếch tán trong hexan, do đó các alcol từ 2 C trở đi đã hoà tan vô hạn trong dung môi này.

– Bài tập vận dụng:

+ Dung môi nào hoà tan nhiều hơn đối với một chất tan đã cho? Vì sao?

a. NaCl trong methanol (CH_3OH) hay trong propanol ($CH_3CH_2CH_2OH$)?

b. Ethylenglycol ($HOCH_2CH_2OH$) trong nước hay trong hexan ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$)?

c. Diethyl ether ($CH_3CH_2OCH_2CH_3$) trong ethanol (CH_3CH_2OH) hay trong nước?

+ Chất tan nào hoà tan nhiều hơn vào một dung môi đã cho? Vì sao?

d. 1,4-butandiol ($HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$) hay butanol ($CH_3CH_2CH_2CH_2OH$) trong nước?

e. Choloroform ($CHCl_3$) hay carbon tetraclorid (CCl_4) trong nước?

Giải:

a. Methanol. NaCl là hợp chất ion. Nó hoà tan trong dung môi nhờ lực liên kết ion - lưỡng cực. Lưỡng cực trong methanol mạnh hơn do chuỗi hydrocarbon ngắn hơn so với propanol.

b. Nước. Ethylen glycol có hai nhóm –OH nên các phân tử của nó tương tác với nhau qua liên kết hydro mạnh, giống như liên kết hydro trong nước. Vậy, nó tan nhiều trong nước hơn là trong hexan vì trong hexan chỉ tồn tại lực khuếch tán.

c. Ethanol. Các phân tử diethyl ether tương tác với nhau qua lực liên kết lưỡng cực - lưỡng cực và lực khuếch tán; chúng có thể tạo liên kết hydro với nước và ethanol. Nhưng ether sẽ tan nhiều hơn trong ethanol, vì dung môi này vừa tạo được liên kết hydro (lưỡng cực - lưỡng cực), vừa tạo lực khuếch tán với chất tan. Vì vậy, chúng chuyển chỗ và lẫn vào nhau tốt hơn là trong nước chỉ có lực liên kết hydro.

d. 1,4-butadiol tan tốt hơn trong nước vì có thể tạo được nhiều hơn liên kết hydro.

e. Chloroform tan nhiều hơn trong nước vì tạo được các lực liên kết lưỡng cực - lưỡng cực.

Trong phân tử của nhiều hợp chất hữu cơ có cả phần phân cực và phần không phân cực, mà sự nổi trội của phần nào sẽ quyết định độ hoà tan của chất trong các dung môi khác nhau.

Các phân tử xà phòng là muối của hydroxyd kim loại với acid béo dài 15 đến 19 carbon, ví dụ natri stearat $CH_3(CH_2)_{16}COO^-Na^+$. Đuôi hydratcarbon không phân cực tạo lực liên kết khuếch tán với dầu mỡ nên tan vào dầu mỡ, trong khi đầu ion phân cực ($-COO^-Na^+$) tan trong nước do lực liên kết ion - lưỡng cực và liên kết hydro. Sự xáo trộn tạo ra các hạt dầu mỡ nhỏ xíu được bao quanh bởi các phân tử xà phòng và dòng nước sẽ cuốn đi, làm sạch các vết dầu mỡ bám trên đồ vật [cation của phân tử xà phòng ảnh hưởng đến tính chất của nó. Xà phòng Li^+ cứng, điểm nóng chảy cao được sử dụng làm dầu bôi trơn các động cơ. Xà phòng Na^+ thông dụng vì hoà tan tốt trong nước. Xà phòng K^+ có điểm nóng chảy thấp dùng làm các loại xà phòng lỏng. Xà phòng Ca^{++} không tan trong nước đã giải thích vì sao khó làm sạch đồ vật bằng nước cứng (chứa nhiều Ca^{++}) khi sử dụng xà phòng thông thường].

Phân tử của nhiều loại thuốc kháng sinh (như gramicidin A, valinomycin) có cấu tạo hai lớp, lớp phân cực và lớp không phân cực. Nhờ đó, thuốc có thể xuyên qua, nằm lại hoặc hoà tan trong màng tế bào của vi khuẩn gây bệnh, tạo ra những kênh vận chuyển ngược các ion, cân bằng ion trong và ngoài tế bào bị phá huỷ, vì thế làm vi khuẩn chết.

[Sự thiếu hiểu biết quy tắc hoà tan giữa các chất cũng góp phần vào sự lây lan của AIDS. Người ta sử dụng các chất bôi trơn lên bao cao su hoặc các màng ngăn với mục đích giảm ma sát và giữ cho bao hoặc màng không bị rách. Thực ra, các chất bôi trơn (là dầu, kem xoa) không phân cực có thể hoà tan trong cao su cũng là những chất không phân cực. Ngay từ phút bôi trơn đầu tiên đã tạo thành các lỗ thủng trên cao su mà mắt thường không thể nhìn thấy, nhưng các lỗ đó có thể để cho HIV và tinh dịch đi qua. Hậu quả là AIDS lan truyền hoặc có thai ngoài ý muốn].

– Sự hoà tan các khí:

Các khí có điểm sôi thấp vì lực tương tác giữa các phân tử nhỏ. Mặt khác, các khí đều hoà tan rất ít trong nước với cùng lý do: lực liên kết giữa các phân tử chất tan (khí) - dung môi (nước) rất yếu. Thực tế có mối tương quan giữa nhiệt độ sôi của khí và độ tan của nó trong nước (bảng 8.10).

Lực tương tác trong khí nhỏ đến mức cho phép chúng ta khi dự đoán độ tan của khí trong dung môi thì chỉ cần xét các lực liên kết chất tan - dung môi và dung môi - dung môi, chứ không cần xét lực giữa chất tan - chất tan.

Bảng 8.10. *Tương quan giữa nhiệt độ sôi và độ tan của một số khí trong nước*

Khí	Độ tan (M) (ở 25°C và 1 atm)	Nhiệt độ sôi (°C)
He	$4,2.10^{-4}$	-271,9
Ne	$6,6.10^{-4}$	-246,1
N_2	$10,4.10^{-4}$	-195,8
CO	$15,6.10^{-4}$	-191,6
O_2	$21,8.10^{-4}$	-182,9
NO	$32,7.10^{-4}$	-151,8

Một lượng nhỏ khí O_2 hoà tan trong nước (0,64 mL O_2/100 ml H_2O ở 1 atm và 25°C) là rất thiết yếu cho sự sống của cá và các động vật thuỷ sinh khác. Ở một vài trường hợp, độ tan của khí có vẻ lớn, nhưng thực ra là do có phản ứng của khí với dung môi hoặc với một thành phần khác có mặt trong môi trường. Ví dụ, CO_2 có độ tan trong nước lớn (~ 81 mL CO_2/100 mL H_2O ở 1 atm và 25°C) vì tồn tại phản ứng làm tăng độ hoà tan:

$$CO_2\,(k) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H^+\,(aq) + HCO_3^-\,(aq)$$

Hoặc như O_2 hoà tan trong máu nhiều hơn là trong nước, vì O_2 trong máu có liên kết với các phân tử hemoglobin trong tế bào hồng cầu.

• ***Tóm tắt về độ tan:*** dung dịch là những hỗn hợp đồng thể chứa chất tan hoà tan trong một dung môi nhờ tác dụng của các lực phân tử. Độ tan của một chất là lượng tối đa chất đó có thể hoà tan trong một lượng dung môi xác định, được biểu thị bằng các loại nồng độ cho dung dịch đạt trạng thái bão hoà ở điều kiện nhất định. Các loại lực phân tử trong dung dịch là tương đồng (giống) với các loại lực phân tử trong mỗi chất nguyên chất trước lúc hoà tan. Nếu lực phân tử trong dung môi và trong chất tan giống nhau, sự hoà tan luôn xảy ra. Lực ion - lưỡng cực đủ khả năng để hoà tan các hợp chất ion vào nước. Mỗi ion trong nước được bao quanh bởi lớp vỏ hydrat (vỏ tạo thành bởi các phân tử nước hút các ion bằng cực trái dấu). Độ tan của các phân tử hữu cơ trong nước phụ thuộc vào quy mô của phần phân cực và phần không phân cực. Các xà phòng, một số thuốc kháng sinh hoạt động theo cơ chế tác dụng của hai độ phân cực trong phân tử của chúng. Độ tan của các khí trong nước rất nhỏ vì lực liên kết giữa các phân tử chất tan - dung môi rất yếu [nhưng nhớ rằng, các khí hoà tan vô hạn vào nhau. Chúng cũng hoà tan trong chất rắn nhờ chiếm giữ những phần không gian trong tinh thể qua các lực liên kết].

Khi vận dụng quy tắc tương đồng "giống nhau thì hoà tan vào nhau" cho độ tan, ta cần xem xét đầy đủ các tương tác về hoá học, điện và cấu trúc phân tử giữa chất tan và dung môi.

1.4.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất đến độ tan. Định luật phân bố. Định luật Henry

Động lực của quá trình hoà tan là năng lượng tự do Gibbs:

$$\Delta G_{ht} = \Delta H_{ht} - T\,\Delta S_{ht} \qquad (8\text{-}10)$$

Ở đây, ΔH_{ht} là biến thiên Enthalpy và ΔS_{ht} là biến thiên Entropy của quá trình hoà tan mà biểu thức của chúng được viết:

$$\Delta H_{ht} = \Delta H_{cc} + \Delta H_{hydrat\ (hoặc\ solvat)} \qquad (8\text{-}11)$$

$$\Delta S_{ht} = \Delta S_{cc} + \Delta S_{hydrat\ (hoặc\ solvat)} \qquad (8\text{-}12)$$

ΔS_{cc}: biến thiên Entropy chuyển pha của chất tan.

$\Delta S_{hydrat\ (hoặc\ solvat)}$: biến thiên Entropy hydrat hoá hoặc solvat hoá.

Dựa vào các phương trình nhiệt động học trên, ta có thể xét sự thay đổi độ tan của các chất theo nhiệt độ và áp suất.

Mặt khác, cần lưu ý ở những dung dịch bão hoà tồn tại các cân bằng:

+ Giữa chất tan dư thừa và chất tan đã ở trong dung dịch bão hoà tại nhiệt độ nhất định:

$$\underset{\text{(dư thừa r.l.k)}}{\text{Chất tan}} \rightleftharpoons \underset{\text{(trong dung dịch bão hoà)}}{\text{Chất tan}} \qquad (8\text{-}13)$$

+ Giữa nhiệt hoà tan cần hấp thu và sự tạo thành dung dịch:

$$\text{Chất tan} + \text{Dung môi} + \text{Nhiệt} \rightleftharpoons \text{Dung dịch (bão hoà)} \quad (8\text{-}14)$$

+ Giữa nhiệt hoà tan toả ra và sự tạo thành dung dịch:

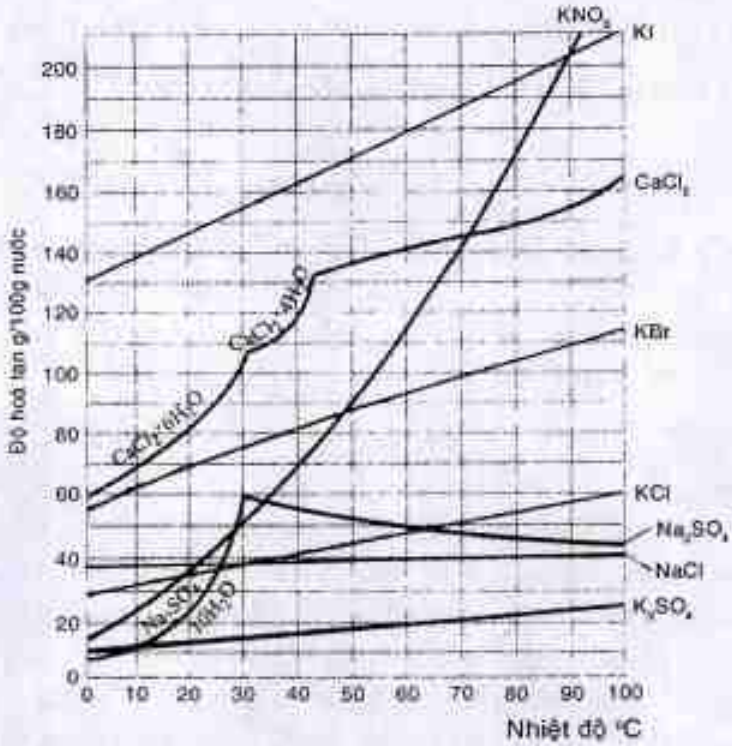
$$\text{Chất tan} + \text{Dung môi} \rightleftharpoons \text{Dung dịch (bão hoà)} + \text{Nhiệt} \quad (8\text{-}15)$$

Dựa vào những phương trình trên đây, ta có thể xem xét độ tan phụ thuộc các điều kiện cho những trường hợp cụ thể.

– *Độ tan của chất rắn trong chất lỏng (hệ R/L):*

+ Vì ΔH_{ht} thường lớn, đặc biệt là ở các hợp chất ion có năng lượng mạng lưới tinh thể (ΔH_{ml}) rất lớn, năng lượng giải phóng do hydrat hoá (hoặc solvat hoá) không đủ bù đắp, nên $\Delta H_{hs} > 0$. Khi tăng nhiệt độ, theo phương trình (8-14), cân bằng chuyển dịch sang phải. *Thực tế đúng là đa số các chất rắn có độ tan tăng theo nhiệt độ* (hình 8.7). Điều này cũng dễ dàng thấy được qua biến thiên năng lượng tự do Gibbs (ΔG_{hs}): theo phương trình (8-11), $\Delta S_{ht} >> 0$ (vì chất rắn tinh thể có trật tự rất cao chuyển thành chất tan hỗn độn trong dung dịch), trong khi $\Delta S_{\text{hydrat (hoặc solvat)}} < 0$ nhưng không đáng kể (vì trật tự do hydrat hoá hoặc solvat đưa lại thấp và không ổn định), nên $\Delta S_{hs} > 0$ (luôn luôn). Nếu tăng nhiệt độ (T), số hạng ($-T\Delta S_{hs}$) càng âm hơn và vượt qua $\Delta H_{hs} > 0$, dẫn đến ΔG_{hs} càng âm hơn, độ tan của chất rắn vì thế càng lớn.

+ Ngược lại, ở những chất rắn khác có năng lượng hydrat hoá (hoặc solvat hoá) giải phóng lớn, $\Delta H_{\text{hydrat (hoặc solvat)}} << 0$, và nếu năng lượng mạng lưới (ΔH_{ml}) của chất tan lại nhỏ, thì $\Delta H_{hs} < 0$, quá trình hoà tan phát nhiệt. Theo phương trình (8-15), khi tăng nhiệt độ, cân bằng bị đẩy lùi sang trái, nghĩa là *độ tan của chất giảm khi tăng nhiệt độ*. Ví dụ, điều này xảy ra khi hoà tan vào nước các chất kiềm, Na_2SO_4, $Ce_2(SO_4)_3$, nhiều muối của lithi, magnesi, nhôm... Ta cũng tìm thấy tương quan nghịch này giữa độ tan và nhiệt độ (T): vì quá trình hydrat hoá (hoặc solvat hoá) mạnh mẽ nên $\Delta S_{\text{hydrat (hoặc solvat)}} << 0$, dẫn đến $\Delta S_{hs} < 0$. Nếu tăng T, số hạng ($-T\Delta S_{hs}$) càng dương hơn và vượt qua $\Delta H_{hs} < 0$, dẫn đến ΔG_{hs} càng dương hơn, quá trình hoà tan bị đẩy lùi, độ tan vì thế giảm xuống.



Hình 8.7. *Sự phụ thuộc giữa độ hoà tan của một số muối trong nước vào nhiệt độ*

Trên hình 8.7, những đường cong độ tan nào hướng mạnh lên trên thì chứng tỏ khi tăng nhiệt độ, độ tan của các chất này tăng lên mạnh. Độ tan của NaCl biến đổi ít theo nhiệt độ, nên đường cong độ tan của nó gần như nằm ngang. Đường cong độ tan của $CaCl_2$ và Na_2SO_4 bị gãy tại các cực đại là do tương ứng với độ tan của các dạng tinh thể muối khan và muối hydrat tại các nhiệt độ. Ví dụ, độ tan của $Na_2SO_4.10H_2O$ dưới 32°C tăng nhanh theo nhiệt độ, vì quá trình hoà tan hấp thu nhiệt. Ở nhiệt độ cao hơn 32°C, pha rắn nằm cân bằng với dung dịch bão hoà là muối khan Na_2SO_4 mà sự hoà tan nó là quá trình toả nhiệt, nên độ tan giảm khi nhiệt độ tăng.

Dựa vào đường cong độ tan người ta có thể tinh chế các chất rắn bằng cách kết tinh lại. Cụ thể là: tạo ra những dung dịch bão hoà ở nhiệt độ cao chứa những lượng muối lớn, rồi sau đó làm lạnh để có các dung dịch quá bão hoà ở nhiệt độ thấp. Khi đó một lượng muối "dư" tinh khiết sẽ kết tinh, còn lại tạp chất không đạt được nồng độ bão hoà vẫn nằm lại trong dung dịch. Để có muối thật tinh khiết, người ta kết tinh lại vài lần như vậy. Các muối có độ tan biến đổi nhiều theo nhiệt độ đều có thể tinh chế bằng cách đó.

[Độ tan của một chất thường lớn nhất trong dung môi nguyên chất và thường giảm xuống trong dung dịch đã có mặt các chất khác. Ví dụ, ở 20°C, độ tan của Cl_2 trong nước tinh khiết là 3 $L(Cl_2)/L(H_2O)$, nhưng trong nước đã bão

hoà NaCl là 0,3 $L(Cl_2)/L$ (dung dịch NaCl bão hoà). Vậy, độ tan đã giảm 10 lần. Nguyên nhân là do lực ion của dung dịch lớn đã làm giảm độ tan của các chất].

Khi hoà tan chất rắn trong chất lỏng, thể tích của hệ biến đổi không đáng kể. Vì vậy, độ tan của các chất rắn thực tế không phụ thuộc vào áp suất.

– Độ tan của chất lỏng trong chất lỏng (hệ L/L):

+ Một số chất lỏng tan không giới hạn vào nhau, như các alcol phân tử nhỏ trong nước. Nguyên nhân do có sự tương đồng về lực liên kết trong chất tan, dung môi và dung dịch.

+ Một số chất lỏng khác được coi là thực tế không trộn lẫn với nhau, vì các lực liên kết trong chúng khác xa nhau, ví dụ nước - dầu hoả, nước - benzen, nước - thuỷ ngân.

+ Nhiều chất lỏng khác chỉ hoà tan một phần vào nhau, như ether ethylic/ nước (khi lắc ether với nước rồi để phân lớp thì lớp trên là dung dịch bão hoà của nước trong ether, còn lớp dưới là ether bão hoà trong nước).

Trong hầu hết các trường hợp, khi hai chất lỏng hoà tan giới hạn vào nhau, nếu tăng nhiệt độ thì độ tan trong nhau của chúng tăng cho đến khi đạt được nhiệt độ mà ở đó hai chất lỏng tan vào nhau theo bất kỳ tỷ lệ nào. *Nhiệt độ, mà tại đó hai chất lỏng tan vô hạn vào nhau gọi là nhiệt độ tới hạn*. Ví dụ, dưới 66,4°C phenol chỉ tan một phần trong nước và nước tan một phần trong phenol. Nhưng bắt đầu từ 66,4°C thì phenol và nước tan không giới hạn vào nhau. Nhiệt độ 66,4°C là nhiệt độ tới hạn của hệ phenol - nước. Tương tự, hệ anilin - nước có nhiệt độ tới hạn là 167°C.

Độ tan của chất lỏng tăng theo nhiệt độ cũng được giải thích tương tự như ở trường hợp độ tan của hệ R/L. Tuy nhiên, ΔH_{ht} của chất tan lỏng nhỏ (ít dương) và $\Delta H_{hydrat\ (hoặc\ solvat)}$ thường âm nhiều hơn nên ΔH_{ht} thường < 0, trong khi ΔS_{ht} thường > 0, theo đó ΔG_{ht} âm nhiều hơn khi nhiệt độ tăng. Tại nhiệt độ tới hạn, $\Delta G_{ht} << 0$, độ tan của hệ L/L vì thế trở nên vô hạn.

Cũng như hệ R/L, sự hoà tan vào nhau giữa các chất lỏng ít phụ thuộc vào áp suất. Độ tan của chúng chỉ tăng lên rõ rệt ở áp suất hàng nghìn atmotphe.

– Định luật phân bố:

Nếu một chất X có khả năng tan trong hai dung môi không trộn lẫn L_1 và L_2, thì X sẽ được phân bố vào cả hai dung môi đó sao cho tỷ lệ các nồng độ của nó trong hai dung môi là một hằng số ở nhiệt độ không đổi và không phụ thuộc vào lượng chung của chất hoà tan X. Biểu thức của định luật:

$$F = \frac{C_{X/L_1}}{C_{X/L_2}} \quad (8\text{-}16)$$

C_X/L_1 là nồng độ chất X trong dung môi L_1.

C_X/L_2 là nồng độ chất X trong dung môi L_2.

F gọi là hệ số phân bố, một hằng số ở nhiệt độ nhất định.

Ví dụ, iod có thể tan trong cả hai dung môi không trộn lẫn là chloroform ($HCCl_3$) và nước với hệ số phân bố:

$$F = \frac{C_{I_2/\text{chloroform}}}{C_{I_2/\text{nước}}} = 130$$

Hệ số này không phụ thuộc vào lượng chung của iod hoà tan, nghĩa là dù lượng iod ban đầu trong nước (hoặc trong chloroform) là bao nhiêu, nhưng sau khi lắc hai dung môi với nhau và sau đó để yên cho chúng tách thành hai lớp, thì nồng độ I_2 trong chloroform luôn luôn là 130 lần lớn hơn so với nồng độ của nó trong nước. Như vậy, nhờ chloroform người ta có thể chiết (tách ra) khỏi nước hầu hết iod hoà tan trong đó, nếu quá trình chiết được lặp lại nhiều lần.

Tuỳ theo hệ số phân bố của chất tan trong hệ hai chất lỏng không trộn lẫn mà người ta chọn dung môi chiết cho thích hợp. Những dung môi thường dùng trong quá trình chiết là dầu hoả, xăng, benzen, carbon disulfid (CS_2), aceton, carbon tetraclorid (CCl_4), rượu ethylic, rượu methylic, chloroform... Sau khi chiết, các dung môi được thu hồi để tái sử dụng.

– *Độ tan của các chất khí trong chất lỏng (Hệ K/L):*

+ Vì $\Delta H_{ct} = 0$ (chất tan là khí nên không cần tiêu tốn năng lượng để tách các tiểu phân) và $\Delta H_{\text{hydrat (hoặc solvat)}} < 0$, nên $\Delta H_{ht} < 0$ (luôn luôn). Vậy, *sự hoà tan chất khí trong chất lỏng là quá trình toả nhiệt*. Theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng áp dụng cho phương trình (8-15) thì *độ tan của chất khí đều giảm khi nhiệt độ tăng và ngược lại* [nếu để cốc nước lạnh ở chỗ ấm sẽ thấy các bọt khí bám vào thành bên trong cốc, đó là do không khí tan trong nước lạnh thoát ra khi nhiệt độ tăng. Đun sôi nước, toàn bộ không khí đã tan trong nước được giải phóng]. Ta cũng dễ dàng giải thích được quy luật độ tan của khí một cách bản chất hơn qua năng lượng tự do Gibbs: ΔH_{ht} rõ ràng bằng 0, chỉ $\Delta H_{\text{hydrat (hoặc solvat)}} < 0$ nhưng không lớn (về giá trị tuyệt đối) do các lực liên kết chất tan - dung môi đều yếu, dẫn đến $\Delta H_{ht} < 0$ nhưng cũng không đáng kể. Mặt khác, $\Delta S_{ht} << 0$ (luôn luôn) vì ΔS_{ct} và $\Delta H_{\text{hydrat (hoặc solvat)}}$ đều âm (chất khí hỗn độn tan trong dung dịch sẽ trở nên trật tự hơn nhiều). Đưa các giá

trị này của ΔH_{ht} và ΔS_{ht} vào phương trình (8-10), ta nhận thấy ΔG_{ht} chỉ < 0 khi nhiệt độ T nhỏ, và T càng nhỏ ΔG_{ht} càng âm hơn, nghĩa là độ tan của khí trong chất lỏng tỷ lệ nghịch với nhiệt độ. [Có vài khí (ví dụ các khí trơ) khi hoà tan trong dung môi hữu cơ lại kèm theo hấp thụ nhiệt, nghĩa là độ tan của chúng tăng khi nhiệt độ tăng. Sự bất thường này gây ra do những hiệu ứng đặc biệt (không nêu ra ở đây) làm cho ΔS_{ht} vừa đủ > 0, nên khi T tăng, ΔG_{ht} trở nên âm hơn, độ tan của khí vì thế lớn hơn].

– Định luật Henry (1803):

Giả thiết trong bộ pittông - xilanh (đặt thẳng đứng với pittông nằm phía trên) chứa dung dịch bão hoà một chất khí trong một dung môi lỏng ở nhiệt độ xác định. Trên mặt dung dịch bão hoà là chất khí đó ở áp suất P. Trong hệ kín như thế sẽ thiết lập một cân bằng, nghĩa là số phân tử khí đi vào dung dịch và tách khỏi dung dịch trong một đơn vị thời gian bằng nhau:

$$\text{Khí} + \text{Dung môi} \rightleftharpoons \text{Dung dịch} \qquad (8\text{-}17)$$

Nếu đẩy pittông để nén khí, thể tích khí giảm, áp suất của nó trên mặt dung dịch tăng lên. Theo nguyên lý chuyển dịch cân bằng của Le Chatelier, cân bằng (8-17) sẽ chuyển sang phải để giảm áp suất, nghĩa là khí hoà tan nhiều hơn vào dung dịch. Một cân bằng mới được thiết lập với độ tan của khí lớn hơn. Từ đó, Henry đã phát biểu định luật:

Độ tan của một khí (S_k) tỷ lệ thuận với áp suất riêng phần của nó (P_k) trên mặt dung dịch:

$$S_k = k_H \times P_k \qquad (8\text{-}18)$$

Ở đây, k_H là hằng số Henry riêng cho mỗi cặp khí - dung môi ở nhiệt độ xác định. Nếu độ tan S_k tính theo nồng độ mol/L và P_k theo atm thì thứ nguyên của k_H là mol/L.atm.

Cần lưu ý một hệ quả quan trọng của định luật Henry. Giả thiết ở T = const, ứng với áp suất P_1, có thể tích V_1 của khí hoà tan trong một thể tích xác định của dung môi, tương ứng với số mol khí hoà tan là $n_1 = P_1V_1/RT$. Khi tăng áp suất lên n lần, giả sử áp suất đạt P_2 và thể tích khí hoà tan là V_2, thì số mol khí hoà tan bằng $n_2 = P_2V_2/RT$. Theo định luật Henry, áp suất khí tăng n lần, nồng độ theo khối lượng của khí (hay số mol khí hoà tan) cũng phải tăng n lần. Từ đó ta có thể viết các biểu thức sau:

$$n_2 = n \times n_1 \Rightarrow P_2V_2/RT = n \times (P_1V_1/RT)$$

$$\Rightarrow P_2V_2 = n\,P_1V_1$$

vì $P_2 = n\,P_1$, nên $V_2 = V_1$

Như vậy, thể tích khí hoà tan sau khi tăng áp suất lên n lần vẫn là V_1, giống như trước khi tăng áp suất. Hệ quả là, *thể tích của chất khí tan trong một thể tích xác định của chất lỏng ở nhiệt độ không đổi không phụ thuộc vào áp suất riêng phần của nó*. Chính vì vậy, người ta thường biểu thị độ tan của chất khí bằng số mL khí trong 100 mL dung môi, chứ không dùng số gam khí trong 100g dung môi như thông lệ đối với chất rắn và chất lỏng.

Bảng 8.11 ghi độ tan của một số chất khí trong nước ở 0°C và 20°C.

Bảng 8.11. *Độ tan (mL/100 mL H_2O) của các khí ở 0°C, 20°C và áp suất 1 atm*

Chất khí	Độ tan		Chất khí	Độ tan	
	Ở 0°C	Ở 20°C		Ở 0°C	Ở 20°C
Hydro	2,15	1,8	Carbon dioxyd	361	240
Oxy	4,90	3,1	Clor	461	236
Nitơ	2,35	1,5	Metan	5,5	3,3

– Bài tập vận dụng: Trong một nhà máy sản xuất đồ uống có gas, người ta nạp CO_2 vào các chai nước ngọt dưới áp suất riêng phần của khí CO_2 bằng 4atm. Tính độ tan của CO_2 trong điều kiện này, biết hằng số Henry của CO_2 trong nước ở 25°C là $k_H = 3.10^{-2}$ mol/L.atm.

Giải:

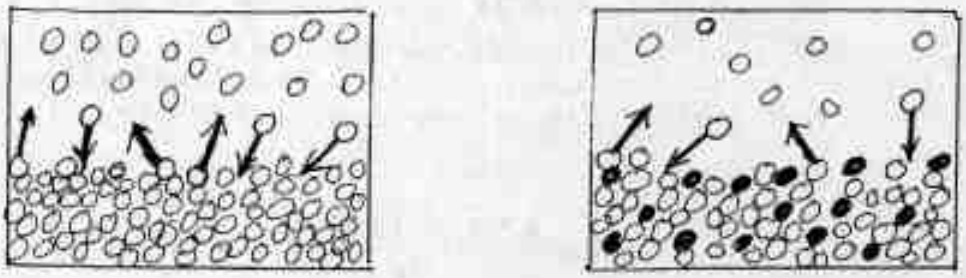
Áp dụng phương trình (8-18) với $P_{CO_2} = 4$ atm và k_H đã cho, ta có:

$$S_{CO_2} = (3 \times 10^{-2} \text{ mol/L.atm}) \times 4 \text{ atm} = 0,1 \text{ mol/L}.$$

2. CÁC TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH CHỨA CHẤT TAN KHÔNG ĐIỆN LY VÀ KHÔNG BAY HƠI

2.1. Độ hạ áp suất hơi của dung dịch. Định luật Raoult 1

– Thực nghiệm chỉ ra rằng, ở cùng nhiệt độ, dung dịch chứa chất tan không bay hơi và không điện ly có áp suất hơi luôn luôn nhỏ hơn áp suất hơi của dung môi nguyên chất. Cần được hiểu, áp suất hơi trên mặt dung môi nguyên chất hoặc trên mặt dung dịch đều do các phân tử dung môi ở trạng thái hơi tạo ra. Ở cấp độ phân tử, nguyên nhân sự hạ thấp áp suất hơi của dung dịch được minh hoạ ở hình 8.8.



Hình 8.8. *Ảnh hưởng của chất tan đến áp suất hơi của dung dịch*

A - Cân bằng được thiết lập giữa dung môi nguyên chất (o) và áp suất hơi của nó khi số phân tử bay hơi bằng số phân tử ngưng đọng trong một đơn vị thời gian.

B - Khi có mặt chất tan (•) không bay hơi, bề mặt bay hơi của dung môi trên dung dịch thu nhỏ lại, số phân tử bay hơi cũng như ngưng đọng ít hơn trong một đơn vị thời gian. Trạng thái cân bằng Lỏng ⇌ Hơi của dung dịch xảy ra ở áp suất hơi thấp hơn so với dung môi nguyên chất.

– Về tương quan định lượng, Raoult phát biểu định luật 1:

Áp suất hơi của dung môi trên dung dịch bằng nồng độ phần mol của dung môi trong dung dịch (luôn luôn < 1) nhân với áp suất hơi của dung môi nguyên chất. Biểu thức của định luật được viết:

$$P_{dd} = X_{dm} \times P^{o}_{dm} \qquad (8\text{-}19)$$

Ở đây, P_{dd} là áp suất hơi (bão hoà) của dung môi trên dung dịch.

P^{o}_{dm} là áp suất hơi (bão hoà) của dung môi nguyên chất.

X_{dm} là nồng độ phần mol của dung môi trong dung dịch.

Vì $X_{ct} + X_{dm} = 1$ (X_{ct} là nồng độ phần mol của chất tan), nên có thể biến đổi phương trình (8-19) thành một số phương trình hệ quả:

$$P_{dd} = (1 - X_{ct}) \times P^{o}_{dm} \qquad (8\text{-}20)$$

$$\Delta P = P^{o}_{dm} - P_{dd} = X_{ct} \times P^{o}_{dm} \qquad (8\text{-}21)$$

$$\frac{P^{o}_{dm} - P_{dd}}{P^{o}_{dm}} = \frac{\Delta P}{P^{o}_{dm}} \qquad (8\text{-}22)$$

Với ΔP là độ hạ áp suất hơi của dung dịch.

$\frac{\Delta P}{P^{o}_{dm}}$ là độ hạ tương đối áp suất hơi của dung dịch so với áp suất hơi của dung môi nguyên chất.

- Bài tập vận dụng 1: Tính độ hạ áp suất hơi ΔP của dung dịch 10mL glycerol ($C_3H_8O_3$) hoà tan trong 500mL nước ở 50°C. Tại nhiệt độ này, áp suất hơi bão hoà của nước nguyên chất là 92,5 mmHg và khối lượng riêng của nó là 0,988 g/mL; khối lượng riêng của glycerol là 1,26 g/mL.

Giải:

$$\text{Số mol glycerol} = 10\ \text{mL} \times \frac{1{,}26\text{g}}{1\text{mL}} \times \frac{1\text{mol}}{92{,}09\text{g}} = 0{,}137\ \text{mol}$$

$$\text{Số mol } H_2O = 500\ \text{mL} \times \frac{0{,}988\text{g}}{1\text{mL}} \times \frac{1\text{mol}}{18{,}02\text{g}} = 27{,}4\ \text{mol}$$

$$X_{\text{ct (glycerol)}} = \frac{0{,}137\ \text{mol}}{0{,}137\text{mol} + 27{,}4\text{mol}} = 0{,}00498$$

Tính ΔP theo phương trình (8-21):

$$\Delta P = X_{\text{ct (glycerol)}} \times P^{\circ}_{\text{dm } (H_2O)} = 0{,}00498 \times 92{,}5\ \text{mmHg} = 0{,}461\ \text{mmHg}$$

(ΔP nhỏ là hợp lý vì nồng độ phần mol của chất tan rất bé).

- Bài tập vận dụng 2: Tính độ hạ áp suất hơi của dung dịch khi hoà tan 2,00g aspirin (M = 180,16 g/mol) trong 50g methanol (CH_3OH = 32) ở 21,2°C. Methanol nguyên chất ở nhiệt độ này có áp suất hơi bão hoà là 101 mmHg.

Giải:

$$\Delta P = X_{\text{ct (aspirin)}} \times P^{\circ}_{\text{dm (methanol)}}$$

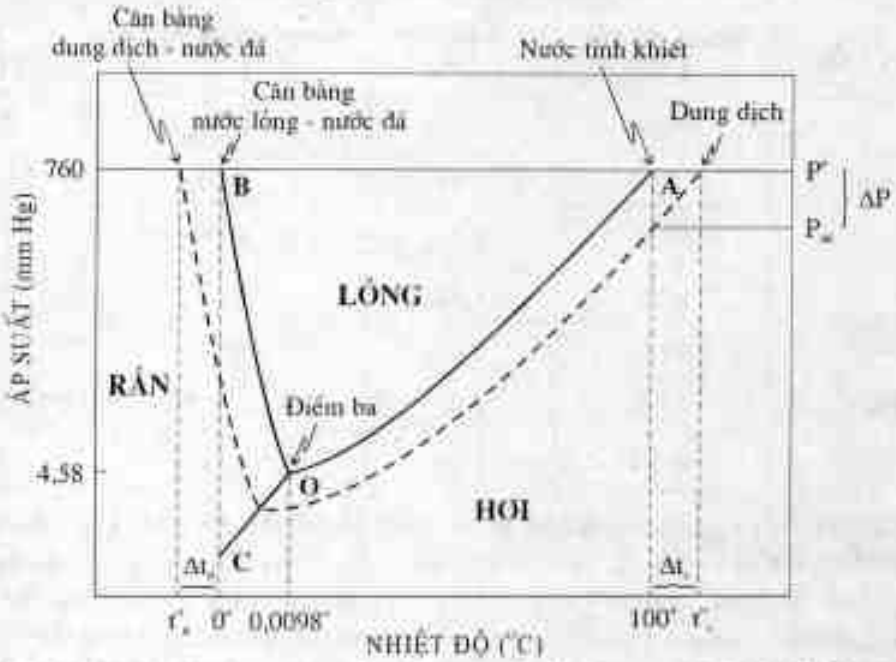
$$= \frac{\dfrac{2{,}00\ \text{g}}{180{,}16\ \text{g/mol}}}{\dfrac{2{,}00\ \text{g}}{180{,}16\ \text{g/mol}} + \dfrac{50{,}0\ \text{g}}{32{,}0\ \text{g/mol}}} \times 101\ \text{mmHg}$$

$$= 0{,}713\ \text{mmHg}$$

2.2. Độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch. Định luật Raoult 2

- *Một chất lỏng bất kỳ sẽ sôi ở nhiệt độ mà áp suất hơi bão hoà của nó bằng áp suất bên ngoài* (lúc này cả khối chất lỏng sẽ bốc hơi, không riêng trên bề mặt). Vì dung dịch (chứa chất tan không bay hơi) có áp suất hơi bão hoà luôn luôn nhỏ hơn áp suất hơi bão hoà của dung môi nguyên chất, nên ở nhiệt độ mà dung môi nguyên chất sôi thì dung dịch chưa sôi. Trên giản đồ pha ở hình 8.9 cho thấy, đường cong áp suất hơi của dung dịch nằm dưới đường cong áp suất hơi của dung môi nguyên chất nên dung

dịch sẽ sôi ở nhiệt độ cao hơn. Dung dịch càng đặc, độ hạ áp suất hơi ΔP càng lớn, nhiệt độ sôi càng cao.



Hình 8.9. *Nhiệt độ đông đặc và nhiệt độ sôi của dung môi tinh khiết (nước) và của dung dịch (giản đồ không theo tỷ lệ)*

- Định luật Raoult 2 thiết lập quan hệ định lượng giữa nồng độ và độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch qua phương trình:

$$\Delta t_S = K_S \times m \qquad (8\text{-}23)$$

Ở đây, $\Delta t_S = t^o_{s(dd)} - t^o_{s(dm)}$ gọi là độ tăng nhiệt độ sôi của dung dịch.

với $t^o_{s(dd)}$ là nhiệt độ bắt đầu sôi của dung dịch.

$t^o_{s(dm)}$ là nhiệt độ sôi của dung môi nguyên chất.

m là nồng độ molan của chất tan trong dung dịch.

K_S là hằng số sôi của dung môi. Vì khi m = 1 thì $\Delta t_S = K_S$ nên người ta còn gọi K_S là độ tăng nhiệt độ sôi molan.

Bảng 8.12 cho biết nhiệt độ sôi và K_S đối với một số dung môi.

Vì nước có K_S nhỏ nên sự biến đổi nhiệt độ sôi của các dung dịch các chất trong dung môi nước rất ít. Ví dụ, hoà tan 1 mol glucose (180g) vào 1 kg nước, hoặc 0,5 mol NaCl (29,2 g, đây là chất điện ly mạnh nên tương đương với 1 mol tiểu phân hoà tan) vào 1 kg nước, thì nhiệt độ sôi của các dung dịch này là 100,512°C thay vì 100,00°C [tính theo phương trình (8-23)].

Bảng 8.12. *Nhiệt độ sôi, nhiệt độ đông đặc, hằng số sôi (K_s) và hằng số đông đặc (K_d) của một số dung môi ở 1 atm (K_s, K_d không phụ thuộc vào bản chất của chất tan, chỉ phụ thuộc vào bản chất của dung môi)*

Dung môi	Nhiệt độ sôi (°C)	K_s (°C/m)	Nhiệt độ đông đặc (°C)	K_d (°C/m)
Nước	100,00	0,512	0,00	1,86
Acid acetic	118,0	2,93	16,6	3,90
Aceton	56,0	1,71	-94,8	2,40
Benzen	80,1	2,53	5,20	5,12
Cloroform	61,7	3,63	-63,5	4,70
Ethyl ether	34,6	2,02	-116,3	1,79
Phenol	181,4	3,56	42,0	7,27

- Nhiệt độ sôi của dung dịch được tính là nhiệt độ bắt đầu sôi (khi xuất hiện bọt hơi đầu tiên). Quá trình sôi của dung dịch chứa chất tan không bay hơi sẽ làm lượng dung môi trong dung dịch giảm dần do bay hơi, nồng độ dung dịch tăng dần, do đó nhiệt độ sôi cũng tăng dần (khác với dung môi nguyên chất có nhiệt độ sôi cố định). Nhiệt độ sôi của dung dịch sẽ hằng định khi dung dịch đạt trạng thái bão hoà, vì cùng với sự bay hơi của dung môi, chất tan sẽ kết tinh tương ứng. Tuy nhiên, nồng độ dung dịch lúc này rất lớn, khác nhiều với dung dịch loãng, nên phương trình Raoult không còn tương thích.

2.3. Độ hạ nhiệt độ đông đặc của dung dịch. Định luật Raoult 3

- Trong điều kiện thường, một chất nguyên chất sẽ đông đặc hoặc nóng chảy ở nhiệt độ mà tại đó cân bằng giữa pha rắn và pha lỏng ở 1 atm được thiết lập. Hình 8.9 cho thấy, nước tinh khiết đông đặc tại 0°C ở áp suất khí quyển 760 mmHg (1 atm). Tại điểm ba của nước tinh khiết tự bay hơi trong chân không (hệ kín); cân bằng của ba pha rắn - lỏng - hơi được hình thành tại áp suất 4,58 mmHg và nhiệt độ 0,0098°C. Nhiệt độ đông đặc của nước ở điểm ba không trùng với nhiệt độ đông đặc của nước ở áp suất khí quyển, nhưng đúng với áp suất hơi riêng phần của nó.
- Độ hạ nhiệt độ đông đặc (Δt_d) của dung dịch được chỉ ra trên hình 8.9. Chú ý rằng, đường cong cân bằng Rắn $\rightleftharpoons$ Lỏng của dung dịch nằm bên trái đường cong của dung môi nguyên chất, nghĩa là dung dịch luôn đông đặc ở nhiệt độ thấp hơn dung môi nguyên chất. Điều này có thể giải thích bằng nguyên lý chuyển dịch cân bằng của Le Chatelier. Cân bằng giữa pha rắn và pha lỏng biểu diễn theo phương trình:

$$(H_2O)_r \rightleftharpoons (H_2O)_l \qquad \Delta H_{CP} > 0$$

Như vậy, quá trình chuyển pha từ Rắn → Lỏng luôn thu nhiệt. Hoà tan một lượng chất nào đó vào nước lỏng, dung dịch được tạo thành, nồng độ các phân tử nước trong pha lỏng giảm xuống, cân bằng chuyển dịch sang phải làm tăng nó - tức là nước đá nóng chảy. Hệ tự thu nhiệt và cân bằng mới được thiết lập ở nhiệt độ thấp hơn.

Ta cũng có thể hiểu nguyên nhân ở cấp độ phân tử. Do các tiểu phân chất tan có mặt trong dung dịch cản trở nên số tiểu phân dung môi tách ra hoặc đi vào phần đông đặc của chúng giảm xuống, động năng các phân tử dung môi và theo đó là năng lượng của hệ (dung dịch) cao. Vì vậy, để dung môi trong dung dịch đông đặc được, nhiệt độ của dung dịch phải hạ thấp.

- Định luật Raoult 3 cho biết quan hệ định lượng giữa nồng độ và độ hạ nhiệt độ đông đặc của dung dịch qua phương trình:

$$\Delta t_d = K_d \times m \qquad (8\text{-}24)$$

Ở đây, $\Delta t_d = t^o_{d\,(dm)} - t^o_{d\,(dd)}$ gọi là độ hạ nhiệt độ đông đặc của dung dịch.

với $t^o_{d\,(dm)}$ là nhiệt độ đông đặc của dung môi nguyên chất.

$t^o_{d\,(dd)}$ là nhiệt độ đông đặc của dung dịch.

m là nồng độ molan của chất tan trong dung dịch.

K_d là hằng số đông đặc của dung môi, còn gọi là hằng số độ hạ nhiệt độ đông đặc molan, vì khi m = 1 thì $\Delta t_d = K_d$.

Bảng 8.12 cho biết nhiệt độ đông đặc và K_d đối với một số dung môi. $K_d(H_2O) = 1,86$ là một giá trị nhỏ, ví dụ: 1 mol glucose hoặc 0,5 mol NaCl hoặc 0,33 mol K_2SO_4 hoặc tất cả các dung dịch có 1 mol tiểu phân chất tan trong 1 kg nước đều đông đặc ở -1,86°C (nếu xem gần đúng hệ số hoạt độ bằng 1).

- Ở giai đoạn đầu chỉ có các phân tử dung môi trong dung dịch đông đặc làm nồng độ chất tan trong dung dịch tăng dần, nhiệt độ đông đặc vì thế thấp dần (Δt_d tăng dần). Khi nồng độ dung dịch đạt trạng thái bão hoà thì tất cả chất tan và dung môi cùng đông đặc (cũng gọi là kết tinh hoặc hoá rắn), nhiệt độ lúc này trở nên hằng định được gọi là nhiệt độ Eutecti, thành phần dung dịch lúc này là thành phần Eutecti và khối tinh thể có thành phần như thế là khối Eutecti. Tuy nhiên, tương tự như độ tăng nhiệt độ sôi, độ hạ nhiệt độ đông đặc ở những dung dịch nồng độ lớn gần nồng độ bão hoà thì phương trình Raoult không còn áp dụng được nữa. Khái niệm về điểm Eutecti vì thế ít được đề cập đối với các dung dịch thông thường, mà chỉ được nghiên cứu ở những giản đồ pha của dung dịch theo nghĩa rộng.

- Một số vận dụng của định luật Raoult về độ tăng nhiệt độ sôi và độ hạ nhiệt độ đông đặc của dung dịch.

+ Bài tập vận dụng 1: Trong 4450 g nước có chứa 1 kg chất chống đông quen thuộc là glucol etylen ($C_2H_6O_2$). Cho biết nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch này?

Giải:

$$\text{Số mol } C_2H_6O_2 = \frac{1\text{kg } C_2H_6O_2\ (10^3\text{g}/1\text{kg})}{62{,}07\text{g } C_2H_6O_2 / 1\text{mol } C_2H_6O_2} = 16{,}1 \text{ mol } C_2H_6O_2$$

$$\text{Nồng độ molan} = \frac{\text{mol chất tan}}{\text{kg dung môi}} = \frac{16{,}1\text{mol } C_2H_6O_2}{4450\text{g } H_2O \times 1\text{kg}/10^3\text{g}}$$

$$= 3{,}62 \text{ mol } C_2H_6O_2/1\text{kg } H_2O = 3{,}62 \text{ m}$$

Áp dụng phương trình (8-23) với $K_s(H_2O) = 0{,}512$ (bảng 8.12):

$$\Delta t_s = 0{,}512\ (^oC/m) \times 3{,}62 \text{ m} = 1{,}85^oC$$

$$t^o_{s\,(dd)} = t^o_{s\,(dm)} + \Delta t_s = 100^oC + 1{,}85^oC = 101{,}85^oC$$

Áp dụng phương trình (8-24) với $K_đ(H_2O) = 1{,}86$ ($^oC/m$):

$$\Delta t_đ = 1{,}86\ (^oC/m) \times 3{,}62 \text{ m} = 6{,}73^oC$$

$$t^o_{đ\,(dd)} = t^o_{đ\,(dm)} - \Delta t_đ = 0^oC - 6{,}73^oC = -6{,}73^oC$$

(Có nhiệt độ đông đặc thấp nên dung dịch này được sử dụng để chống đông trong nhiều thiết bị).

+ Bài tập vận dụng 2: Dung dịch chứa 10g sacarose trong 100g nước có nhiệt độ sôi là 100,149°C. Tính khối lượng phân tử sacarose?

Giải:

Phương trình (8-23) có thể viết dưới dạng khác:

$$\Delta t_s = K_s \times m = K_s \times \frac{W_2 / M_2}{W_1 / 1000} = K_s \times \frac{1000 \times W_2}{M_2 \times W_1} \qquad (8\text{-}25)$$

Trong đó, M_2 là phân tử lượng của chất tan (g/mol).

W_2 là khối lượng (g) chất tan.

W_1 là khối lượng (g) dung môi.

Rút ra:

$$M_2 = K_s \times \frac{1000 \times W_2}{W_1 \times \Delta t_s} = 0{,}51 \times \frac{1000 \times 10}{100 \times (100{,}149 - 100)}$$

$$= 342 \text{ g/mol}$$

+ Bài tập vận dụng 3: Độ hạ nhiệt độ đông đặc của dung dịch 2g 1,3-dinitrobenzen hoà tan trong 100g benzen là 0,6095°C. Tính khối lượng phân tử của 1,3-dinitrobenzen?

Giải:

Phương trình (8-24) có thể viết ở dạng khác:

$$\Delta t_d = K_d \times m = K_d \times \frac{W_2 / M_2}{W_1 / 1000} = K_d \times \frac{1000 \times W}{M_2 \times W_1} \quad (8\text{-}26)$$

Ở đây, W_1, W_2 và M_2 có ý nghĩa tương tự như ở phương trình (8-25) của ví dụ trên. Vì dung môi của dung dịch này là benzen nên $K_d = 5,12$ (xem bảng 8.12) được đưa vào biểu thức tính:

$$M_2 = K_d \times \frac{1000 \times W_2}{W_1 \times \Delta t_d} = 5,12 \times \frac{1000 \times 2}{100 \times 0,6095} = 168 \text{ g/mol}$$

– Trong kỹ thuật và trong đời sống, quy luật độ hạ nhiệt độ đông đặc của dung dịch có nhiều vận dụng hữu ích.

+ Tương tự glycol etylen (xem bài tập vận dụng 1 ở trên), glycerol ($C_3H_8O_3$) cũng có đặc tính dễ tan trong nước và không bay hơi nhờ hình thành nhiều liên kết hydro nên cũng là chất chống đông tốt. Các loài cá Bắc cực tự sản xuất trong cơ thể chúng một lượng lớn glycerol để hạ thấp nhiệt độ đông đặc của máu, nhờ đó máu của chúng không bị đông đặc ở nhiệt độ thấp dưới 0°C.

+ Cho muối ăn vào thùng nước đá có thể tạo ra một ngăn sinh hàn hạ thấp nhiệt độ xuống thấp hơn 0°C; hoặc rải các muối NaCl, $CaCl_2$ vào những nơi không muốn nước đóng băng ($CaCl_2$ có $\Delta H_{ht} < 0$ nên nhiệt toả ra khi nó hoà tan còn góp phần làm tan nước đã đóng băng).

2.4. Áp suất thẩm thấu. Định luật Van't Hoff

– Sự thẩm thấu:

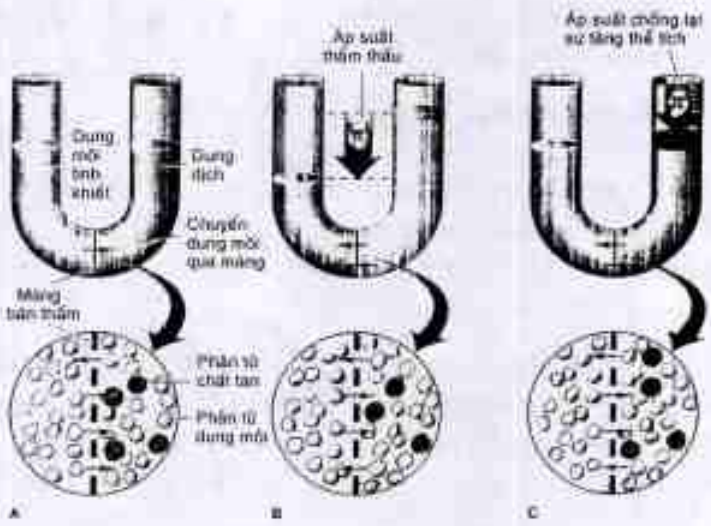
Theo quy luật tăng Entropy, các phân tử khí không ngừng chuyển động và có khuynh hướng tự nhiên chiếm toàn bộ không gian chứa nó. Chuyển động này gọi là *sự khuếch tán*. Hiện tượng cũng tương tự khi hình thành dung dịch: chất tan khuếch tán vào toàn bộ dung môi để tạo ra một hệ đồng nhất.

Nếu cho 2 dung dịch nồng độ khác nhau tiếp xúc với nhau (ví dụ, trong một cốc đựng sẵn một dung dịch đường đậm đặc, ta rót cẩn thận lên nó một dung dịch đường loãng hơn) thì sau một thời gian nào đó (do các phân tử chất tan khuếch tán từ dung dịch đậm đặc sang dung dịch loãng, và ngược lại, các phân tử dung môi khuếch tán từ dung dịch loãng, giàu nó hơn, vào dung dịch

đậm đặc), nồng độ của các cấu tử (chất tan và dung môi) được san bằng ở mọi phần của hệ. Khi đó Entropy của hệ đạt được cực đại và sự khuếch tán ngừng lại. *Sự khuếch tán của chất tan và dung môi vào nhau để san bằng nồng độ gọi là sự khuếch tán 2 chiều.* Sự việc sẽ khác, nếu giữa hai dung dịch có nồng độ khác nhau được ngăn cách bằng một *màng bán thấm* - màng cho phép chỉ các phân tử dung môi qua lại 2 chiều, nhưng còn các tiểu phân chất tan thì không thể đi qua.

Sự khuếch tán chỉ của dung môi qua màng bán thấm gọi là sự thẩm thấu. [Một bình hình trụ bằng đất sét có nhiều lỗ nhỏ được tẩm dung dịch đồng sulfat ($CuSO_4$), sau đó nhúng vào dung dịch kali hexacyanoferat (II) ($K_4[Fe(CN)_6]$) thì tại các lỗ của bình có kết tủa đồng hexacyanoferat (II) ($Cu_2[Fe(CN)_6]$); màng cellophan; các màng tế bào, các vách ngăn giữa các cơ quan trong cơ thể động vật, thực vật đều là những màng có tính bán thấm].

- Áp suất thẩm thấu:



Hình 8.10. *Sự hình thành áp suất thẩm thấu*

A. Trong quá trình thẩm thấu, một dung dịch và một dung môi (hoặc cả 2 dung dịch có nồng độ khác nhau) được phân cách bằng một màng bán thấm. Hình ảnh phân tử (hình dưới) chỉ ra các phân tử dung môi chuyển vào dung dịch nhiều hơn.

B. Kết quả là thể tích dung dịch tăng, nồng độ của nó giảm. Sự chênh lệch độ cao giữa hai chất lỏng tương ứng với áp suất thẩm thấu (x).

C. Áp suất thẩm thấu được định nghĩa là áp suất cần thiết tác dụng lên dung dịch để nó không tăng thể tích.

Hình 8.10 là một dụng cụ đơn giản: một màng bán thấm đặt ở giữa đoạn cong và chia một ống hình chữ U thành 2 nhánh bằng nhau. Nhánh bên trái chứa nước tinh khiết, nhánh bên phải chứa dung dịch nước đường. Ban đầu, mức chất lỏng ở hai nhánh cao như nhau. Các lỗ của màng bán thấm để cho các phân tử nước chuyển qua 2 chiều, nhưng không cho các phân tử đường lớn

hơn đi qua. Do có mặt các tiểu phân chất tan, số phân tử nước tụ tập ở phía màng chứa dung dịch ít hơn, nên số phân tử nước ở phía màng bên kia (phía nước tinh khiết) chuyển vào dung dịch lớn hơn trong cùng đơn vị thời gian, làm tăng thể tích của dung dịch và làm loãng nó. Kết quả là chiều cao của cột dung dịch tăng lên, còn của cột nước nguyên chất hạ thấp xuống. Khi áp suất thuỷ tĩnh của dung dịch (tương ứng với trọng lượng của dung dịch trong cột ở mức cao hơn) đủ lực đẩy lùi bớt một số phân tử nước chuyển vào dung dịch thì một trạng thái cân bằng được thiết lập, khi đó tốc độ của dung môi (số phân tử nước trong cùng thời gian) chuyển qua màng 2 chiều bằng nhau.

Áp suất thuỷ tĩnh hình thành trong điều kiện như vậy được gọi là *áp suất thẩm thấu* (π) của dung dịch, nó tương ứng với một áp suất ngoại cần thiết đặt lên bề mặt dung dịch để ngăn chặn sự di chuyển của nước từ dung môi vào dung dịch. Cần chú ý rằng, *áp suất thẩm thấu chỉ phụ thuộc vào số lượng, mà không phụ thuộc vào bản chất của các tiểu phân chất tan trong dung dịch* (vì vậy, nó là tính chất cộng hợp tương tự như các tính chất của dung dịch tuân theo các định luật Raoult đã nêu ở phía trên).

Giống với các phân tử khí lý tưởng, các tiểu phân chất tan trong dung dịch rất loãng ở xa nhau và không tương tác với nhau. Đối với những dung dịch rất loãng - dung dịch lý tưởng, áp suất thẩm thấu (π) được tính theo phương trình của định luật Van't Hoff:

$$\pi = \frac{n}{V}RT = MRT \qquad (8\text{-}27)$$

Ở đây: n là số mol chất tan trong thể tích V (lít) của dung dịch, vậy n/V là nồng độ mol/L, nồng độ M.

T là nhiệt độ tuyệt đối của dung dịch.

R là hằng số khí vạn năng = $0{,}082 \frac{L.atm}{mol.^{o}K}$, π có đơn vị là atm.

Áp suất thẩm thấu tăng theo sự tăng của nhiệt độ, vì T làm tăng số va chạm dung môi - màng trong một đơn vị thời gian. π cũng tăng theo sự tăng nồng độ M, vì M lớn dẫn đến sự thúc đẩy mạnh hơn quá trình pha loãng để tăng entropy trong dung dịch. Sự giống nhau giữa phương trình (8-27) với phương trình trạng thái của khí lý tưởng ($PV = nRT$, hoặc $P = \frac{nRT}{V}$) cũng không đáng ngạc nhiên, bởi vì cả hai đều thể hiện sự tương quan giữa áp suất của một hệ với nồng độ và nhiệt độ của nó. Khác nhau là ở chỗ, áp suất khí gây ra bởi sự va chạm giữa các phân tử khí với nhau và với thành bình, còn áp suất thẩm thấu gây ra bởi sự chênh lệch nồng độ dung môi (tức là chênh lệch thế hoá học μ của dung môi tiếp xúc qua màng bán thấm). Khi dung dịch rất loãng, nồng độ M ≈ m (vì khối lượng riêng của dung dịch nước lúc đó d ≈ 1 kg/L), nên:

$$\pi = mRT \quad (8\text{-}28)$$

Giống như khí lý tưởng ở điều kiện tiêu chuẩn, 1 mol chất tan ở 0°C (273°K) muốn có áp suất thẩm thấu 1atm thì thể tích dung dịch phải là 22,4 L, vì:

$$V\,(L) = \frac{nRT}{\pi} = \frac{1\,mol \times 0{,}082\,\frac{L.atm}{mol.^{\circ}K} \times 273^{0}K}{1\,atm} = 22{,}4\,L$$

Áp suất thẩm thấu là biểu hiện của nhiều loại lực quan trọng. Ví dụ, dung dịch 1,0 M hoặc 1,0 m của các chất không điện ly và không bay hơi trong nước ở 0°C có $\pi \approx 22{,}4$ atm.

+ Trong Y-Dược người ta còn quen dùng đơn vị khác của π là Osmols (viết tắt Osm) với định nghĩa: Osmols là áp suất thẩm thấu của dung dịch chứa 1 mol (gam) chất tan không điện ly trong 1 kg nước tinh khiết hoặc 1 kg dung môi tinh khiết (tức là dung dịch 1 m theo nồng độ molan). Ước thập phân của Osmols thường được sử dụng là milliOsmols (viết tắt mOsm) với quy đổi:

1 Osm = 1000 mOsm

– Vai trò của áp suất thẩm thấu:

Bao quanh mọi tế bào sống là những màng bán thấm quan trọng nhất. Vì vậy, vai trò của áp suất thẩm thấu được tìm thấy mọi nơi trong thiên nhiên và trong các giới sinh vật.

+ Sự thẩm thấu là một trong những con đường cơ bản để các phân tử nước (dung môi) vào - ra các tế bào qua màng bán thấm. Có những màng cũng cho phép một số ion và tiểu phân chất tan nhỏ đi qua một cách chọn lọc.

Trong các tế bào sống là những dung dịch - bào tương. Người ta gọi một dung dịch là *đẳng trương* nếu dung dịch đó có cùng nồng độ các tiểu phân chất tan như trong dịch tế bào. Vì áp suất thẩm thấu ngoài và trong tế bào bằng nhau, số phân tử nước vào - ra tế bào với cùng tốc độ, nên trong dung dịch đẳng trương các tế bào giữ nguyên hình dạng bình thường. Một dung dịch gọi là *nhược trương* khi nồng độ các tiểu phân chất tan của nó thấp hơn trong dịch tế bào. Do áp suất thẩm thấu nội bào lớn, nước bị kéo vào trong tế bào. Vì thế, các tế bào đặt trong dung dịch nhược trương bị trương phồng và vỡ ra. Ngược lại, dung dịch *ưu trương* là dung dịch có nồng độ các tiểu phân chất tan lớn hơn dịch tế bào. Nếu đặt các tế bào vào trong một dung dịch như thế, nước bị hút ra khỏi các tế bào và làm cho chúng teo lại. Nguyên nhân là áp suất thẩm thấu ngoại bào lớn hơn áp suất thẩm thấu nội bào.

+ Áp suất thẩm thấu bình thường của máu và của hầu hết các dịch trong cơ thể người biến đổi trong khoảng 7,0 - 7,5 atm, trung bình là 7,3 ± 0,1 atm hoặc 275 - 295 mOsm, trung bình là 286 ± 4 mOsm.

Trong chuyên ngành Y-Dược, người ta gọi các dung dịch đẳng trương, ưu trương hoặc nhược trương là so với áp suất thẩm thấu của máu người trong giới hạn nêu trên. Nếu sai khác 1 atm hoặc 50 mOsm so với giá trị trung bình (7,3 atm hoặc 286 mOsm) là biểu hiện của những bệnh lý nặng (như bệnh gan, suy thận, shock tan máu, urê huyết, nhiễm độc...) . Bốn ion sinh học thiết yếu: Na^+, K^+, Mg^{2+} và Ca^{2+} - có vai trò điều tiết thể tích dịch cơ thể ở người và mọi động vật. Ion Na^+ chiếm hơn 90 mol% của tất cả các cation ngoại bào. Nồng độ Na^+ cao sẽ kéo nước ra khỏi tế bào bởi áp suất thẩm thấu ngoại bào lớn. Nồng độ Na^+ thấp, nước bị hút vào trong tế bào bởi áp suất nội bào cao. Vậy, vai trò cơ bản của Na^+ là điều chỉnh thể tích nước trong cơ thể, còn một trong những vai trò cơ bản của thận là điều chỉnh nồng độ Na^+ thông qua cơ chế điều tiết huyết áp - thần kinh - hormon. Dung dịch truyền tĩnh mạch với thể tích lớn để nuôi dưỡng (ví dụ, dung dịch glucose), để duy trì thể tích máu và cân bằng điện giải (ví dụ, dung dịch NaCl), hoặc để điều trị bệnh (các dung dịch thuốc) luôn cần phải đẳng trương với máu người, nghĩa là có áp suất thẩm thấu trong giới hạn 7,0 - 7,5 atm để các tế bào hồng cầu không bị trương vỡ hoặc teo lại (ví dụ, dung dịch glucose 5%; NaCl 0,9% là những dung dịch đẳng trương). Thuốc nhỏ mắt, rửa mắt phải đẳng trương với dịch mắt để không làm biến đổi thể tích các tế bào giác mạc (ví dụ, nước muối sinh lý là dung dịch NaCl 0,15M - tương đương 0,9%, dùng để rửa mắt). Ngược lại, người ta tạo ra môi trường có áp suất thẩm thấu rất lớn để bảo quản các dược chất được lâu dài, vì trong môi trường ấy các tế bào vi khuẩn, bào tử nấm bị hút kiệt nước và chết (ví dụ, sirô thuốc là dung dịch đậm đặc - hơn 60% đường trắng có chứa các dược chất, dịch chiết dược liệu và chất thơm).

Thuốc lợi tiểu do thẩm thấu có cơ chế làm tăng áp suất thẩm thấu ở ống thận để thu hút nhiều nước về thận rồi bài xuất qua nước tiểu. Ví dụ, các dung dịch tiêm tĩnh mạch của urê, manitol, sucrose; các thuốc furosemid, chlothiazid... gây lợi tiểu trong điều trị phù não, tăng huyết áp, tăng nhãn áp (glôcôm cấp), phù phổi và để đào thải các chất độc qua thận. Bệnh nhân suy thận nặng cần được thẩm tách máu để loại bỏ các sản phẩm chuyển hoá (như creatinin, urê, acid uric), nhưng giữ lại các chất cần thiết cho cơ thể (như glucose, chất điện giải, acid amin). Máy chạy thận nhân tạo là một hệ thống màng bán thấm đặc biệt thực hiện quá trình thẩm tách máu.

- Sự thẩm thấu và áp suất thẩm thấu có ý nghĩa lớn lao trong đời sống sinh vật và trong ứng dụng phục vụ con người. Các chất hoà tan trong nhựa cây tạo ra dung dịch đậm đặc mà áp suất thẩm thấu của nó có thể lớn đến 20 atm. Nhờ một bậc thang thẩm thấu tăng dần từ rễ cây lên ngọn cây mà nước và dịch dinh dưỡng thấm qua các màng có thể lên cao hàng chục mét. Cá nước mặn thích nghi với áp suất thẩm thấu lớn của nước biển (khoảng 25 atm, vì nước biển chứa ~ 35 g muối trong 1 lít)

không thể sống trong nước ngọt có áp suất thẩm thấu nhỏ (chỉ khoảng 1 atm) và ngược lại. Ngâm trong mật ong các dược liệu quý, hoặc ướp một lớp muối lên thực phẩm để bảo quản lâu dài là dựa trên cơ chế diệt khuẩn như ví dụ về siro nói trên.

Nếu gây ra một áp lực trên dung dịch lớn hơn áp suất thẩm thấu của nó thì dung môi bị đẩy ngược ra khỏi dung dịch qua màng bán thấm. Quá trình này gọi là sự thẩm thấu ngược. Hiện nay, phương pháp thẩm thấu ngược qua màng bán thấm (làm bằng sợi cellulose acetat hoặc polyamit) được vận dụng ngày càng phổ biến ở nhiều quốc gia để biến nước biển thành nước ngọt vì quy trình sản xuất đơn giản, không tốn nhiệt để chưng cất, chi phí thấp [theo phương pháp này, các nhà máy ở thành phố Sarasota, Florida (Mỹ), hoặc ở các nước vùng Vịnh như Cô-oét, Ả-rập Xê-út đang sản xuất nhiều triệu gallon nước mỗi ngày (1 gallon ≈ 4 lít)].

– Bài tập vận dụng 1: Vì sao dung dịch glucose $C_6H_{12}O_6$ (M = 180) dùng tiêm truyền lượng lớn vào tĩnh mạch ngoại vi cho bệnh nhân để bù mất nước hoặc để nuôi dưỡng, phải có nồng độ 5% trong nước?

Giải:

Xem gần đúng dung dịch glucose 5 % có d = 1,0 g/mL và sử dụng phương trình (8-27): $\pi = \frac{n}{V}RT$ để tính toán. Lưu ý rằng, ở đây T phải lấy phù hợp với thân nhiệt người bình thường là 37°C. Đưa các số liệu vào phương trình, thu được:

$$\pi = \frac{5\text{g } C_6H_{12}O_6}{180\text{g } C_6H_{12}O_6/\text{mol}} \times \frac{1000\text{mL } H_2O/\text{L}}{100\text{mL } H_2O} \times 0,082\ \frac{\text{L.atm}}{\text{mol.}^0\text{K}} \times (273 + 37)^0\text{K}$$

$$= 7,06 \text{ atm}$$

Vậy, dung dịch glucose dùng tiêm truyền lượng lớn phải có nồng độ là 5% vì áp suất thẩm thấu của nó đẳng trương với máu người.

– Bài tập vận dụng 2: Pepsin là một enzym phân giải protein có mặt trong ống tiêu hoá. Một mẫu 0,500 g pepsin đã tinh chế trong 30,0 mL dung dịch nước có áp suất thẩm thấu là 8,92 mmHg ở 27,0°C. Tính phân tử lượng của pepsin.

Giải:

Áp dụng phương trình (8-27):

$$\pi = MRT = \frac{n}{V}RT \quad \text{hoặc} \quad n = \frac{\pi V}{RT}$$

Đưa các dữ liệu vào phương trình, chú ý chuyển đổi 8,92 mmHg thành atm để có cùng đơn vị với R, thu được:

$$n = \frac{\pi V}{RT} = \frac{\left(8{,}92\ \text{mmHg} \times \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}}\right)(0{,}0300\ \text{L})}{\left(0{,}082\ \frac{\text{L.atm}}{\text{mol.}^{\circ}\text{K}}\right)(300^{\circ}\text{K})}$$

$$= 1{,}43 \times 10^{-6}\ \text{mol pepsin}$$

Như vậy, 0,500 g pepsin là $1{,}43 \times 10^{-6}$ mol. Tính khối lượng mol của nó:

$$?\ \text{g/mol} = \frac{0{,}500\ \text{g}}{1{,}43 \times 10^{-6}\ \text{mol}} = 3{,}5 \times 10^{4}\ \text{g/mol}$$

Phân tử lượng của pepsin gần đúng là 35000 đv^{12}C, rất đặc trưng cho độ lớn trung bình của các protein.

Chú ý rằng, độ hạ nhiệt độ đông đặc của dung dịch pepsin nồng độ loãng như vậy chỉ vào khoảng 0,0009°C - một giá trị rất khó đo lường chính xác, trong khi áp suất thẩm thấu 8,92 mmHg được xác định một cách dễ dàng và khá đơn giản. Điều này giải thích vì sao người ta thường xác định phân tử lượng các chất nhờ định luật Van't Hoff về áp suất thẩm thấu.

3. TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN LY

Các tính chất của dung dịch tuân theo định luật Raoult và Van't Hoff chỉ phụ thuộc vào số hạt (số tiểu phân) chất tan trong một khối lượng xác định của dung môi.

Như vậy, chúng ta dự kiến rằng độ tăng nhiệt độ sôi (Δt_s) của dung dịch NaCl 0,050 m trong nước sẽ là gấp hai lần dung dịch glucose 0,050 m vì mỗi đơn vị công thức NaCl khi điện ly tách thành hai tiểu phân (hai ion Na^+ và Cl^-). Vì thế một hệ số gia tăng cần được đưa vào các phương trình của Raoult và Van't Hoff đối với dung dịch các chất điện ly. Đó là hệ số Van't Hoff (i), một tỷ số giữa giá trị các tính chất đo được trên thực nghiệm đối với dung dịch chất điện ly và giá trị ấy được tính theo các phương trình đối với dung dịch chất không điện ly:

$$i = \frac{\text{Giá trị đo được cho dung dịch chất điện ly}}{\text{Giá trị tính được cho dung dịch chất không điện ly}}$$

Như vậy, để tính các đại lượng đặc trưng cho dung dịch chất điện ly, hệ số i cần được nhân vào các phương trình:

Đối với độ hạ áp suất hơi: $\Delta P = i X_{ct} P^0_{dm}$

Đối với độ tăng nhiệt độ sôi: $\Delta t_s = i K_s m$

Đối với độ hạ nhiệt độ đông đặc: $\Delta t_đ = i K_đ m$

Đối với áp suất thẩm thấu: $\pi = i MRT$

Nếu dung dịch điện ly là lý tưởng, nghĩa là mỗi đơn vị công thức của chất tan điện ly hoàn toàn ra các ion, thì i = 2 cho NaCl; i = 3 cho $Mg(NO_3)_2$; i = 4 cho $FeCl_4$... Thực tế cho biết hầu hết các dung dịch điện ly là không lý tưởng nên i nhỏ hơn các con số dự đoán trên. Ví dụ, đo trên thực nghiệm thì dung dịch NaCl 0,050 m đã nêu ở trên cho Δt_s = 0,049°C, còn dung dịch glucose 0,050 m không điện ly (i = 1) tính theo phương trình (8-23) cho 0,026°C, ta tính được:

$$i = \frac{\Delta t_s \text{ của dung dịch NaCl 0,050 m}}{\Delta t_s \text{ của dung dịch glucose 0,050 m}} = \frac{0,049^{\circ}C}{0,026^{\circ}C} = 1,9$$

Như vậy, i = 1,9 chứ không phải bằng 2 như dự đoán. Tương tự, dung dịch KBr 0,10 m và KBr 1,0 m trong nước cho Δt_d đo được trên thực nghiệm lần lượt là 0,349°C và 3,29°C, còn tính theo phương trình (8-24) cho các chất không điện ly cũng ở hai nồng độ ấy (0,1 m và 1,0 m) tương ứng là 0,186°C và 1,86°C, vậy:

Đối với dung dịch KBr 0,10 m: $i = \frac{0,349^{\circ}C}{0,186^{\circ}C} = 1,88$

Đối với dung dịch KBr 1,0 m: $i = \frac{3,29^{\circ}C}{1,86^{\circ}C} = 1,77$

Ở đây, ta có nhận xét: cùng một chất điện ly, ở nồng độ thấp i lớn hơn. Thực tế là, ở nồng độ càng loãng các dung dịch điện ly càng gần tới lý tưởng, nghĩa là i càng gần tới những số nguyên đúng bằng số ion tách ra từ một đơn vị công thức của chất điện ly đã cho.

Bảng 8.14 cho biết các giá trị i của dung dịch lý tưởng và i ở các dung dịch có nồng độ khác nhau đối với các chất điện ly mạnh hoà tan trong nước. Chú ý là, các chất điện ly yếu trong nước có i > 1 chút ít; các chất không điện ly hoà tan trong nước hoặc các chất tan hoà tan trong các dung môi không phải nước có hệ số i = 1.

Qua bảng 8.13 ta thấy các giá trị i đo được ở mọi nồng độ đều thấp hơn i lý tưởng tính theo một đơn vị công thức. Sai lệch này chứng tỏ các ion trong dung dịch không phải là những tiểu phân hoàn toàn độc lập. Sự sai lệch càng lớn khi đơn vị công thức có chứa ion điện tích lớn. Những sai lệch đó dường như trái với sự thật là các hợp chất ion điển hình phải điện ly hoàn toàn trong dung dịch, bởi lẽ ngay trong tinh thể chúng đã là các ion riêng biệt. Các nhà hoá học cho rằng, nguyên nhân của sự sai lệch là do sự hấp dẫn tĩnh điện giữa các ion. Chẳng hạn trong dung dịch NaCl, do sự hấp dẫn giữa các điện tích trái dấu mà tạo thành cặp ion [Na^+Cl^-], bộ ba ion [$Na^+Cl^-Na^+$] và sự tụ tập nhiều hơn nữa (khi nồng độ lớn) thì mỗi ion được bao quanh bởi một "khí quyển ion" tạo thành những "đám ion". Như vậy, các chất điện ly mạnh ion hoá hoàn toàn, nhưng các ion lại không hoàn toàn hoạt động tự do như những hạt độc lập. Ion điện tích lớn, lực hấp dẫn tĩnh điện càng lớn, các đám ion càng

để hình thành nên càng sai lệch với hệ số i lý tưởng. Nồng độ hoạt động thực, gọi là hoạt độ hay nồng độ hiệu dụng của chất tan luôn nhỏ hơn nồng độ tính theo công thức, nên i thực nghiệm luôn nhỏ hơn i lý tưởng.

Bảng 8.13. *Hệ số Van't Hoff i thực tế và lý tưởng của các chất không điện ly và điện ly mạnh trong dung môi nước*

Hợp chất	i cho dung dịch 1,0 m	i cho dung dịch 0,10 m	i cho dung dịch 0,050 m
• Không điện ly	1,00 (lý tưởng)	1,00 (lý tưởng)	1,00 (lý tưởng)
Glucose, $C_6H_{12}O_6$	1,00	1,00	1,00
Sucrose, $C_{12}H_{22}O_{11}$	1,00	1,00	1,00
• 2 ion/đơn vị công thức	2,00 (lý tưởng)	2,00 (lý tưởng)	2,00 (lý tưởng)
KBr	1,77	1,88	
NaCl	1,83	1,87	1,90
• 3 ion/đơn vị công thức	3,00 (lý tưởng)	3,00 (lý tưởng)	3,00 (lý tưởng)
K_2CO_3	2,39	2,45	
K_2CrO_4	1,95	2,39	
$MgCl_2$			2,70
• 4 ion/đơn vị công thức	4,00 (lý tưởng)	4,00 (lý tưởng)	4,00 (lý tưởng)
$K_3[Fe(CN)_6]$		2,85	
$FeCl_3$			3,40

– Bài tập vận dụng: Acid lactic, $C_2H_4(OH)COOH$, được tạo thành trong sữa chua. Nó cũng được hình thành trong cơ khi vận động gắng sức và gây cảm giác đau. Đó là một acid yếu đơn chức, vì vậy cũng là chất điện ly yếu. Nhiệt độ đông đặc của dung dịch acid lactic 0,0100 m trong nước là -0,0206°C. Hãy:

a. Tính hệ số i của dung dịch acid ở nồng độ đã cho.

b. Tính % số phân tử acid đã ion hoá trong dung dịch này.

Giải:

a. Trước hết tính $m_{(hiệu\ dụng)}$ tức nồng độ hoạt động thực tế:

$$\Delta t_{đ\ (thực\ tế\ đo)} = K_{đ\ (H_2O)} \times m_{(hiệu\ dụng)}$$

$$m_{(hiệu\ dụng)} = \frac{\Delta t_{đ\ (thực\ tế\ đo)}}{K_{đ\ (H_2O)}} = \frac{0^oC - (-0{,}0206^oC)}{1{,}86^oC/m} = 0{,}0111m$$

$i = \frac{m_{(thực\ tế)}}{m_{(lý\ thuyết)}} = \frac{0,0111\,m}{0,0100\,m} = 1,11$

b. % điện ly $= \frac{m_{(ion\ hoá)}}{m_{(ban\ đầu)}} \times 100\%$

Ký hiệu acid lactic = HA.

Gọi x là nồng độ molan của acid lactic đã điện ly ra các ion (đã ion hoá). Theo đó, có thể thành lập các quan hệ sau:

	HA	⟶	H^+	+	A^-
Ban đầu:	0,0100 m		0		0
Biến đổi:	-x m		+x m		+x m
Cuối cùng:	(0,100 - x) m		x m		x m

$m_{(hiệu\ dụng)} = m_{HA} + m_{H^+} + m_{A^-}$

$= (0,0100 - x)\,m + x\,m + x\,m = 0,0111\,m$

Rút ra, $x = 0,0011\,m = m_{(ion\ hoá)}$

Và % điện ly $= \frac{0,0011\,m}{0,0100\,m} \times 100\,\% = 11\,\%$

Vậy, chỉ có 11% số phân tử acid lactic hoà tan là điện ly thành các ion H^+ và $C_2H_4(OH)COO^-$. Còn 89% không điện ly nằm ở dạng phân tử nguyên vẹn trong dung dịch.

Chương 9

DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LY

MỤC TIÊU

1. *Giải thích các khái niệm α, i, λ, K, hoạt độ (a) và hệ số hoạt độ (f). Lập được các phương trình quan hệ và tính được giá trị của các đại lượng ấy.*
2. *Trình bày các điểm giống nhau và khác nhau của 3 lý thuyết về acid - base.*
3. *Vận dụng thuyết Brönsted - Lowry, tính được pH của một số dung dịch các chất trong dung môi nước.*
4. *Trình bày khái niệm về hệ đệm, chỉ thị màu và tích số tan. Chỉ ra những vận dụng thực tế của các khái niệm ấy.*

1. TRẠNG THÁI CỦA CHẤT ĐIỆN LY TRONG DUNG DỊCH

1.1. Định nghĩa - Phân loại chất điện ly

– Những chất khi hoà tan trong dung môi mà các phân tử của chúng phân ly thành ion gọi là *chất điện ly*.

Nguyên nhân chính của sự điện ly phân tử thành các ion là do tương tác giữa phân tử chất điện ly và các phân tử dung môi để tạo thành các *ion solvat hoá* (trong dung môi nói chung) hoặc các *ion hydrat hoá* (trong dung môi nước).

– Khi các chất điện ly tan trong nước, chúng tồn tại dưới dạng ion trong dung dịch biểu thị theo những phương trình:

$$NaCl + aq \rightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \quad (9\text{-}1)$$

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^- \quad (9\text{-}2)$$

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \quad (9\text{-}3)$$

(lượng nước không xác định aq thường được bỏ qua để làm gọn các phương trình, nhưng không được viết H^+ tự do trong nước).

NaCl tinh khiết là tinh thể có mạng lưới ion (hợp chất ion) nên dẫn điện khi nóng chảy. Ở trong nước, nước sẽ hoà tan tinh thể NaCl và tách rời thành các ion trong dung dịch.

HCl tinh khiết tồn tại chủ yếu ở dạng phân tử trung hoà (hợp chất cộng hoá trị) chứ không phải gồm sẵn các ion, nên không dẫn điện. Tuy nhiên, khi phản ứng với nước, HCl bị ion hoá (điện ly) theo phương trình (9-2). Ở đây chú ý ngay rằng, ion H^+ không tồn tại độc lập trong dung dịch nước. Nó phản ứng hoàn toàn với một phân tử H_2O (qua một cặp electron tự do) tạo ra *ion* H_3O^+ *gọi là ion hydroni* hoặc *ion oxoni*. Ion H_3O^+ có cấu trúc hình tháp giống như NH_3. Ngoài H_3O^+, trong dung dịch còn tồn tại các dạng hydrat hoá khác của proton (H^+).

NaCl và HCl là những chất điện ly mạnh vì chúng gần như tồn tại hoàn toàn dưới dạng ion trong dung dịch nước ở nồng độ trung bình. Các acid vô cơ: HCl, HBr, HI, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, $HClO_3$; các base vô cơ nhóm kim loại kiềm, kiềm thổ: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$; hầu hết các muối vô cơ và hữu cơ đều thuộc nhóm *chất điện ly mạnh*.

Trở lại phản ứng (9-3), acid acetic là một chất điện ly yếu, mũi tên thuận nghịch trong phương trình biểu thị cân bằng giữa dạng phân tử và dạng ion. Hầu hết các acid và base hữu cơ; tất cả các acid và base vô cơ còn lại (trừ những acid và base đã kể ở trên); một số ít muối vô cơ (chì acetat, $Hg(CN)_2$, $HgCl_2$, Hg_2I_2, Hg_2Br_2) và các ion phức bền (như $[Hg(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[HgI_4]^{2-}$, ...) đều là những *chất điện ly yếu*.

Sự phân chia thành các chất điện ly mạnh và yếu chỉ là tương đối, vì độ điện ly còn phụ thuộc vào nồng độ chất tan, tính chất của dung môi và nhiều yếu tố khác.

1.2. Độ điện ly (α)

1.2.1. Định nghĩa - Các yếu tố ảnh hưởng

– Độ điện ly α là tỷ số của số phân tử điện ly và tổng số phân tử hoà tan:

$$\alpha = \frac{\text{Số phân tử điện ly}}{\text{Tổng số phân tử hoà tan}} \qquad (9\text{-}4)$$

Từ định nghĩa trên, suy ra $0 \leq \alpha \leq 1$

$\alpha = 0$ khi không có sự điện ly (ví dụ, dung dịch các chất hữu cơ không ion hoá).

$\alpha = 1$ khi có sự điện ly hoàn toàn (ví dụ, dung dịch các acid, base mạnh nồng độ loãng).

Người ta cũng biểu thị α bằng % và qui ước, nếu dung dịch chất có nồng độ 0,10N ở 25°C mà:

$\alpha \geq 30\%$ là chất điện ly mạnh.

$3\% < \alpha < 30\%$ là chất điện ly trung bình.

$\alpha \leq 3\%$ là chất điện ly yếu.

- Độ điện ly phụ thuộc vào các yếu tố:
  + *Bản chất của chất tan*. Theo chiều sắp xếp từ phân tử ion, phân tử phân cực nhiều hay ít, phân tử không phân cực, nói chung sự điện ly bất lợi dần đến không thể điện ly được. Sự điện ly của chất tan còn phụ thuộc cụ thể vào bản chất của mỗi chất điện ly, như bán kính và điện tích của ion, độ phân cực của ion và phân tử, năng lượng mạng lưới, sự hình thành các liên kết phụ chất tan - dung môi. Những bản chất ấy làm cho mỗi chất điện ly có một giá trị α riêng trong cùng một dung môi và ở cùng nhiệt độ.
  + *Bản chất của dung môi*. Dung môi phân cực càng lớn (phân tử có momen lưỡng cực μ lớn) gây ra sự điện ly càng mạnh; dung môi không phân cực ($\mu_{\text{phân tử}} = 0$) thì không gây ra sự phân ly chất tan. Để so sánh khả năng ion hoá khác nhau của các dung môi, người ta dùng đại lượng gọi là *hằng số điện môi ε*, đó là một số (không thứ nguyên) chỉ cho biết lực tác dụng giữa hai điện tích của phân tử đặt trong dung môi nhỏ hơn bao nhiêu lần so với lực tác dụng trong chân không. ε phụ thuộc vào độ phân cực μ của những phân tử dung môi. ε càng lớn dung môi càng phân cực và gây ra sự ion hoá càng mạnh, α càng lớn. Bảng 9.1 ghi hằng số điện môi của một số dung môi thông dụng ở 25°C.

Bảng 9.1. *Hằng số điện môi ε của một số dung môi ở 25°C*

Dung môi	ε	Dung môi	ε
Hydro cyanid	110,0	Ethyl acetat	6,0
Nước	78,5	Chloroform	4,8
Glycerol	42,5	Diethyl ether	4,34
Methanol	32,6	Carbon disulfid	2,64
Ethanol	24,3	Toluen	2,38
Aceton	20,7	Benzen	2,27
Isopentanol	15,0	Carbon tetraclorid	2,23
1-Pentanol	14,0	Pentan	1,84
Phenol	9,8		

Nước ở điều kiện thường có ε = 78,5 nên trong dung dịch nước, lực hút giữa các ion sẽ ~79 lần bé hơn so với trong tinh thể. Nước có hằng số điện môi lớn nhất trong số các dung môi thông dụng, nên nước là dung môi rất tốt hoà tan rất nhiều chất khác nhau [mặt khác cần chú ý, nếu có sự hình thành liên kết phụ, đặc biệt là liên kết hydro, giữa chất tan - dung môi thì hằng số điện môi ε có khi không còn giữ vai trò quyết định. Ví dụ, HCl ion hoá rất mạnh trong ethanol (ε = 24,3) hơn là trong hydro cyanid (ε = 110,0) vì giữa HCl - ethanol có hình thành liên kết hydro, còn giữa HCl - HCN thì không. Theo đó ta thấy, đặc tính riêng của 2 cấu tử chất tan và dung môi có một ý nghĩa lớn đối với sự điện ly như thế nào].

+ *Giá trị của α phụ thuộc nồng độ.* Khi nồng độ các ion trong dung dịch tăng, chúng dễ va chạm nhau tái tạo lại phân tử ban đầu, α giảm. Ngược lại, dung dịch càng loãng, α càng lớn. Quan hệ giữa nồng độ C và α còn được thấy lại trong định luật pha loãng của Ostwald.

+ *Giá trị của α phụ thuộc nhiệt độ T.* Nếu quá trình điện ly thu nhiệt ($\Delta H > 0$) thì T ↑, α ↑ và ngược lại. Nếu quá trình điện ly phát nhiệt ($\Delta H < 0$) thì T ↑, α ↓ và ngược lại. Như đã biết, quá trình hydrat hoá là phát nhiệt, nên nhìn chung T ↑ làm cản trở quá trình đó, α ↓. Tuy nhiên, khi nhiệt hydrat hoá ion không cung cấp đủ cho quá trình điện ly thì việc bổ sung thêm năng lượng từ bên ngoài là cần thiết, lúc đó T ↑, α ↑.

– Ví dụ 9.1: Nước khi phân ly hấp thu nhiệt đáng kể:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad \Delta H = 55{,}9\ kJ$$

Vì vậy, khi đun nóng, độ điện ly của nước tăng lên mạnh. Điều đó có ý nghĩa lớn đối với nhiều phản ứng trong dung dịch nước.

+ *Sự có mặt một trong những ion cùng tên với chất điện ly trong dung dịch sẽ làm giảm độ điện ly α.* Bởi vì, quá trình điện ly cũng thiết lập cân bằng giữa các phân tử không điện ly và các ion của nó trong dung dịch. Khi có mặt ion cùng tên, cân bằng điện ly bị đẩy lùi làm α giảm.

– Ví dụ 9.2: $CoCl_2$ khan nước có màu xanh, là chất điện ly mạnh. Khi điện ly trong nước, ion hydrat của Co^{2+} có màu hồng và trong dung dịch thiết lập cân bằng:

$$\underset{\text{xanh}}{CoCl_2} + aq \rightleftharpoons \underset{\text{hồng}}{Co^{2+}(aq)} + 2Cl^-(aq)$$

Khi thêm HCl đặc vào dung dịch, tức là thêm rất nhiều ion Cl^-, cân bằng bị đẩy lùi rất mạnh sang trái, đến mức trong dung dịch tồn tại chủ yếu các phân tử $CoCl_2$ không điện ly, màu của dung dịch chuyển từ hồng sang xanh.

Sự chuyển dịch cân bằng điện ly rất thường gặp trong nghiên cứu các tính chất của dung dịch.

Vì giá trị của α phụ thuộc nhiều yếu tố như đã kể trên, nên muốn so sánh độ điện ly giữa các chất cần phải tiến hành trong cùng điều kiện. Bảng 9.2 ghi trị số α của một số chất.

Bảng 9.2. *Giá trị độ điện ly α của một số chất ở nồng độ 0,10N trong dung dịch nước và ở 25°C*

Chất điện ly	α	Tính theo %	Chất điện ly	α	Tính theo %
Acid			Base		
HCl, HNO_3	0,90	90	KOH, NaOH	0,90-0,95	90-95
H_2SO_4	0,60	60	$Ba(OH)_2$	0,77	77
HF	0,08	8	NH_4OH	0,014	1,4
CH_3COOH	0,014	1,4			
H_2CO_3	0,0017	0,17	Muối		
HCN	0,0001	0,01	KCl	0,86	86
H_2O	$1,8.10^{-9}$	$1,8.10^{-7}$	$MgSO_4$	0,45	45

1.2.2. Quan hệ giữa α và i

Nếu cho m phân tử vào một thể tích nước, giả thiết mỗi phân tử phân ly ra γ ion, và α là độ điện ly, thì:

mα là số phân tử phân ly, sẽ tạo thành mαγ ion.

m(1-α) là số phân tử không phân ly.

Tổng số tiểu phân trong dung dịch = $m\alpha\gamma + m(1-\alpha) = m(1-\alpha+\alpha\gamma)$

Hệ số Van't Hoft:

$$i = \frac{\text{Số tiểu phân thực có trong dung dịch}}{\text{Số phân tử hoà tan}} = \frac{m(1-\alpha+\alpha\gamma)}{m}$$

rút ra:

$$\alpha = \frac{i-1}{\gamma-1} \qquad (9\text{-}5)$$

γ của mỗi chất đã biết (ví dụ, NaCl có γ =2; Na_2SO_4 có γ = 3; Na_3PO_4 có γ = 4; ...), i có thể xác định được bằng cách đo ΔP, $\Delta t_đ$, Δt_s, π. Vậy có thể tính được độ điện ly α (xem ví dụ ở mục 3, chương 8).

1.2.3. Quan hệ giữa α và độ dẫn điện đương lượng λ

– Sự dẫn điện trong kim loại là do electron, còn sự dẫn điện trong dung dịch là do các ion. Độ dẫn điện của một dung dịch là nghịch đảo của điện trở của dung dịch đó và được tính bằng đơn vị Ω^{-1} (ohm^{-1}). Độ dẫn điện của dung dịch điện ly càng lớn khi dung dịch càng nhiều ion và các ion có tốc độ chuyển dịch lớn. Người ta đưa ra một đại lượng gọi là *độ dẫn điện đương lượng λ* và được định nghĩa là *độ dẫn điện của một dung dịch có thể tích vừa đủ chứa 1 đương lượng gam chất tan khi đo bằng bình điện phân có 2 điện cực song song cách nhau 1cm*. λ được tính theo công thức:

$$\lambda = \frac{1000\,\chi}{C} = \chi.V \quad cm^2.\Omega^{-1}/E \qquad (9\text{-}6)$$

ở đây, χ (khi, chữ cái Hy Lạp) là độ dẫn điện riêng - độ dẫn điện của 1 cm^3 dung dịch và mang đơn vị $\Omega^{-1}.cm^{-1}$. Còn V (cm^3) là thể tích dung dịch chứa 1 đương lượng gam (E) chất tan, gọi là độ pha loãng:

$$V = \frac{1000\ cm^3/lít}{C\ \ E/lít}$$

với C là nồng độ đương lượng. Người ta đo điện trở của dòng điện đi qua dung dịch trong những điều kiện nhất định và tính được độ dẫn điện riêng χ. Biết độ pha loãng V, ta tính được λ.

+ Ví dụ 9.3: Độ dẫn điện riêng χ của một dung dịch thuốc nồng độ 0,1N ở 25°C đo được là 0,0293 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$. Tính độ dẫn điện đương lượng λ của dung dịch ở nồng độ đó.

Giải

Áp dụng phương trình (9-6):

$$\lambda = \frac{1000}{0,1} \times 0,0293 = 293 \quad cm^2.\Omega^{-1}/E$$

Vậy, độ dẫn điện đương lượng gấp 10.000 lần độ dẫn điện riêng [nước càng tinh khiết, độ dẫn điện riêng càng nhỏ. Nước tinh khiết chứa CO_2 cân bằng với khí quyển có $\chi = 0,8.10^{-6}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$. Nước tinh khiết thông thường $\chi = 1.10^{-6}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$. Còn nước rất tinh khiết $\chi = 0,05.10^{-6}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$].

– Theo định nghĩa về λ, lượng chất điện ly là hằng định và bằng 1 đương lượng gam. Tuy vậy, dung dịch càng loãng, nghĩa là V càng lớn thì độ

điện ly α càng lớn, số ion trong thể tích V tăng lên, do đó độ dẫn điện đương lượng λ cũng tăng. Nhưng λ không tăng mãi theo độ pha loãng V của dung dịch, mà dần tới một giá trị xác định rồi không thay đổi nữa gọi là *độ dẫn điện đương lượng ở độ pha loãng vô cùng* λ_∞. Theo thuyết điện ly của Arrhenius thì độ dẫn điện đương lượng tỷ lệ thuận với độ điện ly α của chất tan: $\lambda = k.\alpha$, với k là hệ số tỷ lệ. Ở độ loãng vô cùng, tất cả các phân tử phân ly thành ion ($\alpha = 1$) và độ dẫn điện λ đạt tới trị số giới hạn cực đại là $\lambda_\infty = k$, do đó $\lambda = \lambda_\infty.\alpha$, rút ra:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \qquad (9\text{-}7)$$

- Nhờ định luật của Kohlrausch về sự chuyển động độc lập của các ion ở độ loãng vô cùng, ta tính được:

$$\lambda_\infty = l^\circ_c + l^\circ_a \qquad (9\text{-}8)$$

l°_c là độ dẫn điện đương lượng của cation và l°_a là độ dẫn điện đương lượng của anion ở độ loãng vô cùng. l° của các ion phụ thuộc vào kích thước, độ hydrat của ion, cũng phụ thuộc vào nhiệt độ và bản chất của dung môi. Dựa vào định luật của Kohlrausch, người ta có phương pháp riêng để xác định trị số l° cho từng ion và lập thành bảng. Theo đó, λ_∞ của mỗi chất có một giá trị xác định. Có thể tìm λ_∞ chưa biết của một chất bằng cách cộng hoặc trừ λ_∞ đã biết của những chất điện ly khác, như ví dụ sau.

+ Ví dụ 9.4: Độ dẫn điện đương lượng của acid phenolbarbituric (HP = $C_{12}H_{12}N_2O_3$, một thuốc an thần, gây ngủ và giãn cơ vân) ở dung dịch loãng vô tận là bao nhiêu? Biết rằng λ_∞ (HCl) = 426,2; λ_∞ (NaP - muối của HP) = 73,5 và λ_∞ (NaCl) = 126,5 $cm^2.\Omega^{-1}/E$.

Giải

Theo định luật của Kohlrausch [phương trình (9-8)], ta có:

$$\lambda_\infty(HP) = l^\circ_{H^+} + l^\circ_{P^-} \qquad (a)$$

và $\lambda_\infty(HCl) + \lambda_\infty(NaP) - \lambda_\infty(NaCl) =$

$$= l^\circ_{H^+} + l^\circ_{Cl^-} + l^\circ_{Na^+} + l^\circ_{P^-} - l^\circ_{Na^+} - l^\circ_{Cl^-} =$$

$$= l^\circ_{H^+} + l^\circ_{P^-} = \lambda_\infty(HP) \qquad (b)$$

Vậy (a) = (b), thay các trị số vào thu được:

$$\lambda_\infty(HP) = \lambda_\infty(HCl) + \lambda_\infty(NaP) - \lambda_\infty(NaCl)$$

$$= 426,2 + 73,5 - 126,5 = 373,2\ cm^2.\Omega^{-1}/E$$

– Như vậy, có thể xác định được λ (xem ví dụ 9.3) và λ_∞ (xem ví dụ 9.4) nên ta có thể xác định được α ở bất kỳ nồng độ nào theo phương trình (9-7) và nhờ đó cũng tính được hằng số điện ly K của chất điện ly yếu.

+ Ví dụ 9.5: Độ dẫn điện của dung dịch acid acetic loãng vô cùng ở 25°C là λ_∞ = 390,2 $cm^2.\Omega^{-1}/E$; còn độ dẫn điện của dung dịch acid acetic $6,0.10^{-3}$M là λ = 21,1 $cm^2.\Omega^{-1}/E$. Tính độ điện ly α của acid acetic ở nồng độ đó.

Giải

Thay các dữ liệu vào phương trình (9-7), tìm được:

$$\alpha = \frac{21,1}{390,2} = 0,054 \quad \text{hoặc} \quad 5,4\%$$

1.3. Hằng số điện ly (K) của chất điện ly yếu. Định luật pha loãng của Ostwald

– Quá trình điện ly những chất điện ly yếu là một quá trình thuận nghịch và thiết lập một cân bằng động trong dung dịch. Sự điện ly hợp chất M_XA_Y có thể biểudiễn bằng phương trình:

$$M_XA_Y \rightleftharpoons x M^{Y+} + y A^{X-} \qquad (9\text{-}9)$$

Theo định luật tác dụng khối lượng của Guldberg - Waage áp dụng cho hệ cân bằng thì:

$$K = \frac{[M^{Y+}]^X [A^{X-}]^Y}{[M_XA_Y]} \qquad (9\text{-}10)$$

Hằng số cân bằng K gọi là *hằng số điện ly*.

Ký hiệu dấu móc [ ] để chỉ nồng độ C (mol/L) của các cấu tử ở trạng thái cân bằng.

– Trường hợp x = y = 1, chất điện ly M_XA_Y trở thành phân tử đơn giản MA và điện ly theo phương trình:

$$MA \rightleftharpoons M^+ + A^- \qquad (9\text{-}11)$$

Gọi C là nồng độ mol/L lúc ban đầu, thì lúc cân bằng:

$$[M^+] = [A^-] = \alpha C$$

$$[MA] = (1 - \alpha) C$$

Vậy,
$$K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha C . \alpha C}{(1-\alpha)C} \qquad (9\text{-}12)$$

Rút ra: $$K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}.C \qquad (9\text{-}13)$$

Vì K = const, nên khi pha loãng làm giảm nồng độ C thì α tăng và tiến dần đến 1. Biểu thức (9-13) gọi là *định luật pha loãng của Ostwald*. Các chất điện ly yếu có α nhỏ thì có thể xem 1 - α ≈ α, lúc đó:

$$K = \alpha^2 C \quad \text{và} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \qquad (9\text{-}14)$$

Biết α và C ta có thể tính gần đúng hằng số điện ly K của chất điện ly yếu theo biểu thức (9-13) hoặc (9-14), và ngược lại có thể tính được α khi biết K.

+ Ví dụ 9.6: Ở ví dụ 9.5 đã tìm được α = 0,054 của acid acetic ở nồng độ $6,0.10^{-3}$ M. Đưa các trị số này vào biểu thức (9-13) để tính gần đúng hằng số điện ly K cho acid acetic ở 25°C:

$$K = \frac{0,054^2}{1 - 0,054} \times 6.10^{-3} = 1,85.10^{-5}$$

– *Hằng số điện ly K là một đại lượng riêng cho mỗi chất điện ly*. Ở nhiệt độ không đổi, trong một dung môi nhất định, K là đại lượng không đổi. K lớn chất điện ly phân ly nhiều, K bé chất điện ly phân ly kém.

Vì K chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, không phụ thuộc vào nồng độ nên nó đặc trưng cho một chất điện ly khách quan hơn là độ điện ly α. Chẳng hạn, ở 25°C người ta tìm thấy các giá trị α và K của CH_3COOH như sau:

C (mol/L)	0,001	0,005	0,01	0,05	0,10	0,20
α	0,124	0,060	0,042	0,019	0,014	0,0095
$K.10^5$	1,80	1,82	1,83	1,85	1,86	1,81

Ta thấy, khi nồng độ C thay đổi, α biến đổi rất lớn, còn K có thể xem là hằng định. Vì trị số của K thể hiện độ yếu - mạnh của chất điện ly nên nó cũng được dùng để phân loại các chất:

+ Chất điện ly rất yếu: $K \leq 10^{-10}$ (ví dụ, H_2O, HCN, phenol, anilin...)

+ Chất điện ly yếu: $K = 10^{-5} \div 10^{-9}$ (ví dụ, CH_3COOH, NH_4OH)

+ Chất điện ly trung bình: $K = 10^{-2} \div 10^{-4}$ (ví dụ, H_3PO_4, $CHCl_2COOH$, $Ca(OH)_2$)

+ Chất điện ly mạnh: $K > 10^{-2}$

Rất cần chú ý rằng, hằng số điện ly K chỉ có giá trị không đổi và có ý nghĩa trong các so sánh, cũng như định luật pha loãng của Ostwald chỉ sử

dụng được cho những chất điện ly yếu và dung dịch tương đối loãng. Chất điện ly yếu ở những nồng độ đậm đặc hoặc các chất điện ly mạnh có K thay đổi theo nồng độ. Khi đó cần phải thay thế khái niệm nồng độ bằng hoạt độ mà Nhiệt động hoá học đã xây dựng mới là cách khắc phục tổng quát nhất.

1.4. Hoạt độ và hệ số hoạt độ

1.4.1. Hoạt độ

- Áp dụng các tiêu chuẩn nhiệt động cho trạng thái cân bằng (xem 6.3, chương 6) thì cân bằng điện ly theo phương trình (9-9) phải được viết:

$$K = \frac{a^X_{M^{Y+}} . a^Y_{A^{X-}}}{a_{M_XA_Y}} = \frac{([M^{Y+}]f_{M^{Y+}})^X . ([A^{X-}]f_{A^{X-}})^Y}{([M_XA_Y]f_{M_XA_Y})}$$

$$= \frac{[M^{Y+}]^X [A^{X-}]^Y}{[M_XA_Y]} . \frac{f^X_{M^{Y+}} . f^Y_{A^{X-}}}{f_{M_XA_Y}} \qquad (9\text{-}15)$$

Ở đây, dấu ( ) chỉ hoạt độ a và f là hệ số hoạt độ của các cấu tử.

Vậy, có thể biểu diễn quan hệ chung giữa nồng độ C và hoạt độ a qua hệ thức:

$$a = fC \qquad \text{và} \qquad f = \frac{a}{C} \qquad (9\text{-}16)$$

Ở đây, C là nồng độ M (mol/L), còn f là hệ số hoạt độ theo nồng độ đó (C cũng có thể thay bằng nồng độ molan (m) hoặc phần mol (X) và f là hệ số hoạt độ tương ứng với các loại nồng độ đó).

Phương trình (9-15) rút ra từ lý thuyết Nhiệt động hoá học là tổng quát để tính hằng số cân bằng điện ly trong mọi trường hợp, bất luận đó là chất điện ly yếu hay mạnh, dung dịch là lý tưởng (ở độ loãng vô cùng) hay không lý tưởng (ở nồng độ lớn bất kỳ). Tuy nhiên, ở các dung dịch loãng $f \approx 1$ nên $a \approx C$, dung dịch gần với lý tưởng, thì các phương trình (9-10) đến (9-14) đều được sử dụng trong thực tế. Dù vậy, trong những phép tính nghiêm ngặt, ngay cả với chất điện ly yếu, nồng độ nhỏ vẫn phải chuyển nồng độ thành hoạt độ rồi mới giải các bài toán về các tính chất của dung dịch.

- Ở đây cần liên hệ về nguồn gốc của khái niệm hoạt độ vận dụng cho dung dịch. Khi pha hơi và pha lỏng nằm cân bằng với nhau thì thế hoá μ của các chất trong hai pha phải bằng nhau. Thế hoá của cấu tử i bất kỳ được biểu thị: $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln P_i / P_i^*$. P_i là áp suất hơi riêng phần của chất i nằm cân bằng với dung dịch [xem các phương trình (6-63) và (6-64), chương 6]. Nếu dung dịch là lý tưởng thì $P_i = X_i P_i^*$, X_i là nồng độ phần

mol của chất i. Đây là định luật Raoult 1 (chương 8) cho dung dịch loãng vô cùng (lý tưởng) đến mức có thể xem i là một chất lỏng nguyên chất. Đối với dung dịch thực $P_i \neq X_i P_i^{\circ}$ do tương tác giữa các cấu tử, nhất là ở những nồng độ lớn. Để định luật Raoult vẫn được áp dụng, người ta phải đưa thêm vào phương trình áp suất hơi một hệ số f điều chỉnh nồng độ phần mol cho tương ứng với P_i đo được bằng thực nghiệm:

$$P_i = (f_i X_i) P_i^{\circ} \qquad (9\text{-}17)$$

Tích số f.X gọi là hoạt độ, ký hiệu bằng chữ a, và thế hoá của cấu tử i trong dung dịch là:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln P_i / P_i^{\circ} = \mu_i^{\circ} + RT \ln f_i X_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i \qquad (9\text{-}18)$$

Như vậy, hoạt độ a là đại lượng được sử dụng để thay thế cho nồng độ phần mol trong biểu thức hoá thế, cũng như trong các biểu thức nhiệt động khác suy ra từ hàm hoá thế μ [ví dụ, biểu thức các hằng số cân bằng nhiệt động K, như hằng số điện ly đã viết ở phương trình (9-15)].

– Một số chú ý:

a) Hoạt độ a không chỉ thay thế cho nồng độ phần mol (X) trong hàm μ, mà còn thay thế cho cả các nồng độ M, m với các hệ số hoạt độ f tương thích.

b) Trong mọi trường hợp, hoạt độ của một chất là một đại lượng không thứ nguyên. Điều đó có thể suy ra dễ dàng từ phương trình (9-18): vì μ_i° là thế hoá khi chất ở trạng thái chuẩn hoạt độ bằng đơn vị a°, theo đó hoạt độ của bất kỳ chất nào cũng là một đại lượng tương đối so với giá trị hoạt độ của nó ở trạng thái chuẩn ($a^{\circ} = 1$). Người ta qui ước ở điều kiện chuẩn (thường là ở 25°C và 1 atm) thì trạng thái chuẩn của các chất như sau:

+ Đối với chất khí, giả thiết là khí lý tưởng, $a^{\circ} = P_i^{\circ} = 1$ atm, vì thế $a_i = Pi/P_i^{\circ} = P_i/1 = P_i$. Đại lượng a_i không thứ nguyên vì là tỷ số của hai áp suất tính theo atm.

+ Đối với dung môi nguyên chất (lỏng, rắn) $a^{\circ} = X = 1$.

+ Đối với các chất tan $a^{\circ} = 1$ đơn vị nồng độ (M, m hoặc X) đồng thời giả định đó là dung dịch loãng vô cùng hay dung dịch lý tưởng (giả định, vì dung dịch 1M hoặc 1m không thể là loãng vô cùng!). Cần hiểu, hoạt độ của chất tan trong dung dịch loãng vô cùng bằng nồng độ nhưng không bằng 1, do đó trạng thái chuẩn không đồng nhất với trạng thái lý tưởng (loãng vô cùng).

+ Đối với tất cả các chất kết tủa $a^{\circ} = a_i = 1$.

c) Như đã biết, khái niệm hoạt độ có nguồn gốc từ nhiệt động hoá học. Có thể dùng thuật ngữ này đối với dung dịch chất không điện ly, chất điện ly yếu

và các ion của chất điện ly mạnh. Có thể coi *hoạt độ là một nồng độ hoạt động* - nồng độ có hiệu lực, tự nó thể hiện trong tác dụng.

1.4.2. Hệ số hoạt độ

Theo hệ thức (9-16), để xác định hoạt độ a của chất ở nồng độ C cần biết hệ số hoạt độ f.

- Hệ số hoạt độ là đại lượng phản ánh một cách tổng quát tất cả những tương tác của lực trường có trong một hệ. Trong dung dịch, f xác định mức độ tương tác giữa các phân tử và ion với nhau.

Khi pha loãng từ từ dung dịch, khoảng cách giữa các tiểu phân chất tan lớn dần, lực tương tác giữa chúng bé, chúng chuyển động gần hoàn toàn tự do. Ở độ loãng vô cùng, các tiểu phân chất tan cách xa nhau đến mức không tương tác được với nhau, hoạt độ a của chúng bằng nồng độ C, nên $f = a/C = 1$, dung dịch đạt trạng thái lý tưởng.

Khi nồng độ chất tan tăng, các tiểu phân chất tan gần nhau, tương tác giữa chúng lớn - đặc biệt là giữa các ion trong dung dịch chất điện ly mạnh hoặc trong dung dịch chất điện ly yếu nhưng đậm đặc. Vì các tiểu phân chất tan không còn được chuyển động tự do, hoạt tính của chúng giảm, nồng độ hoạt động a (hoạt độ) nhỏ hơn nồng độ, $a < C$ nên $f = a/C < 1$.

Các chất điện ly mạnh điện ly hoàn toàn thành các ion ($\alpha = 1$), nhưng các ion lại không được hoàn toàn tự do vì lực hấp dẫn tĩnh điện giữa chúng - các ion trái dấu hút lẫn nhau để hình thành những cặp, những bộ ba hoặc những đám khí quyển ion trong dung dịch. Theo đó, khi nồng độ càng lớn, f của các chất điện ly giảm dần, a càng bé hơn C. Ở một số chất điện ly mạnh trong nước, khi tăng nồng độ, hệ số hoạt độ f đi qua một cực tiểu, sau đó tăng dần và có thể $f > 1$, khi đó $a > C$. Nguyên nhân là sự hydrat hoá mạnh đã làm giảm sự hấp dẫn ion và làm tăng hệ số hoạt độ của chất tan. Người ta gọi đây là *hiệu ứng muối hoá*, làm giảm lực ion (I) của dung dịch (đề cập ở phần tiếp theo), do đó làm tăng hoạt độ của các chất không điện ly trong nước khi thêm chất điện ly vào dung dịch.

- Hệ số hoạt độ được xác định qua thực nghiệm bằng cách đo áp suất thẩm thấu (π), độ hạ áp suất hơi (ΔP), độ tăng nhiệt độ sôi (Δt_s), độ hạ băng điểm ($\Delta t_đ$), sức điện động... Các phương pháp khác nhau đều thu được giá trị f phù hợp nhau nếu tiến hành đo trong cùng điều kiện - bởi vì, hệ số hoạt độ chẳng những phụ thuộc vào nồng độ mỗi chất tan mà còn phụ thuộc vào thành phần chung của cả dung dịch và vào nhiệt độ.
- Debye và Hückel cùng với Lewis và Radall đã phát triển phương pháp lý thuyết, tính được hệ số hoạt độ của từng ion và hệ số hoạt độ ion trung bình của chất tan mà không cần đến các kết quả thực nghiệm.

+ *Lực ion (I).* Phương pháp lý thuyết đưa ra khái niệm lực ion I để đặc trưng cho tương tác tĩnh điện giữa các ion ngược dấu trong dung dịch điện ly. I được tính theo công thức:

$$I = \frac{1}{2}(C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + ... + C_iZ_i^2) = \frac{1}{2}\sum_1^i C_iZ_i^2 \qquad (9\text{-}19)$$

trong đó, C_i là nồng độ mol/L của ion i.

Z_i là điện tích của mỗi ion i.

I chỉ phụ thuộc vào tổng điện tích các ion mà không phụ thuộc vào bản chất riêng của chúng.

+ Ví dụ 9.7: Tính lực ion của các dung dịch:

a) KCl 0,010M.

b) Na_2SO_4 0,010M.

c) $MgSO_4$ 0,010M.

d) Dung dịch chứa cả 3 loại muối trên và acid salicylic 0,010M trong nước.

Giải

Áp dụng phương trình (9-19) cho mỗi trường hợp:

a) $I_{KCl} = \frac{1}{2}\left[(0,01 \times 1^2) + (0,01 \times 1^2)\right] = 0,010$

b) $I_{Na_2SO_4} = \frac{1}{2}\left[(0,02 \times 1^2) + (0,01 \times 2^2)\right] = 0,030$

c) $I_{MgSO_4} = \frac{1}{2}\left[(0,01 \times 2^2) + (0,01 \times 2^2)\right] = 0,040$

d) $I_{salicylic} = 0,003$ (là lực ion của dung dịch acid salicylic 0,010M. Cách tính cụ thể phải dùng công thức $[H_3O^+] = \sqrt{KC}$ sẽ được biết ở các phần tiếp theo).

Lực ion của hỗn hợp các chất điện ly là tổng các lực ion thành phần. Do đó:

$$I_{tổng} = I_{KCl} + I_{Na_2SO_4} + I_{MgSO_4} + I_{salicylic}$$
$$= 0,010 + 0,030 + 0,040 + 0,003 = 0,083$$

Qua ví dụ trên ta thấy lực ion của chất điện ly mạnh 1:1 (điện tích các ion đều là 1, bỏ qua ký hiệu đại số dương hoặc âm) như KCl bằng nồng độ phân tử (M), lực ion của chất điện ly 1:2 như Na_2SO_4 gấp 3 lần nồng độ, còn

lực ion của chất điện ly 2:2 gấp 4 lần như $MgSO_4$. Lực ion của chất điện ly yếu như acid salicylic được tính theo $[H_3O^+]$.

+ Debye và Hückel đưa ra các công thức tính hệ số hoạt độ của từng ion và hệ số hoạt độ ion trung bình của chất điện ly. Công thức tính nêu lên mối quan hệ giữa hệ số hoạt độ với lực ion của dung dịch, điện tích của ion, những đặc tính của dung môi và nhiệt độ. Cần chú ý ngay rằng, *hệ số hoạt độ của một chất điện ly đã cho là không thay đổi trong các dung dịch có cùng một lực ion và không phụ thuộc vào bản chất những chất điện ly có mặt.*

Ở mức độ giáo trình này, sau đây chỉ nêu các trường hợp vận dụng những phương trình của Debye - Hückel, không giải thích lý thuyết và nguồn gốc toán học của các phương trình đó.

1) Nếu dung dịch có lực ion $I \leq 10^{-4}$, xem $f = 1$ và $a = C$. Đây là trường hợp thường gặp trong những tính toán thông thường đối với các dung dịch loãng.

2) Nếu dung dịch có lực ion tăng lên, đến $I \approx 0,025$, thì:

• Hệ số hoạt độ f_i của một ion điện tích Z_i được tính theo công thức:

$$\lg f_i = -AZ_i^2\sqrt{I} \qquad (9\text{-}20)$$

A là một hệ số chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và hằng số điện môi ε của dung môi:

$$A = \frac{1,824.10^6}{(\varepsilon . T)^{3/2}} \qquad (9\text{-}21)$$

Nếu dung môi là nước (ε = 78,5) ở 25°C thì:

$$A = \frac{1,824.10^6}{(78,5.298)^{3/2}} = 0,51$$

và phương trình (9-20) viết lại cho dung dịch nước là:

$$\lg f_i = -0,51Z_i^2\sqrt{I} \qquad (9\text{-}22)$$

[Tính tương tự cho các dung môi khác, ví dụ $A_{aceton} = 3,76$ (với ε = 20,70), $A_{ethanol} = 2,96$ (với ε = 24,3). Lại thay các hệ số A này vào phương trình (9-20) để được cách tính f_i trong mỗi dung môi đó].

• Hệ số hoạt độ ion trung bình $f_\pm$ của một chất điện ly tính theo công thức:

$$\lg f_\pm = -AZ_{(+)}Z_{(-)}\sqrt{I} \qquad (9\text{-}23)$$

Ký hiệu $Z_{(+)}$, $Z_{(-)}$ biểu thị điện tích các ion trong phân tử chất điện ly (không viết Z_i^2 như ở công thức (9-20) vì có thể $Z_{(+)} \neq Z_{(-)}$).

Trong dung dịch nước thì:

$$\lg f_{\pm} = -0,51 Z_{(+)} Z_{(-)} \sqrt{I} \qquad (9\text{-}24)$$

+ Ví dụ 9.8: Tính hệ số hoạt độ và hoạt độ ion trung bình trong dung dịch nước của thuốc atropin sulfat 0,005M (At = $C_{17}H_{23}O_3N.H_2SO_4.H_2O$ = 694,8, thuốc làm giãn cơ trơn, giãn đồng tử, chống co thắt, cắt cơn hen) và có mặt đồng thời NaCl 0,01M ở 25°C.

Giải

Thuốc At là chất điện ly 1:2 nên $Z_{(+)}.Z_{(-)} = 1 \times 2 = 2$,

$$I_{At} = \frac{1}{2}\left[(0,005 \times 2 \times 1^2) + (0,005 \times 2^2)\right] = 0,015$$

$$I_{NaCl} = \frac{1}{2}\left[(0,01 \times 1^2) + (0,01 \times 1^2)\right] = 0,01$$

$$I_{tổng} = 0,025$$

Áp dụng công thức (9-24):

$$\lg f_{\pm} = -0,51 \times 2 \times \sqrt{0,025}$$

$$f_{\pm} = 0,690$$

và $a_{At} = 0,690 \times 0,005 = 0,0035$. Đây chính là nồng độ hoạt động có hiệu lực của thuốc.

Chú ý rằng, mặc dù lực ion là tổng lực của tất cả các ion có mặt trong dung dịch, nhưng $Z_{(+)}.Z_{(-)}$ là của thuốc cần xác định hệ số hoạt độ nên phải đưa tích số đó vào phương trình (9-24).

3) Trường hợp dung dịch có lực ion > 0,025, nằm trong khoảng $0,025 < I \leq 0,1$, công thức (9-20) và (9-23) được mở rộng để tính hoạt độ của một ion:

$$\lg f_i = -\frac{A Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + R_i B \sqrt{I}} \qquad (9\text{-}25)$$

hoặc hệ số hoạt độ ion trung bình của phân tử chất điện ly:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{A Z_{(+)} Z_{(-)} \sqrt{I}}{1 + R_i B \sqrt{I}} \qquad (9\text{-}26)$$

trong đó, B là hằng số chỉ phụ thuộc nhiệt độ và hằng số điện môi ε (giống như A), R_i là bán kính ion hydrat của ion i. Trong dung dịch nước người ta xác định được $R_iB \approx 1$, nên:

$$\lg f_i = -\frac{0,51 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (9\text{-}27)$$

$$\lg f_\pm = -\frac{0,51 Z_{(+)} Z_{(-)} \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (9\text{-}28)$$

4) Nếu dung dịch có lực ion còn lớn hơn nữa, tức là $I > 0,1$ ở các nồng độ cao khoảng 1M đến 5M thì công thức của Debye - Hückel tiếp tục được mở rộng hơn để tính cho cả trường hợp $f > 1$, chẳng hạn:

$$\lg f_\pm = -\frac{A Z_{(+)} Z_{(-)} \sqrt{I}}{1 + R_i B \sqrt{I}} + C_i \quad (9\text{-}29)$$

C_i là hằng số kinh nghiệm chưa rõ bản chất và cách tính. C_i luôn luôn dương, có thể lớn hơn số hạng âm của phương trình, khi đó $f > 1$.

+ Ví dụ 9.9: Tính hệ số hoạt độ và hoạt độ trung bình trong dung dịch nước của Na phenolbarbital 0,004M ($NaC_{12}H_{11}N_2O_3 = 254,24$, thuốc an thần, gây ngủ, giãn cơ) ở 25°C. Dung dịch thuốc đã được pha thêm NaCl để có lực ion 0,09.

Giải

Vì $I = 0,09$ nên áp dụng công thức (9-28) và thuốc điện ly 1:1 nên $Z_{(+)}.Z_{(-)} = 1 \times 1 = 1$, vậy:

$$\lg f_\pm = -\frac{0,51 \times 1 \times 1 \times \sqrt{0,09}}{1 + \sqrt{0,09}} = 0,76$$

$$a_{thuốc} = 0,76 \times 0,004 = 0,003$$

– Nhờ các phương trình của Debye - Hückel, người ta tính và lập thành bảng liên hệ giữa hệ số hoạt độ f_i hoặc $f_\pm$ và lực ion I trong các điều kiện khác nhau. Ví dụ, bảng 9.3 ghi hệ số hoạt độ của ion (f_i) mang các điện tích khác nhau trong các dung dịch có lực ion khác nhau.

Bảng 9.3. *Hệ số hoạt độ (f_i) của một số ion có điện tích khác nhau trong các dung dịch có lực ion I biến đổi*

Lực ion (I) của dung dịch	Hệ số hoạt độ f_i		
	Ion 1 điện tích (1±)	Ion 2 điện tích (2±)	Ion 3 điện tích (3±)
0,0000	1	1	1
0,0001	0,99	0,95	0,90
0,001	0,96	0,87	0,72
0,002	0,95	0,81	0,63
0,005	0,92	0,72	0,48
0,01	0,89	0,63	0,35
0,02	0,87	0,57	0,28
0,05	0,81	0,43	0,15
0,1	0,76	0,33	0,08
0,2	0,70	0,24	0,04
0,5	0,62	0,15	0,014

- Ví dụ 9.10: Tính hệ số hoạt độ và hoạt độ của các ion Al^{3+} và SO_4^{2-} trong dung dịch nước $Al_2(SO_4)_3$ 0,007M.

Giải

Nhôm sulfat là chất điện ly mạnh điện ly hoàn toàn ($\alpha = 1$), nên:

$$C_{Al^{3+}} = 0,007 \times 2 = 0,0140 \text{ mol/L}$$

$$C_{SO_4^{2-}} = 0,007 \times 3 = 0,0210 \text{ mol/L}$$

Theo phương trình (9-19) thì:

$$I = \frac{1}{2}\left[(0,014 \times 3^2) + (0,021 \times 2^2)\right] \approx 0,1$$

Tra bảng 9.3 ở lực ion 0,1, được $f_{Al^{3+}} = 0,08$ và $f_{SO_4^{2-}} = 0,33$, vậy hoạt độ:

$$a_{Al^{3+}} = 0,08 \times 0,0140 = 0,0011$$

$$a_{SO_4^{2-}} = 0,33 \times 0,0210 = 0,0069$$

Kết quả cho thấy, hoạt độ của Al^{3+} nhỏ hơn nồng độ ~ 13 lần, còn của SO_4^{2-} là ~ 3 lần.

2. THUYẾT ACID - BASE

2.1. Thuyết Arrhenius (thuyết điện ly H^+, OH^-)

Năm 1884 nhà hoá học Thuỵ Điển Svante Arrhenius (1859 - 1927) đưa ra thuyết điện ly của các chất, trong đó có định nghĩa acid - base:

Acid là những chất chứa hydro và có thể điện ly trong nước tạo ra ion H^+ (viết đúng là H_3O^+). Base là những chất chứa nhóm OH và có thể điện ly trong nước tạo ra ion hydroxyl OH^-.

Phản ứng giữa acid và base gọi là *phản ứng trung hoà*, đó là sự kết hợp giữa các ion H^+ và OH^- tạo thành H_2O rất ít điện ly:

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l) \quad \Delta H^\circ_{pu} = -55,9 \text{ kJ} \qquad (9\text{-}30)$$

Muối là sản phẩm của phản ứng trung hoà cùng với nước.

Thuyết của Arrhenius có ý nghĩa lớn trong hoá học. Nó giải thích được các tính chất chung của các acid:

- Phản ứng với base tạo thành muối và nước;
- Phản ứng với một số kim loại cho hydro thoát ra;
- Làm biến đổi màu của các chất chỉ thị (ví dụ, làm quỳ có màu đỏ);
- Có vị chua, bởi vì trong nước, các acid đều điện ly ra ion chung là H_3O^+.

Tương tự, base được đặc trưng bởi các tính chất chung:

- Phản ứng với acid tạo thành muối;
- Làm biến đổi màu các chất chỉ thị, khác với màu do acid làm biến đổi (ví dụ, làm cho quỳ có màu xanh);
- Có vị "xà phòng" đặc trưng, bởi vì trong nước, các base đều điện ly ra ion chung là OH^-.

Tuy nhiên, thuyết Arrhenius có nhiều hạn chế, chỉ đúng trong môi trường nước cho nhiều chất. Vì chưa nêu được vai trò của dung môi nên có những chất không chứa nhóm OH nhưng trong nước vẫn có tính base (như NH_3, các amin hữu cơ, các muối KCN, $NaCH_3COO$, Na_2S...), hoặc chất không chứa H vẫn có tính acid (như $Al_2(SO_4)_3$, $Cu(NO_3)_2$, $FeCl_3$...). Mặt khác, các acid và base có thể phản ứng với nhau mà không cần môi trường nước, cũng không cần phân ly thành các ion, thí dụ:

$$NH_3\ (k) + HCl\ (k) \rightarrow NH_4Cl\ (r)$$

Rõ ràng, khái niệm về acid - base cần có một lý thuyết tổng quát hơn.

2.2. Thuyết Brönsted - Lowry (thuyết proton)

– Năm 1923, nhà hoá học Đan Mạch J.N. Brönsted (1879 - 1947) và nhà hoá học Anh T. Lowry (1874 - 1936) cùng đưa ra một lý thuyết rộng hơn về acid - base, gọi là thuyết Brönsted - Lowry:

Acid là một phần tử (phân tử, ion) có thể cho một proton H^+. Base là một phần tử (phân tử, ion) có thể nhận một proton H^+.

Base phải có một cặp electron tự do để liên kết với một ion H^+.

Ký hiệu HA là một acid, nó cho một proton theo phản ứng:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad (9\text{-}31)$$

Theo chiều nghịch, khi A^- nhận một proton sẽ cho lại HA, do đó A^- là một base. Người ta nói *HA/A^- là một cặp acid - base liên hợp.*

Ký hiệu B là một base, nó nhận một proton theo phản ứng:

$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+ \qquad (9\text{-}32)$$

Khi BH^+ cho một proton, nó đóng vai trò một acid và tạo lại B. Người ta nói *BH^+/B là một cặp acid - base liên hợp.*

Chú ý:

+ Acid luôn viết bên trái nét gạch nghiêng, còn base luôn bên phải.
+ Mỗi cặp acid - base liên hợp chỉ trao đổi (cho - nhận) 1 proton (chất có thể cho - nhận nhiều proton thì sẽ tạo thành nhiều cặp liên hợp).
+ Các chất acid theo Arrhenius vẫn đúng trong thuyết Brönsted - Lowry, vì trong nước chúng vẫn điện ly (cho) ion H^+ (proton). Nhưng base Brönsted - Lowry thì không nhất thiết phải có nhóm OH như base Arrhenius. Bản thân ion OH^- là một base vì có thể nhận proton.

• Thuyết Brönsted - Lowry dẫn ra một số hệ quả:

– Độ mạnh tương đối của một acid hay một base được đo bởi xu hướng dễ hay khó khi chúng cho hay nhận proton. HCl là một acid mạnh trong nước bởi vì nó cho đi proton dễ dàng, trong khi CH_3COOH là một acid yếu bởi vì chỉ cho proton ở mức độ nhỏ.

– Độ mạnh của acid hay base thay đổi theo dung môi. Chẳng hạn, CH_3COOH là acid yếu trong nước nhưng là acid mạnh trong dung môi

amoniac lỏng; HCl là acid mạnh trong nước nhưng là acid yếu trong dung môi acid acetic băng; anilin là một base trong nước, nhưng là một acid yếu trong amoniac lỏng.

Như vậy, độ mạnh của một acid không chỉ phụ thuộc vào khả năng cho proton của nó, mà còn phụ thuộc vào khả năng dung môi nhận proton từ acid. Khả năng đó được gọi là độ mạnh base của dung môi. Theo đó, dung môi được phân thành các loại:

1) Dung môi ưa proton: là dung môi có khả năng nhận proton từ chất tan. Ví dụ, amoniac lỏng, aceton, ether.

2) Dung môi sinh proton: là dung môi có khả năng cho proton. Ví dụ, acid acetic, acid formic, H_2SO_4, HCl lỏng, HF lỏng.

3) Dung môi lưỡng tính: có khả năng cả cho và nhận proton. Ví dụ, nước, rượu.

4) Dung môi kỵ proton hay dung môi trung tính: là những dung môi không cho và cũng không nhận proton. Chẳng hạn như các hydrocarbon (benzen, toluen), SO_2 lỏng (loại này rất hữu ích khi nghiên cứu phản ứng của các acid - base mà không xét đến ảnh hưởng của dung môi).

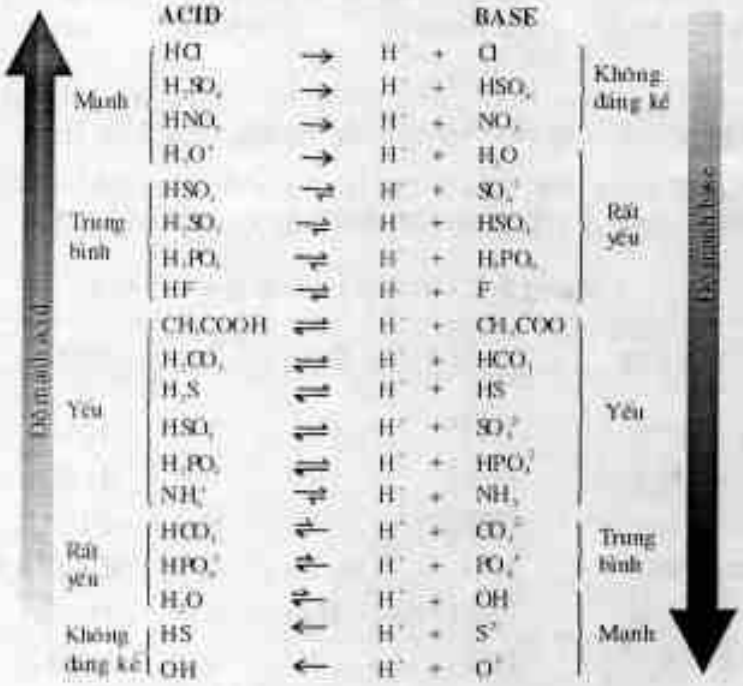
- Dựa vào định nghĩa thì acid và base có thể là anion như HSO_4^-, HCO_3^-, CH_3COO^-, CN^-, OH^-; cation như H_3O^+, NH_4^+, $Bi(OH)^{2+}$; phân tử trung hoà như H_2O, NH_3, HCl, CH_3COOH.
- Vì proton không ở trạng thái tự do, nên một chất cho một proton thì phải có một chất khác nhận nó. Do đó, một *phản ứng acid - base thực chất là một quá trình vận chuyển proton giữa 2 cặp acid - base liên hợp*. Điều này được thể hiện qua sơ đồ:

$$\underset{\text{acid1}}{A_1} + \underset{\text{base2}}{B_2} \rightleftharpoons \underset{\text{acid 2}}{A_2} + \underset{\text{base1}}{B_1} \qquad (9\text{-}33)$$

Phản ứng có liên quan đến 2 cặp acid - base liên hợp A_1/B_1 và A_2/B_2.

Chiều xảy ra của 1 phản ứng acid - base phụ thuộc vào độ mạnh tương đối của acid và của base tương tác. Nguyên tắc chung nhất được rút ra: *phản ứng xảy ra theo chiều 1 acid mạnh hơn tác dụng với 1 base mạnh hơn*. Bảng 9.4 sắp xếp độ mạnh của một số cặp acid - base liên hợp.

Bảng 9.4. *Độ mạnh của một số cặp acid - base liên hợp*
(acid mạnh nhất xếp trên cùng bên trái, base mạnh nhất xếp dưới cùng bên phải)



Từ bảng 9.4 có thể nhận xét:

a) Phản ứng càng chuyển mạnh sang phải khi cho một acid càng ở phía trên (mạnh hơn) tác dụng với một base càng ở phía dưới (mạnh hơn); hằng số cân bằng K của phản ứng đó càng > 1.

b) Anion của acid càng mạnh là một base càng yếu (khó nhận proton). Ngược lại anion của acid càng yếu là một base càng mạnh (dễ nhận proton). Chẳng hạn xét chiều phản ứng sau:

$$H_2S + NH_2^- \rightleftharpoons HS^- + NH_4 \qquad (9\text{-}33a)$$

acid1 mạnh hơn — base2 mạnh hơn ⟶ base 1 yếu hơn — acid 2 yếu hơn

Có thể xem là phản ứng tranh chấp proton giữa NH_2^- và SH^-, trong đó NH_2^- là base mạnh hơn nên đã thắng, phản ứng chuyển mạnh sang bên phải.

$$HNO_3 + H_2O \longrightarrow NO_3^- + H_3O^+ \qquad (9\text{-}33b)$$

acid1 mạnh hơn — base2 mạnh hơn ⟶ base 1 yếu hơn — acid 2 yếu hơn

HNO_3 là một acid mạnh hơn H_3O^+, nó điện ly hoàn toàn trong nước; NO_3^- là một base rất yếu không thể tranh chấp proton. Phản ứng (9-33b) là một chiều.

$$\underset{\text{acid1 mạnh hơn}}{HF} + \underset{\text{base2 mạnh hơn}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{base 1 yếu hơn}}{F^-} + \underset{\text{acid 2 yếu hơn}}{H_3O^+} \qquad (9\text{-}33c)$$

HF là acid yếu hơn H_3O^+, nên trong nước chủ yếu tồn tại các phân tử HF không điện ly. Phản ứng (9-33c) chuyển mạnh sang bên trái.

Theo nghĩa rộng, các phản ứng trung hoà, thuỷ phân hay trao đổi đều có thể mô tả theo phương trình (9-33), như các ví dụ ở bảng 9.5.

Bảng 9.5. *Các loại phản ứng acid - base*

Phản ứng	Acid 1	Base 2	Acid 2	Base 1
Trung hoà	H_3O^+	OH^-	H_2O	H_2O
Trung hoà	NH_4^+	OH^-	H_2O	NH_3
Trung hoà	HCl	NH_3	NH_4^+	Cl^-
Thuỷ phân	H_2O	CH_3COO^-	CH_3COOH	OH^-
Thuỷ phân	NH_4^+	H_2O	H_3O^+	NH_3
Trao đổi	HCl	CN^-	HCN	Cl^-

Thuyết proton của Brönsted - Lowry về acid - base là lý thuyết hiện đại và hoàn chỉnh, được vận dụng rộng rãi trong hoá học hiện nay. Sự xem xét định tính, định lượng các trạng thái cân bằng tiếp theo trong chương này đều dựa trên khái niệm acid - base của lý thuyết đó nhưng chỉ giới hạn trong dung môi nước.

2.3. Thuyết Lewis (thuyết electron)

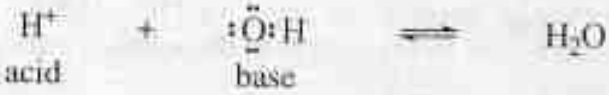
Khi xét mối quan hệ về cấu trúc electron của các phân tử acid, base trong sự hình thành liên kết cộng hoá trị kiểu phối trí, cũng năm 1923, nhà hoá học người Mỹ G.N. Lewis (1875 - 1946) đưa ra định nghĩa:

Acid là một phân tử nhận một cặp electron để tạo thành một liên kết cộng hoá trị. Base là một phân tử cho một cặp electron tự do để liên kết với acid.

Như vậy, đối với base thì định nghĩa của Lewis và của Brönsted - Lowry là như nhau vì đều đòi hỏi base phải có cặp electron tự do. Sự khác nhau cơ bản giữa hai thuyết là đối với acid. Thuyết electron của Lewis không đòi hỏi các phân tử acid nhất thiết phải chứa H để cho proton như ở thuyết Brönsted - Lowry, do đó khái quát hơn. Thực chất thì *acid là những chất có orbital hoá trị trống để nhận cặp electron tự do.*

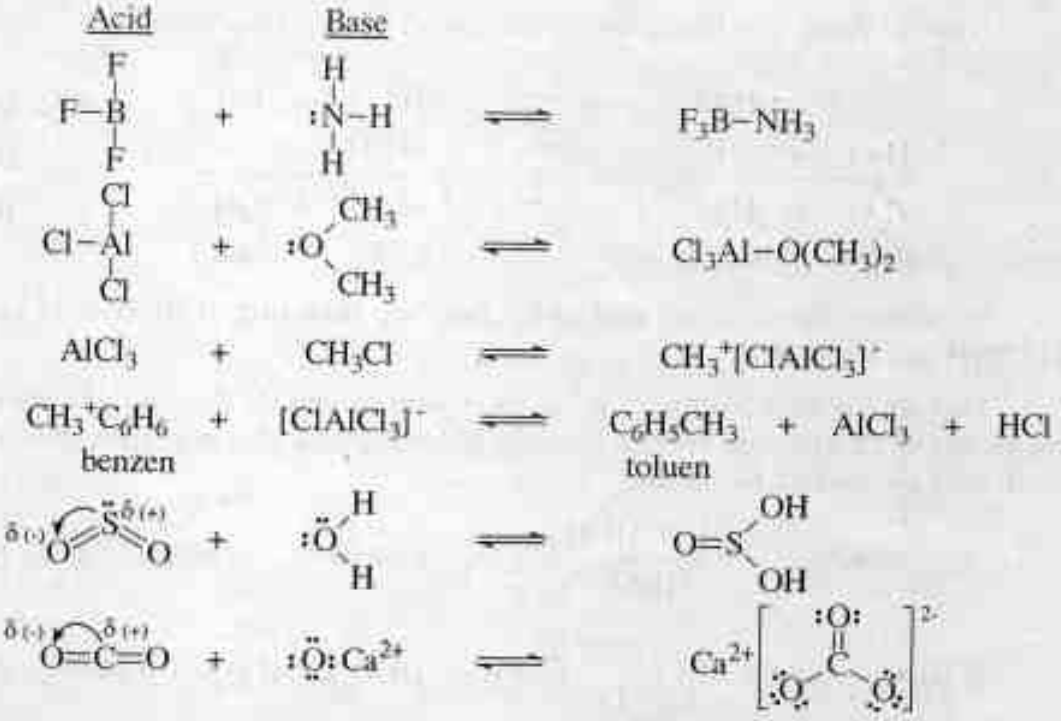
+ Ví dụ 9.11: Các phản ứng dưới đây là minh hoạ cho thuyết Lewis.

– Phản ứng trung hoà:



Vậy, proton (H^+) là một acid.

– Phản ứng giữa các phân tử:



– Phản ứng kết hợp:

– Phản ứng tạo phức trong dung dịch nước:

– Phản ứng thuỷ phân:

Thuyết Lewis cho phép hiểu sâu hơn cơ chế phản ứng acid - base. Nhưng vì quá rộng nên nó không có khả năng đưa ra phép định lượng về cường độ acid. Thuyết Lewis hầu như chỉ thuận tiện cho phân loại electron trong cấu tạo chất. Ngay việc đòi hỏi các phân tử HCl, HNO_3, H_2SO_4... phải nhận cặp electron mới coi là acid thì thật là một điều khiên cưỡng.

3. SỰ ĐIỆN LY CỦA NƯỚC. THANG PH CỦA SÖRENSEN

3.1. Sự điện ly của nước

Nước là dung môi lưỡng tính, vừa cho và vừa nhận proton:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad (9\text{-}34)$$

$$H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+ \quad (9\text{-}35)$$

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad (9\text{-}36)$$

acid 1 base 2 acid 2 base 1

và tương ứng với 2 cặp acid - base liên hợp theo thuyết Brönsted - Lowry: H_2O/OH^- và H_3O^+/H_2O.

Mặc dù sự điện ly của nước rất bé, người ta vẫn đo được độ dẫn điện của nó và xác định được giá trị của hằng số cân bằng của phương trình (9-36) theo định luật tác dụng khối lượng:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} = 3{,}24.10^{-18} \quad (\text{ở } 25^\circ C) \quad (9\text{-}37)$$

$$K\,[H_2O]^2 = 3{,}24.10^{-18}\left(\frac{1000}{18}\right)^2 = K_n = [H_3O^+]\,[OH^-] = 1{,}0.10^{-14} \quad (9\text{-}38)$$

(một cách chặt chẽ thì phải viết các nồng độ [ ] thành các hoạt độ a_{H^+}, a_{OH^-}, a_{H_2O} không thứ nguyên, vì ở điều kiện chuẩn đã so sánh với các hoạt độ chuẩn $a^\circ = 1$ mol/L. Theo đó, phương trình (9-38) phải được viết là:

$$a_{H^+} \times a_{OH^-} = 1{,}0 \times 10^{-14} \quad (9\text{-}39)$$

Hằng số K_n gọi là tích số ion của nước. Tích số này thay đổi theo nhiệt độ.

Vì một ion H_3O^+ và một ion OH^- được phân ly từ một phân tử H_2O, do đó trong nước nguyên chất:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/L} \quad (9\text{-}40)$$

(Nồng độ nước nguyên chất = $\frac{1000}{18{,}02} \approx 55{,}5$M, vậy cứ mỗi 555 triệu phân

tử nước chỉ có 1 phân tử điện ly ra các ion). Dựa vào cân bằng điện ly của nước, người ta định nghĩa dung dịch acid, base và trung tính tuỳ theo độ lớn tương đối giữa $[H_3O^+]$ và $[OH^-]$:

Dung dịch	Giới hạn chung	Ở 25°C
Acid	$[H_3O^+] > [OH^-]$	$[H_3O^+] > 10^{-7}$ $[OH^-] < 10^{-7}$
Trung tính	$[H_3O^+] = [OH^-]$	$[H_3O^+] = 10^{-7}$ $[OH^-] = 10^{-7}$
Base	$[H_3O^+] < [OH^-]$	$[H_3O^+] < 10^{-7}$ $[OH^-] > 10^{-7}$

Vì K_n là hằng số ở nhiệt độ nhất định, nên khi biết nồng độ của một trong hai ion, ta có thể tính được nồng độ ion kia.

+ Ví dụ 9.12: Biết nồng độ $[H_3O^+]$ của một dung dịch bằng $3{,}0.10^{-4}$M. Tính $[OH^-]$ và cho biết dung dịch là acid, trung tính hay base?

Giải

$$[OH^-] = \frac{K_n}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{3{,}0\times10^{-4}} = 3{,}3 \times 10^{-11}\ M$$

Đây là dung dịch acid vì $[H_3O^+] > [OH^-]$.

3.2. Thang pH

Nồng độ H_3O^+ trong dung dịch nước có thể biến đổi trên một phạm vi rộng từ 10M đến 10^{-15}M, gây khó khăn và dài dòng trong tính toán, do đó Sörensen đề nghị dùng đại lượng pH để biểu thị tiềm năng ion hydro (hydrogen ion potential) với định nghĩa:

$$pH = -\lg[H_3O^+] \text{ hoặc } [H_3O^+] = 10^{-pH} \quad (9\text{-}41)$$

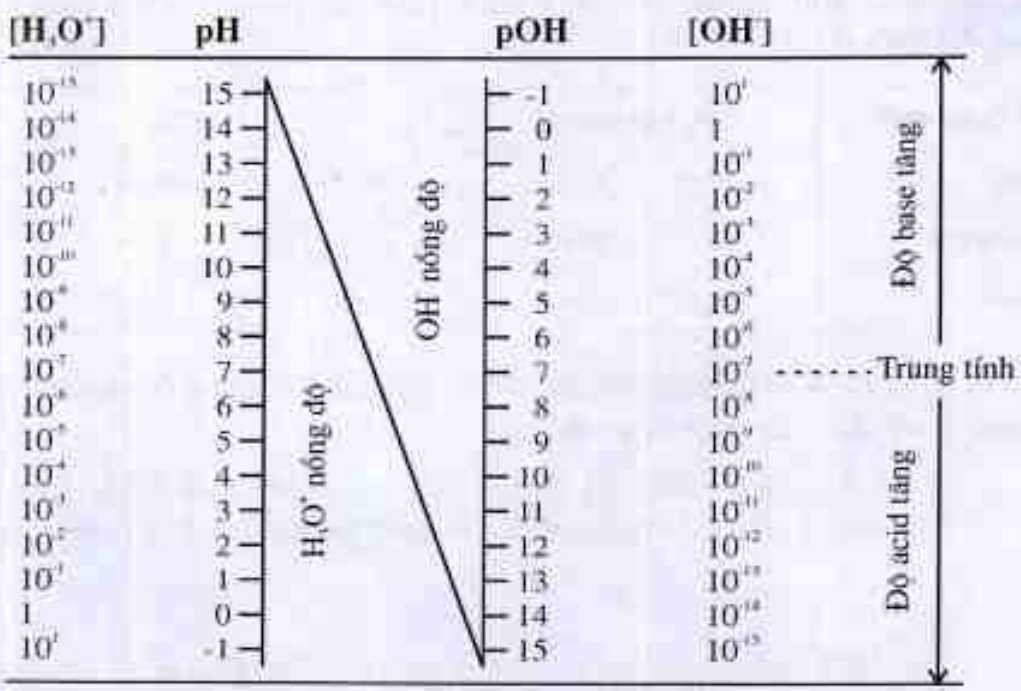
$$\text{và } pOH = -\lg[OH^-] \text{ hoặc } [OH^-] = 10^{-pOH} \quad (9\text{-}42)$$

Vì $K_n = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$ nên người ta cũng hay dùng đại lượng:

$$pK_n = -\lg K_n = -\lg[H_3O^+][OH^-] = -\lg[H_3O^+] - \lg[OH^-] = pH + pOH = 14 \quad (9\text{-}43) \text{ (ở 25°C)}$$

Thông thường người ta chỉ sử dụng thang pH, các đại lượng khác được suy ra theo phương trình quan hệ (bảng 9.6).

Bảng 9.6. *Quan hệ giữa $[H_3O^+]$, pH, pOH và $[OH^-]$*



– ***Chú ý:*** a) Vì K_n phụ thuộc nhiệt độ nên pK_n, pH, pOH của nước nguyên chất cũng thay đổi theo nhiệt độ (bảng 9.7).

Bảng 9.7. *Tích số ion (K_n) của nước nguyên chất ở một số nhiệt độ*

Nhiệt độ (°C)	$K_n \times 10^{-14}$	pK_n	pH = pOH
0	0,11	14,96	7,48
10	0,29	14,54	7,27
25	1,00	14,00	7,00
50	5,66	13,25	6,62
100	51,30	12,29	6,15
300	400,00	11,40	5,70

b) Muốn định nghĩa chính xác hơn về pH thì cần phải thay thế $[H_3O^+]$ bằng hoạt độ ion hydro a_{H^+} để có:

$$pH = -\lg a_{H^+} \qquad (9\text{-}44)$$

$$a_{H^+} = f_{\pm} C_{H_3O^+} = f_{\pm} [H_3O^+] = \text{Hệ số hoạt độ} \times \text{Nồng độ ion hydro}$$

+ Ví dụ 9.13:

a) Dung dịch HCl 0,05M có nồng độ ion hydro bằng 0,05M. Tính pH của dung dịch.

b) Biết hệ số hoạt độ ion trung bình của dung dịch a) là 0,83 ở 25°C. Tính pH của dung dịch.

c) Thêm NaCl vào dung dịch a) để dung dịch có lực ion tổng cộng là 0,5. Tính pH của dung dịch, biết rằng hệ số hoạt độ ion trung bình của HCl ở lực ion 0,5 bằng 0,77.

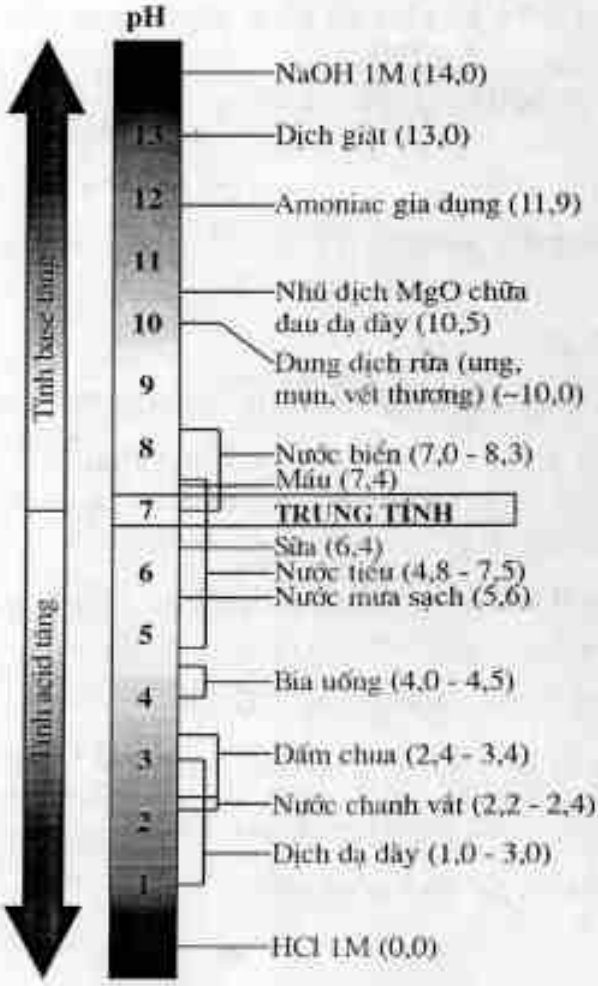
Giải

a) $pH = -\lg(5.10^{-2}) = 1,30$

b) $pH = -\lg(0,83 \times 0,05) = 1,38$

c) $pH = -\lg(0,77 \times 0,05) = 1,41$

- Hình 9.1 cho biết độ pH của một số dung dịch nước thường gặp.



Hình 9.1. *Giá trị pH của một số dung dịch nước thường gặp*

4. CÂN BẰNG ACID - BASE

4.1. Sự điện ly của các acid yếu

Trong nước, acid yếu HA điện ly qua phản ứng với phân tử H_2O:

$$HA + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + A^- \quad (9\text{-}45)$$

Theo định luật tác dụng khối lượng, hằng số cân bằng của phản ứng được viết:

$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} \quad (9\text{-}46)$$

Đối với dung dịch loãng và cho mục đích thực hành, người ta coi lượng nước là đủ lớn để được xem là hằng số ($[H_2O]$ trong 1 lít nước ở 25°C vào khoảng 55,5 mol/L). Từ đó, phương trình (9-46) được biến đổi:

$$K[H_2O] = K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (9\text{-}47)$$

K_a gọi là hằng số điện ly acid, cũng gọi là hằng số acid.

Người ta dùng đại lượng:

$$pK_a = -\lg K_a \quad (9\text{-}48)$$

và gọi là chỉ số sức acid.

Giá trị K_a và pK_a thể hiện độ mạnh - yếu của một acid.

K_a càng lớn, acid càng mạnh, vì ở trạng thái cân bằng nó điện ly được nhiều hơn ion hydroni H_3O^+ trong dung dịch và ngược lại. Nếu đánh giá theo pK_a thì, acid càng mạnh pK_a càng nhỏ và ngược lại.

Chú ý: nếu HA là acid mạnh, chẳng hạn như HNO_3, điện ly hoàn toàn trong nước, tức là nước thâu tóm tất cả proton của acid:

$$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$$

thì $[HA]_{\text{lúc cân bằng}} = [HNO_3]_{\text{lúc cân bằng}} \approx 0$. Ở trạng thái cân bằng không tồn tại các phân tử acid không điện ly, phản ứng hoàn toàn một chiều, K_a trở nên lớn vô cùng, do đó nó không được xác định trong điều kiện thông thường.

– Bảng 9.8 đưa ra giá trị K_a của một số acid đơn chức (một phân tử cho một proton).

Bảng 9.8. *Giá trị K_a của một số acid đơn chức ở 25°C*

Tên	Công thức	K_a	
Acid iodic	HIO_3	$1,6 \times 10^{-1}$	
Acid cloro	$HClO_2$	$1,1 \times 10^{-2}$	
Acid nitro	HNO_2	$7,1 \times 10^{-4}$	
Acid hydrofluoric	HF	$6,8 \times 10^{-4}$	
Acid acetyl salicylic (aspirin)	$CH_3OCOC_6H_4COOH$	$3,27 \times 10^{-4}$	
Acid benzoic	C_6H_5COOH	$6,3 \times 10^{-5}$	
Acid acetic	CH_3COOH	$1,8 \times 10^{-5}$	
Acid propanoic	CH_3CH_2COOH	$1,3 \times 10^{-5}$	
Sulfacetamid	$C_8H_{10}N_2O_3S$	$1,35 \times 10^{-6}$	
Sulfadiazin	$C_{10}H_{10}N_4O_2S$	$3,3 \times 10^{-7}$	
Acid hypoclorơ	HClO	$2,9 \times 10^{-8}$	
Pentobarbital	$C_{11}H_{18}N_2O_3$	$1,0 \times 10^{-8}$	
Acid hypobromơ	HBrO	$2,3 \times 10^{-9}$	
Acid hydrocyanic	HCN	$6,2 \times 10^{-10}$	
Phenol	C_6H_5OH	$1,0 \times 10^{-10}$	
Acetaminophen (paracetamol)	$C_8H_9NO_2$	$1,1 \times 10^{-10}$	
Acid iodơ	HIO	$2,3 \times 10^{-11}$	

Độ mạnh acid tăng

4.2. Sự điện ly của các base yếu

– Base yếu B trong dung dịch nước có phản ứng:

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \qquad (9\text{-}49)$$

Ở đây, thuyết Brönsted - Lowry lưu ý rằng, base B phải có cặp electron tự do để kết hợp (thâu tóm) proton của phân tử nước, do đó tạo ra một nồng độ OH^- trong dung dịch. Base Brönsted - Lowry không nhất thiết phải chứa sẵn nhóm OH trong cấu tạo của nó.

Phản ứng (9-49) có hằng số cân bằng:

$$K = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]}, \text{ xem } [H_2O] = \text{const thì:}$$

$$K[H_2O] = K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \qquad (9\text{-}50)$$

K_b gọi là hằng số điện ly base, cũng gọi là hằng số base.

Người ta cũng dùng đại lượng:

$$pK_b = -\lg K_b \qquad (9\text{-}51)$$

và gọi là chỉ số sức base.

K_b càng lớn, hay pK_b càng nhỏ, base càng mạnh và ngược lại.

Chú ý: toàn bộ lượng base mạnh, chẳng hạn như NaOH, có mặt trong dung dịch đều thâu tóm proton của nước:

$$NaOH + H_3O^+ \rightarrow Na^+ + 2H_2O$$

phản ứng một chiều, nên cũng như đối với acid mạnh, K_b lớn vô cùng và không được xác định trong điều kiện thông thường.

– Một base phân tử quen thuộc là NH_3, trong nước nó có phản ứng:

$$:NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1{,}76 \times 10^{-5} \quad (\text{ở } 25^\circ C)$$

Do K_b nhỏ nên trong nước tồn tại chủ yếu các phân tử NH_3 (mặc dù trên nhãn lọ hoá chất vẫn ghi là "amoni hydroxyd").

Trong dung dịch nước, các base yếu gồm 2 nhóm lớn:

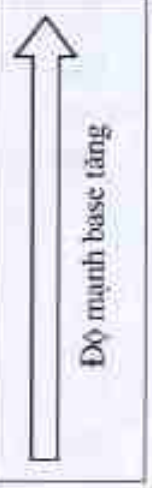
+ Base phân tử trung hoà, như amoniac, các amin hữu cơ.

+ Base ion gồm tất cả các anion của các acid yếu.

Bảng 9.9 ghi giá trị K_b của một số base phân tử trung hòa (nhóm amin).

Bảng 9.9. *Giá trị Kb của một số base phân tử nhóm amin*

Tên	Công thức	K_b	
Diethylamin	$(CH_3CH_2)_2NH$	$8{,}6 \times 10^{-4}$	
Dimethylamin	$(CH_3)_2NH$	$5{,}9 \times 10^{-4}$	
Trimethylamin	$(CH_3)_3N$	$5{,}2 \times 10^{-4}$	
Methylamin	CH_3NH_2	$4{,}4 \times 10^{-4}$	
Ethanolamin	$HOCH_2CH_2NH_2$	$5{,}0 \times 10^{-5}$	
Atropin	$C_{17}H_{23}NO_3$	$4{,}5 \times 10^{-5}$	
Codein	$C_{18}H_{21}NO_3$	$1{,}6 \times 10^{-6}$	
Amoniac	NH_3	$1{,}76 \times 10^{-5}$	
Pyridin	C_5H_5N	$1{,}7 \times 10^{-9}$	
Anilin	$C_6H_5NH_2$	$4{,}0 \times 10^{-10}$	
Ure	$CO(NH_2)_2$	$1{,}5 \times 10^{-14}$	



4.3. Quan hệ giữa K_a và K_b của một cặp acid - base liên hợp

Có một mối quan hệ đơn giản mà quan trọng giữa hằng số điện ly của một acid yếu (HA) và của base liên hợp của nó (A^-) trong dung môi lưỡng tính như nước. Quan hệ được nhận ra qua các phương trình:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

$$K_a \times K_b = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \times \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_n \qquad (9\text{-}52)$$

ở 25°C, $K_a \times K_b = K_n = 1,0 \times 10^{-14}$ (9-53)

Mối quan hệ này cho phép tìm được K_a nếu biết K_b, và ngược lại. Lưu ý rằng, trong các bảng tra cứu, người ta chỉ ghi các giá trị K_a và K_b của phân tử acid và base trung hoà. Muốn biết K_b, ví dụ của CN^- và K_a, ví dụ của $CH_3NH_3^+$, thì sử dụng phương trình (9-53). Sau khi tra bảng, được biết $K_{a\,(HCN)} = 6,2 \times 10^{-10}$ thì:

$$K_{b\,(CN^-)} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{K_{a\,(HCN)}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{6,2 \times 10^{-10}} = 1,6 \times 10^{-5}$$

và biết $K_{b\,(CH_3NH_2)} = 4,4 \times 10^{-4}$ thì:

$$K_{a\,(CH_3NH_3^+)} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{K_{b\,(CH_3NH_2)}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,4 \times 10^{-4}} = 2,3 \times 10^{-11}$$

4.4. Sự điện ly của acid, base đa chức. Chất lưỡng tính

- Các phần trên mới đề cập đến acid, base đơn chức - phân tử chất chỉ cho hoặc nhận 1 proton. Nếu 1 mol chất có thể cho hoặc nhận từ 2 proton trở lên, ta gọi những chất đó là *acid hoặc base đa chức*.
- *Acid đa chức điện ly từng nấc*, mỗi nấc cho 1 proton. Ví dụ, acid phosphoric có 3 chức acid điện ly theo 3 phản ứng nấc:

1/ $H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$

$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,5 \times 10^{-3} \quad \text{và} \quad pK_{a_1} = -\lg K_{a_1} = 2,1$$

2/ $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$

$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,2\times10^{-8} \quad \text{và} \quad pK_{a_2} = -\lg K_{a_2} = 7,2$$

3/ $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$

$$K_{a_3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 3,6\times10^{-13} \quad \text{và} \quad pK_{a_3} = -\lg K_{a_3} = 12,4$$

Phản ứng điện ly tổng cộng:

$H_3PO_4 + 3H_2O \rightleftharpoons 3H_3O^+ + PO_4^{3-}$

$$K_{a_{tổng}} = \frac{[H_3O^+]^3[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]} = K_{a_1}.K_{a_2}.K_{a_3} = 1,7\times10^{-22}$$

và $pK_{a_{tổng}} = -\lg K_{a_{tổng}} = pK_{a_1} + pK_{a_2} + pK_{a_3} = 21,7$

K_{a_1}, K_{a_2}, K_{a_3} gọi là các hằng số điện ly nấc.

pK_{a_1}, pK_{a_2}, pK_{a_3} là các chỉ số sức acid nấc.

$K_{a_{tổng}}$, $pK_{a_{tổng}}$ là hằng số điện ly tổng cộng và chỉ số sức acid tổng cộng.

Từ các phản ứng điện ly của H_3PO_4, rút ra các nhận xét chung:

+ Hằng số điện ly nấc 1 lớn hơn nhiều so với nấc 2. Đặc biệt K_{a_3} vô cùng bé, đến mức có thể xem thực tế là không tồn tại ion PO_4^{3-} trong dung dịch. Nói chung, nếu $K_{a_1} >> K_{a_2}$ thì trong các phép tính gần đúng người ta chỉ sử dụng trị số của K_{a_1}, khi đó acid đa chức được coi là đơn chức.
+ Hằng số điện ly tổng cộng bằng tích các hằng số điện ly nấc. pK tổng cộng bằng tổng các pK nấc.
+ Ion PO_4^{3-} chính là một base đa chức và cũng nhận proton theo 3 nấc, mỗi nấc chỉ nhận 1 proton từ phân tử nước như các phản ứng sau:

1/ $PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$

$$K_{b_1} = \frac{[OH^-][HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{K_n}{K_{a_3}} = \frac{1,0\times10^{-14}}{3,6\times10^{-13}} = 2,8\times10^{-2}$$

$$pK_{b_1} = -\lg K_{b_1} = 1,6$$

Ở đây là thể hiện mối quan hệ của cặp acid - base liên hợp HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}.

2/ $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$

$$K_{b_2} = \frac{[OH^-][H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{K_n}{K_{a_2}} = \frac{1,0\times10^{-14}}{6,2\times10^{-8}} = 1,6\times10^{-7}$$

$$pK_{b_2} = -\lg K_{b_2} = 6,8$$

Ở đây là thể hiện mối quan hệ của cặp acid-base liên hợp $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$.

3/ $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^-$

$$K_{b_3} = \frac{[OH^-][H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{K_n}{K_{a_1}} = \frac{1,0\times10^{-14}}{7,5\times10^{-3}} = 1,3\times10^{-12}$$

$$pK_{b_3} = -\lg K_{b_3} = 11,9$$

Ở đây là thể hiện mối quan hệ của cặp acid- base liên hợp $H_3PO_4/H_2PO_4^-$.

Và phản ứng điện ly base tổng cộng:

$$PO_4^{3-} + 3H_2O \rightleftharpoons 3OH^- + H_3PO_4$$

$$K_{b_{tổng}} = \frac{[OH^-]^3[H_3PO_4]}{[PO_4^{3-}]} = K_{b_1}.K_{b_2}.K_{b_3} = 5,8\times10^{-21}$$

và $pK_{b_{tổng}} = -\lg K_{b_{tổng}} = pK_{b_1} + pK_{b_2} + pK_{b_3} = 20,3$

- Như vậy, một acid đa chức H_nA sau khi cho đi tất cả proton sẽ tạo ra một base đa chức A^{n-} và n cặp acid - base liên hợp. Ở ví dụ H_3PO_4 ta thấy có 3 cặp acid - base liên hợp và các mối quan hệ giữa chúng được nhận ra là:

$$K_{a_1}\times K_{b_3} = K_{a_2}\times K_{b_2} = K_{a_3}\times K_{b_1} = K_n = 1,0\times10^{-14}$$

$$K_{a_{tổng}}\times K_{b_{tổng}} = K_{a_1}\times K_{a_2}\times K_{a_3}\times K_{b_1}\times K_{b_2}\times K_{b_3} = K_n^3 = 10^{-42}$$

$$pK_{a_{tổng}} + pK_{b_{tổng}} = -\lg K_n^3 = 42$$

– Bảng 9.10 cho biết hằng số điện ly của một số acid đa chức.

Bảng 9.10. *Hằng số điện ly của một số acid đa chức*

Tên	Công thức	K_{a_1}	K_{a_2}	K_{a_3}	
Acid oxalic	$H_2C_2O_4$	$5,6 \times 10^{-2}$	$5,4 \times 10^{-5}$		
Acid phosphorơ	H_3PO_3	$3,0 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-7}$		
Acid sulfurơ	H_2SO_3	$1,4 \times 10^{-2}$	$6,5 \times 10^{-8}$		
Acid phosphoric	H_3PO_4	$7,5 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-8}$	$3,6 \times 10^{-13}$	
Acid arsenic	H_3AsO_4	$6,0 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-12}$	
Acid citric	$C_6H_8O_7$	$7,5 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-7}$	
Tetracyclin	$C_{22}H_{24}N_2O_8$	$5,0 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-10}$	
Acid ascorbic (Vitamin C)	$C_6H_8O_6$	$5,0 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-12}$		
Acid carbonic	H_2CO_3	$4,5 \times 10^{-7}$	$4,7 \times 10^{-11}$		
Acid hydrosulfuric	H_2S	$9,0 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-17}$		

Độ mạnh acid tăng

– *Chất lưỡng tính*. Ở ví dụ điện ly của acid phosphoric, các ion $H_2PO_4^-$ và HPO_4^{2-} có thể có chức năng của một acid hay của một base. Nhìn chung, trong hệ acid đa chức H_nA, tất cả các ion đều có 2 chức năng như thế, trừ H_nA và A^{n-}. *Một ion có thể đóng vai trò như một acid hay một base được gọi là chất lưỡng tính*. Các acid amin và protein là những chất lưỡng tính được quan tâm đặc biệt trong Dược học. Ví dụ, glycin (H_2NCH_2COOH), là một acid amin có trong thành phần các dung dịch đạm để tiêm truyền, hoặc pha dung dịch để rửa trong phẫu thuật. Glycin hoạt động như một acid hoặc một base:

$$^+NH_3CH_2COO^- + H_2O \rightleftharpoons NH_2CH_2COO^- + H_3O^+$$

$$^+NH_3CH_2COO^- + H_2O \rightleftharpoons {}^+NH_3CH_2COOH + OH^-$$

Cấu tử $^+NH_3CH_2COO^-$ gọi là *phân tử ion*, nó mang cả điện tích dương và âm, toàn bộ phân tử trung hoà về điện (khác với các ion lưỡng tính phân ly ra từ H_3PO_4 hoặc H_nA). Tuỳ theo môi trường mà glycin thể hiện tính acid hay base. Ở pH mà nồng độ phân tử ion lớn nhất gọi là *điểm đẳng điện*. Tại điểm đẳng điện chuyển động thực của phân tử chất tan trong điện trường có thể bỏ qua.

4.5. Cách tính pH một số dung dịch

Dựa vào phương trình bảo toàn nồng độ, phương trình bảo toàn điện tích và các hằng số cân bằng, người ta có thể tính chính xác $[H_3O^+]$, từ đó tính pH cho mọi dung dịch có thành phần bất kỳ. Tuy nhiên, nhiều hệ phương trình rất phức tạp, khó giải; hơn nữa, giá trị pH quá chính xác với nhiều số lẻ sau hàng đơn vị cũng là điều không cần thiết. Trong thực tế người ta chấp nhận cách tính gần đúng mà vẫn thoả mãn các giới hạn sai số được đặt ra cho từng trường hợp cụ thể.

A. Dung dịch acid mạnh, base mạnh

– *Tính pH của dung dịch acid mạnh đơn chức:*

Acid mạnh HA, nồng độ Ca mol/L, được xem là điện ly hoàn toàn ($\alpha = 1$) trong dung dịch nước. Các cân bằng điện ly tạo ra 3 nồng độ chưa biết $[H_3O^+]$, $[OH^-]$ và $[A^-]$ nên cần 3 phương trình độc lập liên quan để xác định:

$$HA + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + A^- \qquad (a)$$

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (b)$$

$$[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] \qquad (c)$$

Căn cứ phương trình bảo toàn điện tích (c) và tích số nồng độ ion của nước theo (b) ta tính được:

$$[H_3O^+] = Ca + \frac{Kn}{[H_3O^+]} \qquad (9\text{-}54)$$

Giải phương trình bậc 2: $[H_3O^+]^2 - Ca[H_3O^+] - Kn = 0$ tìm ra $[H_3O^+]$ rồi từ đó tính pH. Đây là phương trình được áp dụng cho bất kỳ một acid mạnh nào với nồng độ Ca tuỳ ý. Nếu $Ca \geq 1{,}12.10^{-7}$ M (nghĩa là chấp nhận dung dịch acid có $pH \leq 6{,}95$, cách biệt 5% đơn vị pH so với giới hạn trung tính) thì bỏ qua $[H_3O^+]$ do nước điện ly ra, do đó $[H_3O^+] = Ca$ và:

$$pH = -\lg Ca \qquad (9\text{-}55)$$

Chú ý: Nếu dung dịch gồm chứa nhiều acid mạnh đơn chức HA_1 nồng độ Ca_1, HA_2 nồng độ Ca_2,... thì Ca trong (9-54) là tổng nồng độ các acid có mặt: $Ca = Ca_1 + Ca_2 + ...$

+ Ví dụ 9.14: Tính $[H_3O^+]$ và pH các dung dịch: a) HNO_3 0,015 M ; b) HCl 10^{-7}M và c) gồm HNO_3 0,0100M và HCl 0,0015M.

Giải

a) $[HNO_3] >> 1{,}12.10^{-7}$M nên $[H_3O^+] = Ca = 0{,}015$M và $pH = -\lg(0{,}015) = 1{,}82$.

b) [HCl] < $1,12.10^{-7}$M nên phải áp dụng (9-54), tìm được $[H_3O^+] = 1,6.10^{-7}$M và pH = -lg($1,6.10^{-7}$) = 6,80.

c) Vì Ca = 0,0100 + 0,0015 = 0,0115M >> $1,12.10^{-7}$M nên $[H_3O^+]$ = Ca = 0,0115M và pH = -lg(0,0115) = 1,94.

– *Tính pH của dung dịch base mạnh đơn chức:*

Base mạnh BOH, nồng độ Cb mol/L, điện ly hoàn toàn trong dung dịch nước. Bằng cách giống như đối với acid mạnh, xét 3 phương trình độc lập:

$$BOH \longrightarrow OH^- + B^+$$
$$2H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$$
$$[OH^-] = [B^+] + [H_3O^+]$$

Rút ra:

$$[OH^-] = Cb + \frac{Kn}{[OH^-]} \quad \text{hay} \quad [H_3O^+] + Cb = \frac{Kn}{[H_3O^+]} \qquad (9\text{-}56)$$

Giải phương trình bậc hai tìm được $[OH^-]$ hoặc $[H_3O^+]$, từ đó tính pH của dung dịch.

Nếu Cb ≥ $1,12.10^{-7}$M thì bỏ qua $[OH^-]$ do nước điện ly ra (nghĩa là chấp nhận dung dịch base có pH ≥ 7,05, cách biệt 5% đơn vị pH so với giới hạn trung tính), do đó $[OH^-]$ = Cb và:

$$pH = 14 + \lg Cb \qquad (9\text{-}57)$$

Nếu dung dịch gồm chứa nhiều base mạnh thì Cb là tổng nồng độ các base có mặt.

+ Ví dụ 9.15: Tính pH các dung dịch: a) NaOH 0,5M; b) CsOH 10^{-7}M và c) gồm NaOH 0,5M và CsOH 0,3M.

Giải

a) Vì Cb >> $1,12.10^{-7}$M nên pH = 14 + lg0,5 = 13,70

b) Vì Cb < $1,12.10^{-7}$M nên phải áp dụng (9-56), tìm được $[OH^-] = 1,6.10^{-7}$M ⇒ pOH = 6,80 nên pH = 14 - 6,80 = 7,20.

c) Vì Cb = 0,5 + 0,3 = 0,80 >> $1,12.10^{-7}$M, nên pH = 14 + lg0,80 = 13,90.

B. Dung dịch chứa một cặp acid - base liên hợp

Một cặp acid - base liên hợp trong dung dịch tạo ra 4 nồng độ chưa biết (xem mục 4.3 phía trên) là $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, $[A^-]$ và [HA] ở trạng thái cân bằng. Vậy cần 4 phương trình độc lập liên quan để xác định chúng, gồm:

+ Phương trình điện ly của acid yếu HA có nồng độ ban đầu Ca và hằng số cân bằng Ka:

$$HA + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + A^- \quad Ka = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

+ Phương trình điện ly của nước:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad Kn = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

+ Phương trình bảo toàn nồng độ, với Cb là nồng độ ban đầu của base yếu liên hợp A^-:

$$Ca + Cb = [HA] + [A^-]$$

+ Phương trình bảo toàn điện tích:

$$[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$

Sau khi tổ hợp 4 phương trình trên và sắp xếp lại, thu được:

$$[H_3O^+] = Ka\frac{(Ca - [H_3O^+] + [OH^-])}{(Cb + [H_3O^+] - [OH^-])} \quad (9\text{-}58)$$

Đây là phương trình chính xác và tổng quát, có thể triển khai tính toán mà không cần kèm theo bất kỳ giả thiết nào. Phương trình (9-58) được áp dụng để tính pH cho nhiều trường hợp cụ thể.

– *Tính pH của dung dịch một acid yếu đơn chức:*

Dung dịch chỉ chứa một acid yếu nên Cb = 0, thay $[OH^-] = \frac{Kn}{[H_3O^+]}$ và sắp xếp lại, phương trình (9-58) trở thành:

$$Ka = \frac{[H_3O^+]^2 - Kn}{Ca - \frac{[H_3O^+]^2 - Kn}{[H_3O^+]}} \quad (9\text{-}59)$$

Phương trình (9-59) cho phép tính $[H_3O^+]$, từ đó tính pH chính xác cho bất kỳ dung dịch nào chứa một acid yếu trong nước.

Để tính gần đúng người ta chấp nhận sai số < 5% (gọi là giả thiết 5%): khi một giá trị < 5% so với một giá trị khác thì có thể bỏ qua.

Vận dụng giả thiết 5% để xét (9-59) cho thấy, nếu $(Kn/[H_3O^+]^2) < 5\%$, nghĩa là khi $[H_3O^+] > 4{,}47.10^{-7}M$ thì bỏ qua $[H_3O^+]$ do nước điện ly ra, do đó phương trình (9-59) trở thành:

$$Ka = \frac{[H_3O^+]^2}{Ca - [H_3O^+]} \quad (9\text{-}60)$$

Nếu $([H_3O^+]/Ca) < 5\%$ thì (9-60) được thu gọn lại:

$$Ka = \frac{[H_3O^+]^2}{Ca} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{Ka\,Ca} \quad (9\text{-}61)$$

Ở đây cần hiểu, đòi hỏi Ca đủ lớn nhưng Ka cũng phải đủ nhỏ để $[H_3O^+]$ từ acid điện ly ra có thể bỏ qua. Vận dụng giả thiết 5%, ta có tiêu chí đơn giản để áp dụng (9-61) là $\frac{Ca}{Ka} > 400$.

+ Ví dụ 9.16: Tính pH của các dung dịch: a) CH_3COOH 0,05M, $Ka = 1{,}8.10^{-5}$; b) acid orthohydroxybenzoic (HOC_6H_4COOH) 0,01M, $Ka = 1{,}06.10^{-3}$ và c) HCN $1{,}0.10^{-4}$M, $Ka = 6{,}2.10^{-10}$.

Giải

a) Áp dụng công thức (9-61) tìm được: $[H_3O^+] = \sqrt{1{,}8.10^{-5}.0{,}05} = 9{,}49.10^{-4}$M. Kiểm tra giả thiết 5%: $\frac{9{,}49.10^{-4}}{0{,}05} \times 100 = 1{,}9\% << 5\%$, hoặc $(Ca/Ka) = 2777 >> 400$, vậy giả thiết đúng, nên $pH = -\lg(9{,}49.10^{-4}) = 3{,}02$.

b) Áp dụng (9-61) tìm được: $[H_3O^+] = \sqrt{1{,}06.10^{-3}.0{,}01} = 3{,}26.10^{-3}$M. Kiểm tra giả thiết 5%: $\frac{3{,}26.10^{-3}}{0{,}01} \times 100 >> 5\%$ hoặc $(Ca/Ka) << 400$. Vậy, giả thiết sai. Phải áp dụng (9-60) bằng cách giải phương trình bậc hai, tìm thấy: $[H_3O^+] = 2{,}77.10^{-7}$M. Vì giá trị này $>> 4{,}47.10^{-7}$M nên có thể sử dụng và tìm được: $pH = -\lg(2{,}77.10^{-7}) = 2{,}56$.

c) Áp dụng (9-61) và (9-60) đều cho $[H_3O^+] = 2{,}49.10^{-7}$M, giá trị này $< 4{,}47.10^{-7}$ M. Vậy, không thể bỏ qua $[H_3O^+]$ do nước điện ly ra. Phải áp dụng phương trình (9-59) là phương trình bậc 3 và giải theo phương pháp lặp Newton để tìm $[H_3O^+]$.

Tuy nhiên, để áp dụng được (9-59) theo cách tính gần đúng với giả thiết 5%, ta xét mẫu số của nó. Nếu $\left(\frac{[H_3O^+]^2 - Kn}{[H_3O^+]}\right) / Ca \le 5\%$ thì (9-59) trở thành:

$$Ka = \frac{[H_3O^+]^2 - Kn}{Ca}, \text{ do đó } [H_3O^+] = \sqrt{KaCa + Kn} \quad (9\text{-}62)$$

Chú ý: sau khi áp dụng (9-62) để tìm $[H_3O^+]$, cần kiểm tra lại xem giả thiết 5% có đúng không. Cũng có thể đưa ra tiêu chí xét trước khi áp dụng là $Ca \geq \frac{(4,47.10^{-7})^2 - 10^{-14}}{4,47.10^{-7}.0,05} = 8,49.10^{-6}M$. Thực ra công thức (9-62) được áp dụng cho tất cả các trường hợp, trừ dung dịch có Ca quá nhỏ.

Trở lại ví dụ đang xét, vì $Ca = 1,0.10^{-4}M > 8,49.10^{-6}M$ nên áp dụng được (9-62), tìm thấy:

$$[H_3O^+] = \sqrt{6,2.10^{-10}.10^{-4} + 10^{-14}} = 2,68.19^{-7}M$$

và $pH = -\lg(2,68.10^{-7}) = 6.57.$

– *Tính pH của dung dịch một base yếu đơn chức:*

Dung dịch chỉ chứa một base yếu nên trong (9-58) Ca = 0; thay $[H_3O^+] = \frac{Kn}{[OH^-]}$, thay $Ka = \frac{Kn}{Kb}$ và sắp xếp lại thì (9-58) trở thành:

$$Kb = \frac{[OH^-]^2 - Kn}{Cb - \frac{[OH^-]^2 - Kn}{[OH^-]}} \qquad (9\text{-}63)$$

Phương trình (9-63) cho phép tính $[OH^-]$, từ đó tính $[H_3O^+]$ và pH hoàn toàn chính xác cho bất kỳ dung dịch nào chứa một base yếu trong nước.

Bằng lập luận hoàn toàn tương tự như đối với acid yếu ở trên ta tìm được công thức tính gần đúng $[OH^-]$ cho từng trường hợp trong giới hạn sai số 5%.

Nếu $[OH^-] > 4,47.10^{-7}M$ thì bỏ qua $[OH^-]$ do nước điện ly ra, (9-63) trở thành:

$$Kb = \frac{[OH^-]^2}{Cb - [OH^-]} \qquad (9\text{-}64)$$

Nếu $([OH^-]/Cb) < 5\%$ hay $\frac{Cb}{Kb} > 400$ thì sử dụng công thức:

$$Kb = \frac{[OH^-]^2}{Cb} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{Kb\,Cb} \qquad (9\text{-}65)$$

Nói chung, nếu $Cb \geq 8,49.10^{-6}M$ đều có thể áp dụng:

$$[OH^-] = \sqrt{KbCb + Kn} \qquad (9\text{-}66)$$

+ Ví dụ 9.17: Tính pH của dung dịch cocain base 0,0025M. Biết cocain base (dùng gây tê niêm mạc mắt, miệng, niệu đạo) có công thức $C_{17}H_{21}NO_4$ và Kb = $2,6.10^{-6}$.

Giải

Áp dụng công thức (9-66) vì Cb = 0,0025M > $8,49.10^{-6}$M, tìm được:

$$[OH^-] = \sqrt{2,6.10^{-6}.0,0025 + 10^{-14}} = 8,06.10^{-5}M$$

$$pH = 14 + \lg(8,06.10^{-5}) = 9,91$$

– *Tính pH của dung dịch chứa một cặp acid - base liên hợp:*

Như vậy dung dịch sẽ gồm một acid yếu và muối của nó, chẳng hạn $CH_3COOH/NaCH_3COO$; hoặc một base yếu và muối của nó, chẳng hạn NH_4Cl/NH_3 cùng được thêm vào nước. Vì Ca, Cb được thêm vào nên nhìn chung lớn hơn nhiều $[H_3O^+]$ và $[OH^-]$. Vậy phương trình (9-58) trở thành:

$$[H_3O^+] = \frac{KaCa}{Cb} \qquad (9\text{-}67)$$

+ Ví dụ 9.18: Tính pH của dung dịch: a) CH_3COOH 0,12M và $NaCH_3COO$ 0,16M ; b) NH_3 0,3M và NH_4Cl 0,2M.

Giải

a) Từ (9-67):

$$[H_3O^+] = \frac{(1,8.10^{-5}).0,12}{0,16} = 1,35.10^{-5}M$$

và $pH = -\lg(1,35.10^{-5}) = 4,87$

b) $Ka_{(NH_4^+)} = \frac{Kn}{Kb_{(NH_3)}} = \frac{10^{-14}}{1,76.10^{-5}}$, tính ngay pH theo (9-67):

$$pH = -\lg(\frac{10^{-14}}{1,76.10^{-5}} \times \frac{0,2}{0,3}) = 9,42$$

C. Dung dịch acid, base đa chức

– *Tính pH của dung dịch một acid đa chức:*

Hầu hết các acid yếu đa chức H_nA có nấc phân ly trước lớn hơn rất nhiều nấc phân ly kế tiếp ($Ka_i/Ka_{i+1} \approx 10^4$). Do đó, khi $Ka_1/Ka_2 \approx 10^3 \div 10^4$ người ta xem $[H_3O^+]$ chủ yếu được tạo ra từ bước phân ly thứ nhất và việc tính pH của dung dịch acid đa chức tương tự như đối với dung dịch acid yếu đơn chức.

+ Ví dụ 9.19: Tính pH của dung dịch H_3PO_4 5,0M.

Giải

Vì $Ka_1/Ka_2 = (7,5.10^{-3})/(6,2.10^{-8}) = 1,2.10^5$ nên áp dụng theo công thức (9-61) để tìm: $pH = -\lg\sqrt{7,5.10^{-3}.5} = 0,71$

– *Tính pH của dung dịch một base đa chức:*

Giống như đối với acid yếu đa chức ở trên, khi $Kb_1/Kb_2 \approx 10^3 \div 10^4$ thì tính pH tương tự như đối với dung dịch base yếu đơn chức.

+ Ví dụ 9.20: Tính pH của dung dịch Na_3PO_4 0,55M.

Giải

Vì $Kb_1(PO_4^{3-})/Kb_2(HPO_4^{2-}) = (2,8.10^{-2})/1,6.10^{-7}) = 1,75.10^5$ nên áp dụng (9-65) và tính:

$$pH = 14 + \lg\sqrt{2,8.10^{-2}.0,55} = 13,09$$

Chú ý: trường hợp các hằng số điện ly Ka_1, Ka_2... hoặc Kb_1, Kb_2... khác nhau không nhiều thì cách tính pH cần theo phương pháp phức tạp hơn.

D. Tính pH của dung dịch muối

Các muối được xem là hỗn hợp của acid và base. Trong nước chúng điện ly hoàn toàn thành các ion. Các ion này có thể tương tác với các ion H_3O^+ và OH^- do nước điện ly ra, vì thế dung dịch muối có những giá trị pH khác nhau mà ta có thể dự đoán và tính được.

– Muối của acid mạnh và base mạnh tạo ra dung dịch trung tính (pH ≈ 7) vì các ion không phản ứng với nước. Chẳng hạn:

$$NaCl\ (r) \xrightarrow[\alpha = 100\%]{H_2O} Na^+ + Cl^-$$

Na^+ là acid vô cùng yếu vì là cation của một base mạnh (NaOH) nên không phản ứng với nước. Cl^- là một base vô cùng yếu vì là anion của một acid mạnh (HCl) cũng không phản ứng với nước. Trong dung dịch chỉ có nước điện ly nên môi trường là trung tính.

Thuộc loại này gồm các muối tạo bởi ion kim loại IA, IIA (trừ Be^{2+}) với anion của acid mạnh NO_3^-, Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, HSO_4^-.

– Muối của acid mạnh và base yếu tạo ra dung dịch có tính acid (pH < 7) vì cation phản ứng như một acid yếu, còn anion thì không.

+ Ví dụ 9.21: Tính pH của dung dịch $AlCl_3$ 0,010M, biết $Ka_{Al(H_2O)_6^{3+}} = 1,2.10^{-5}$.

Giải

Cation Al^{3+} trong dung dịch là một acid yếu phản ứng với nước:

$$Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)(H_2O)_5^{2+} + H_3O^+$$

pH của dung dịch được tính như đối với một acid yếu. Áp dụng công thức (9-61), tìm được: $[H_3O^+] = \sqrt{1,2.10^{-5}.0,01} = 3,46.10^{-4}M$ thoả mãn giả thiết 5% nên

$$pH = -lg(3,46.10^{-4}) = 3,46$$

Ví dụ muối thuộc loại này như: $Al_2(SO_4)_3$, $Cu(NO_3)_2$, $(CH_3NH_3)_2SO_4$, $(CH_3)_2NH_2Cl$...

– Muối của acid yếu và base mạnh tạo ra dung dịch có tính base (pH > 7) vì anion phản ứng như một base yếu, còn cation thì không.

+ Ví dụ 9.22: Tính pH của dung dịch $NaCH_3COO$ 0,13M.

Giải

$$NaCH_3COO\ (r) \xrightarrow[\alpha = 100\%]{H_2O} Na^+ + CH_3COO^-$$

Anion CH_3COO^- trong dung dịch là một base yếu phản ứng với nước:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

Áp dụng (9-65):

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{Kn}{Ka_{(CH_3COOH)}}.Cb} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,8.10^{-5}}.0,13} = 8,50.10^{-6}M$$ thoả mãn giả thiết 5% nên $pH = 14 + lg(8,50.10^{-6}) = 8,93$

Ví dụ muối thuộc loại này như: KCN, Na_2CO_3, K_3PO_4, $Ca(CN)_2$, K_2S...

– Muối của acid yếu và base yếu tạo ra dung dịch có môi trường acid, base hay trung tính phụ thuộc vào độ mạnh acid hoặc base tương đối của các ion.

+ Ví dụ 9.23: Tính pH của dung dịch NH_4CN 0,100M.

Giải

$$NH_4CN \xrightarrow[\alpha = 100\%]{H_2O} NH_4^+ + CN^-$$

Những thành phần chính trong dung dịch là NH_4^+, CN^-, H_2O có các phản ứng:

(1) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ $Ka_{(1)} = 5,7.10^{-10}$

(2) $CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$ $Kb_{(2)} = 1,6.10^{-5}$ do $Ka_{(2)} = 6,2.10^{-10}$

(3) $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ $Kn = 1,0.10^{-14}$

và phản ứng trung hoà giữa acid NH_4^+ và base CN^-:

(4) $NH_4^+ + CN^- \rightleftharpoons HCN + NH_3$ $K = ?$

Trước hết tìm các công thức lý thuyết chung cho loại muối này. Từ cân bằng (4), cho:

$$K = \frac{[HCN][NH_3]}{[NH_4^+][CN^-]} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \times \frac{[HCN]}{[CN^-][H_3O^+]} = \frac{Ka_{(1)}}{Ka_{(2)}} \quad (9\text{-}68)$$

Lập bảng phản ứng:

	NH_4^+ +	CN^- ⇌	HCN +	NH_3
Ban đầu	C_m	C_m	0	0
Biến đổi	-x	-x	x	x
Ở cân bằng	C_m - x	C_m - x	x	x

(Ở đây, C_m là nồng độ ban đầu của muối, và điều kiện để lập bảng trên là $Ka_{(1)}C_m >> 10^{-14}$ và $Ka_{(2)}C_m >> 10^{-14}$).

Từ bảng phản ứng cho thấy $[NH_4^+] = [CN^-]$ và $[HCN] = [NH_3]$, đưa các nồng độ này vào tích số sau để thu được:

$$Ka_{(1)}.Ka_{(2)} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \times \frac{[CN^-][H_3O^+]}{[HCN]} = [H_3O^+]^2$$

$$\Rightarrow \quad [H_3O^+] = \sqrt{Ka_{(1)}Ka_{(2)}} \quad \Rightarrow \quad pH = -\lg\sqrt{Ka_{(1)}Ka_{(2)}} \quad (9\text{-}69)$$

Vậy, pH của dung dịch loại muối này không phụ thuộc vào nồng độ muối, chỉ phụ thuộc vào giá trị của hai hằng số cân bằng.

Trở lại ví dụ cụ thể đã cho, thu được:

$$pH = -\lg\sqrt{(5,7.10^{-10}).(6,2.10^{-10})} = 9,23$$

5. DUNG DỊCH ĐỆM. CHẤT CHỈ THỊ pH

5.1. Dung dịch đệm

– Dung dịch đệm là dung dịch có giá trị pH hầu như không thay đổi khi pha loãng hoặc khi thêm một lượng nhỏ acid mạnh hay base mạnh vào nó.

Tính chất chống lại sự thay đổi pH được gọi là *tác dụng đệm*. Chẳng hạn, nước hoặc dung dịch NaCl không có tác dụng đệm, nên nếu thêm 1mL dung dịch HCl 0,1N vào 100mL nước tinh khiết thì pH giảm từ 7 → 3. Trái lại, hỗn hợp gồm CH_3COOH + $NaCH_3COO$ với nồng độ đồng mol 0,01M có tác dụng đệm, nên cũng thêm 1mL dung dịch HCl 0,1N vào 100mL hỗn hợp đó thì pH chỉ thay đổi ~ 0,09 đơn vị. Người ta gọi hỗn hợp vừa nêu là một dung dịch đệm.

Muốn giữ được pH hằng định, hệ đệm (dung dịch đệm) cần phải chứa một cấu tử có tính acid để trung hoà OH^- thêm vào hệ và một cấu tử có tính base để trung hoà H_3O^+ thêm vào hệ. Các cấu tử đó không thể là acid và base bất kỳ, bởi vì chúng phải cùng tồn tại trong dung dịch mà không trung hoà lẫn nhau. Rõ ràng, đó chỉ có thể là 2 cấu tử của cùng 1 cặp acid - base liên hợp theo thuyết Brönsted - Lowry, ví dụ như cặp CH_3COOH/CH_3COO^- (hỗn hợp acid yếu và muối của nó) đã nêu trên. Cần khái quát ngay rằng, *một hệ đệm là một dung dịch của 1 cặp acid - base liên hợp mà tốt nhất là nồng độ của dạng acid và của dạng base xấp xỉ nhau*.

- *Cơ chế đệm*: hỗn hợp CH_3COOH + $NaCH_3COO$ trong dung dịch thiết lập cân bằng:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad (9\text{-}70)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}8 \times 10^{-5} \qquad (9\text{-}71a)$$

Rút ra: $$[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \qquad (9\text{-}71b)$$

Muối $NaCH_3COO$ điện ly hoàn toàn:

$$NaCH_3COO \rightarrow Na^+ + CH_3COO^- \qquad (9\text{-}72)$$

nên $[CH_3COO^-]_{\text{từ muối}}$ = [Muối]

Vậy:

$$[CH_3COO^-]_{\text{dung dịch}} = [CH_3COO^-]_{\text{từ muối}} + [CH_3COO^-]_{\text{từ acid}} \qquad (9\text{-}73)$$

Khi có mặt gốc CH_3COO^- từ muối với lượng lớn thì cân bằng (9-70) bị đẩy lùi mạnh sang trái, CH_3COOH điện ly đã yếu lại càng yếu hơn, do đó có thể bỏ qua $[CH_3COO^-]_{\text{từ acid}}$, nên:

$$[CH_3COO^-]_{\text{dung dịch}} = [CH_3COO^-]_{\text{từ muối}} = [\text{Muối}]_{\text{toàn phần ban đầu}}$$

$$[CH_3COOH]_{\text{dung dịch}} = [\text{Acid}]_{\text{toàn phần ban đầu}}$$

Thay các nồng độ trên vào phương trình (9-71b), ta có:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[\text{Acid}]}{[\text{Muối}]} \quad (9\text{-}74)$$

[đây chính là phương trình (9-67) đã biết].

Từ (9-74) tính pH của hệ đệm CH_3COOH/CH_3COO^-:

$$pH = pK_a + \lg\frac{[\text{Muối}]}{[\text{Acid}]} \quad (9\text{-}75)$$

Hệ đệm đang xét giữ được pH hằng định, vì:

+ Khi thêm một lượng acid mạnh (tức là thêm H_3O^+) vào hệ thì base của hệ (là CH_3COO^-) sẽ trung hoà và chuyển acid mạnh thêm vào thành acid yếu của chính hệ qua phản ứng:

$$H_3O^+ \text{ (thêm vào)} + CH_3COO^- \rightarrow CH_3COOH + H_2O$$

Nhờ đó, pH của hệ hầu như không thay đổi.

+ Khi thêm một lượng base mạnh (tức là tăng thêm OH^-) vào hệ thì acid của hệ (là CH_3COOH) sẽ trung hoà qua phản ứng:

$$CH_3COOH + OH^- \text{ (thêm vào)} \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

Nhờ đó, pH của hệ gần như được hằng định.

+ Vì pK_a là hằng số, do đó pH của dung dịch đệm chỉ phụ thuộc tỷ số [Muối]/[Acid]. Khi pha loãng, tỷ số này không đổi (mặc dù nồng độ muối và acid đều giảm), pH vì thế được hằng định.

– *Phương trình đệm*: để khái quát cho hệ đệm gồm một acid yếu (HA) và muối của nó (A^-, là dạng base liên hợp), ta có các phương trình chung:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} = K_a \frac{[\text{Acid}]}{[\text{Base}]} \quad (9\text{-}76)$$

$$pH = pK_a + \lg\frac{[A^-]}{[HA]} \quad (9\text{-}77)$$

Rút ra chung cho mọi cặp acid – base:

$$pH = pK_a + \lg\frac{[\text{Base}]}{[\text{Acid}]} \quad (9\text{-}78)$$

Phương trình sau cũng gọi là phương trình Henderson.

+ Ví dụ 9.24: Tính pH của dung dịch đệm:

a) Chứa CH_3COOH 0,50M và $NaCH_3COO$ 0,50M.

b) Sau khi thêm 0,02 mol NaOH vào 1 lít dung dịch đệm a).

c) Sau khi thêm 0,02 mol HCl vào 1 lít dung dịch đệm a).

K_a đã cho ở phương trình (9-71a).

Giải

a) Vì $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ nên $pK_a = -\lg K_a = 4,74$.

Dùng phương trình (9-78), tìm được:

$$pH = 4,74 + \lg\frac{0,50}{0,50} = 4,74$$

b) Thêm 0,02 mol NaOH vào 1 lít dung dịch đệm, do phản ứng trung hoà:

$$NaOH + CH_3COOH \rightarrow Na^+ + CH_3COO^- + H_2O$$

mà nồng độ acid (CH_3COOH) của hệ giảm còn (0,50 - 0,02)M và nồng độ base (CH_3COO^-, dạng muối) của hệ tăng thêm thành (0,50 + 0,02)M. Vậy:

$$pH = 4,74 + \lg\frac{0,50+0,02}{0,50-0,02} = 4,77$$

c) Thêm 0,02 mol HCl vào 1 lít dung dịch đệm, do phản ứng trung hoà:

$$HCl + CH_3COO^- \rightarrow CH_3COOH + Cl^-$$

mà nồng độ base (CH_3COO^-) của hệ giảm còn (0,50 - 0,02)M và nồng độ acid (CH_3COOH) của hệ tăng thêm thành (0,50 + 0,02)M. Vậy:

$$pH = 4,74 + \lg\frac{0,50-0,02}{0,50+0,02} = 4,71$$

Nhận xét: dù thêm base mạnh (NaOH) hay acid mạnh (HCl) vào hệ đệm cụ thể như trên thì pH của nó cũng chỉ thay đổi ± 0,03 đơn vị pH, tương ứng với sự thay đổi ~ 0,6% pH của toàn hệ.

Ghi chú: phương trình Henderson (9-78) được áp dụng chung cho dung dịch đệm chứa cặp acid - base liên hợp bất kỳ nào. Tuy nhiên, người ta cũng phân biệt 2 trường hợp khi hệ đệm được tạo thành từ:

- Cặp acid - base liên hợp dạng HA/A^- [phương trình (9-31)] là *dung dịch đệm gồm 1 acid yếu và muối của nó, gọi tắt là hệ đệm acid*. Chẳng hạn $CH_3COOH/(Na^+)CH_3COO^-$; $H_2CO_3/(Na^+)HCO_3^-$; $H_3PO_4/(Na^+)H_2PO_4^-$.

- Cặp acid - base liên hợp dạng BH^+/B [phương trình (9-32)] là *dung dịch đệm gồm 1 base yếu và muối của nó, gọi tắt là hệ đệm base*. Chẳng hạn $NH_4^+(Cl^-)/NH_3$; ephedrin$_2^+(SO_4^{2-})$/ephedrin base.

– Yếu tố ảnh hưởng đến pH của hệ đệm:

+ Lực ion của dung dịch. Khi thêm muối trung tính bất kỳ nào vào hệ đệm, lực ion I của dung dịch tăng. Ngược lại, khi pha loãng, lực ion I của dung dịch đệm giảm. Sự biến đổi lực ion dẫn đến thay đổi hệ số hoạt độ f của 2 thành phần tạo nên hệ đệm, vì thế pH của dung dịch đệm bị ảnh hưởng.

+ Nhiệt độ. Theo quy luật chung, trạng thái cân bằng trong hệ đệm cũng thay đổi theo nhiệt độ. Tuy nhiên, ảnh hưởng này nhỏ, nếu nhiệt độ biến đổi trong khoảng hẹp.

+ Ví dụ 9.25: Một dung dịch đệm chứa HCOOH 0,05M và NaHCOO 0,10M. Dung dịch có lực ion I = 0,10. Biết pK_a của acid formic bằng 3,74, tính pH của dung dịch khi:

a) Không xét đến sự điều chỉnh của hệ số hoạt độ.

b) Có xét đến sự điều chỉnh của hệ số hoạt độ.

Giải

a) $$pH = 3,74 + \lg\frac{0,10}{0,05} = 4,04$$

b) Vì lực ion của dung dịch I = 0,10, nên hệ số hoạt độ được tính theo phương trình (9-27) và (9-28) của Debye - Hückel, từ đó phương trình đệm Henderson được viết theo hoạt độ như sau:

$$pH = pK_a + \lg\frac{[Base]\times f_{Base}}{[Acid]\times f_{Acid}} = pK_a + \lg\frac{[HCOO^-]\times f_{HCOO^-}}{[HCOOH]\times f_{HCOOH}}$$

Vì HCOOH là acid yếu, nồng độ nhỏ nên $f_{HCOOH} \approx 1$, vậy:

$$pH = pK_a + \lg\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} + \lg f_{HCOO^-}$$

$$= 3,74 + \lg\frac{0,10}{0,05} - \frac{0,51\sqrt{0,10}}{1,0+\sqrt{0,10}} = 3,92$$

- *Dung lượng đệm (β)*: Khả năng chống lại sự thay đổi pH của các dung dịch đệm khi thêm acid mạnh, base mạnh hay pha loãng là khác nhau và chỉ trong một giới hạn nhất định nào đó. Dung lượng đệm β

là một đại lượng để đánh giá hiệu lực đệm, được định nghĩa là *số gia lượng base mạnh hay acid mạnh thêm vào để pH thay đổi 1 đơn vị.* Biểu thức xác định β trung bình là:

$$\beta = \frac{\Delta B}{\Delta pH} = -\frac{\Delta A}{\Delta pH} \qquad (9\text{-}79)$$

Ở đây, ΔB, ΔA là số mol OH^- hay H^+ của base mạnh B hay acid mạnh A tạo nên một sự thay đổi về pH là ΔpH. Chú ý: khi thêm ΔA thì ΔpH < 0 nên phải đặt dấu – để β luôn dương. Như vậy, dung lượng đệm β của một dung dịch càng lớn thì hiệu lực đệm (hay khả năng chống lại sự thay đổi pH) càng lớn và ngược lại. β có giá trị bằng 1 khi thêm 1 mol của base mạnh (hoặc acid mạnh) vào 1 lít dung dịch đệm gây ra sự thay đổi 1 đơn vị pH.

+ Phương trình Henderson (9-78) cho thấy, pH của dung dịch đệm chỉ phụ thuộc tỷ số [Base]/[Acid]. Dung lượng đệm sẽ lớn khi [Base] ≈ [Acid]. Ngược lại, khi 2 nồng độ đó khác nhau nhiều thì dung lượng đệm càng nhỏ, hiệu lực đệm yếu dần. Để minh hoạ, ta trở lại ví dụ 9.33: tỷ số [Base]/[Acid] = $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$ = 0,50/0,50 = 1 đã cho kết quả là pH chỉ thay đổi 0,03 đơn vị (= ΔpH) khi thêm 0,02 mol NaOH (= ΔB) vào 1 lít dung dịch đệm, dung lượng đệm tính theo công thức (9-79) cho β_1 = 0,02/0,03 ≈ 0,67. Giả sử bây giờ thay đổi tỷ số thành phần của dung dịch đệm khác 1, chẳng hạn $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$ = 0,40/0,60, dung dịch lúc này có:

$$pH = 4,74 + \lg\frac{0,40}{0,60} = 4,56$$

Nếu vẫn thêm 0,02 mol NaOH vào 1 lít dung dịch đệm này thì:

$$pH = 4,74 + \lg\frac{0,40 + 0,02}{0,60 - 0,02} = 4,60$$

Vậy pH đã thay đổi 0,04 đơn vị và β_2 = 0,02/0,04 = 0,50 nhỏ hơn β_1 đã xét ở trên.

Tóm lại, ở nồng độ nhất định, một dung dịch đệm có pH = pK_a (nghĩa là khi [Base] = [Acid]) thì dung lượng đệm β của nó là lớn nhất.

Điều kiện "ở nồng độ nhất định" được hiểu là tổng của 2 nồng độ

$$[Acid] + [Base] = C_a + C_b = C$$

- Dung lượng đệm tính theo phương trình (9-79) chỉ là gần đúng. Đó là dung lượng đệm trung bình khi thêm base hay acid. Nếu viết phương trình dưới dạng đạo hàm:

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = \frac{dC_b}{-d\lg[H_3O^+]} = -2{,}303\frac{dC_b}{d\ln[H_3O^+]} \qquad (9\text{-}80)$$

lại dựa theo các quan hệ: $[H_3O^+] = K_a\frac{C_a}{C_b}$ và $C = C_a + C_b = \text{const}$ nên $dC_b = -dC_a$, ta có thể rút ra phương trình tính dung lượng đệm chính xác hơn:

$$\beta = 2{,}303\,C\frac{K_a[H_3O^+]}{(K_a + [H_3O^+])^2} \qquad (9\text{-}81)$$

Như đã biết, dung lượng đệm cực đại xảy ra khi $pH = pK_a$ hay $[H_3O^+] = K_a$, cũng tức là khi $C_a = C_b = 0{,}5C$, phương trình (9-81) lúc đó trở thành:

$$\beta_{max} = 2{,}303\,C \times \frac{[H_3O^+]^2}{(2[H_3O^+])^2} = 2{,}303\frac{0{,}5C \times 0{,}5C}{C} = 0{,}576\,C \qquad (9\text{-}82)$$

Ta thấy, cả β và β_{max} đều lớn khi nồng độ tổng các thành phần (C) lớn, và ngược lại. Bởi vì C biểu thị cho tiềm năng của một dung dịch đệm chống lại sự thay đổi pH (thêm acid mạnh, base mạnh hay pha loãng).

- Vùng đệm là vùng pH mà ở đó một hệ đệm có khả năng điều hoà (giữ pH hằng định) tốt nhất. Tỷ số nồng độ đệm [Base]/[Acid] càng khác 1, khả năng đệm hay hiệu lực đệm càng yếu (tức là dung lượng đệm càng nhỏ).

Thực tế cho biết, hiệu lực đệm tốt nhất là khi các nồng độ trong tỷ số chênh lệch nhau không quá 10 lần, nghĩa là $0{,}1 < [Base]/[Acid] < 10$, và theo phương trình Henderson (9-78) thì:

$$pH = pK_a + \lg\frac{10}{1} = pK_a + 1$$

và $$pH = pK_a + \lg\frac{1}{10} = pK_a - 1$$

Vậy, các dung dịch đệm có vùng đệm sử dụng được là $pH = pK_a \pm 1$. Chẳng hạn, acid formic có $pK_a = 3{,}74$ thì dung dịch đệm gồm HCOOH + NaHCOO chỉ được pha chế trong vùng pH từ 2,74 đến 4,74.

– Kết luận quan trọng:

a) Dung lượng đệm phụ thuộc:

+ Giá trị tỷ lệ [Base]/[Acid], và càng lớn khi tỷ lệ này gần tới đơn vị.

+ Độ lớn của mỗi nồng độ các thành phần đệm, và càng lớn khi cả [Base] và [Acid] đều lớn.

b) Ở mỗi giá trị xác định của nồng độ tổng C, dung lượng đệm là cực đại khi $pH = pK_a$.

c) Vùng đệm tốt nhất được sử dụng là trong giới hạn $pH = pK_a \pm 1$.

+ Ví dụ 9.26: Tính dung lượng đệm của dung dịch gồm CH_3COOH + $NaCH_3COO$ có nồng độ đồng mol 0,50M.

Giải

Dùng phương trình (9-81) với $C_a = C_b = 0,50M$ được:

$$\beta = 2,303 \times \frac{0,50 \times 0,50}{(0,50 + 0,50)} = 0,576$$

Đây cũng là giá trị β_{max} đối với các dung dịch có $C = C_a + C_b = 1M$.

+ Ví dụ 9.27: Hãy điều chế một dung dịch đệm pH = 5,00 và có dung lượng đệm $\beta = 0,20$.

Giải

1) Chọn 1 acid yếu có pK_a gần pH mong muốn của dung dịch cần điều chế. Chọn acid acetic có $pK_a = 4,74$ là phù hợp trong trường hợp này.

2) Tỷ lệ [Base]/[Acid] = [Muối]/[Acid] = $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$ tìm được từ phương trình Henderson (9-78):

$$5 = 4,74 + \lg\frac{[\text{Muối}]}{[\text{Acid}]}, \quad \text{nên } [\text{Muối}]/[\text{Acid}] = 1,82/1$$

3) Sử dụng phương trình (9-81) để tính C = [Muối] + [Acid], với K_a, nồng độ $[H_3O^+]$ và β đã biết:

$$0,20 = 2,303\ C\ \frac{10^{-4,74} \times 10^{-5,00}}{(10^{-4,74} + 10^{-5,00})^2}$$

$$C = 0,379 \text{ mol/L}$$

4) Từ 2) có [Muối] = 1,82 [Acid]

từ 3) có C = [Muối] + [Acid] = 0,379

do đó [Acid] = 0,134 mol/L

[Muối] = 1,82 × [Acid] = 0,244 mol/L

Chú ý: cách giải trên đây có thể coi là các bước tiến hành chung để pha chế các dung dịch đệm khác theo yêu cầu đặt trước.

– Vai trò và ứng dụng của dung dịch đệm:

+ Máu người có pH ổn định khoảng 7,4. Khi pH nhỏ hơn 6,9 hoặc lớn hơn 7,8 là biểu hiện của những bệnh nặng, tính mạng bị đe doạ.

Chẳng hạn, pH của máu bệnh nhân tiểu đường bị hôn mê hạ thấp đến 6,8. pH của máu được duy trì hằng định, mặc dù con người có thể sử dụng nhiều nguồn dinh dưỡng phức tạp qua ăn uống hàng ngày, bởi vì máu có những chất gọi là chất đệm trong huyết tương và trong hồng cầu tạo thành những hệ đệm, ví dụ $H_2CO_3/(Na^+)HCO_3^-$; $(Na^+)H_2PO_4^-/(Na^+)_2HPO_4^{2-}$ và các protein trong huyết tương; hemoglobin/oxyhemoglobin trong tế bào hồng cầu.

+ Ví dụ 9.28:

a) Tính tỷ số $[NaHCO_3]/[H_2CO_3]$ tồn tại trong huyết tương của máu người bình thường. Lực ion của máu ~ 0,20.

b) Tính dung lượng đệm β của hệ đệm $H_2CO_3/NaHCO_3$.

c) Biết dung lượng đệm của máu toàn phần ~ 0,039 và của các thành phần khác trong huyết tương ~ 0,004, tính dung lượng đệm của các tế bào hồng cầu.

Giải

a) Áp dụng phương trình Henderson (9-78) với $pK_{a_1(H_2CO_3)} = 6,3$, máu người bình thường có pH = 7,4 và lực ion $I \approx 0,20$, thì:

$$7,4 = 6,3 + \lg\frac{[NaHCO_3]}{[H_2CO_3]} - \frac{0,51\sqrt{0,20}}{1,0+\sqrt{0,20}}$$

Tìm thấy:

$$\lg\frac{[NaHCO_3]}{[H_2CO_3]} \approx 1,3 \quad \text{và} \quad \frac{[NaHCO_3]}{[H_2CO_3]} \approx 20/1$$

Rất đúng thực tế, vì người ta xác định được natri bicarbonat ($NaHCO_3$) trong máu là khoảng 0,025M và acid carbonic (H_2CO_3) trong máu (do CO_2 hoà tan) là khoảng 0,00125M.

b) Tính dung lượng đệm của hệ $H_2CO_3/NaHCO_3$ ở trên khi cuối mục a) đã biết:

$$C = [NaHCO_3] + [H_2CO_3] = 0,025 + 0,00125 = 0,02625M$$

và $K_{a_1(H_2CO_3)} = 4,5 \times 10^{-7}$, pH sinh lý là 7,4 tương ứng $[H_3O^+] = 4,0 \times 10^{-8}$M thì phương trình (9-81) cho kết quả:

$$\beta_{H_2CO_3/NaHCO_3} = 2,303 \times 0,02625 \times \frac{(4,5\times10^{-7})(4,0\times10^{-8})}{(4,5\times10^{-7} + 4,0\times10^{-8})^2}$$

$$= 0,005$$

c) Vì biết rằng dung lượng đệm toàn phần bằng tổng dung lượng đệm của các thành phần, ta có:

$$\beta_{\text{toàn phần của máu}} = \beta_{\text{huyết tương}} + \beta_{\text{hồng cầu}}$$

$$= (\beta_{H_2CO_3/NaHCO_3} + \beta_{\text{khác}}) + \beta_{\text{hồng cầu}}$$

$$0{,}039 = 0{,}005 + 0{,}004 + \beta_{\text{hồng cầu}}$$

kết quả $\beta_{\text{hồng cầu}} = 0{,}03$

Vậy, hệ đệm hemoglobin/oxyhemoglobin của hồng cầu giữ vai trò quyết định tính đệm của máu toàn phần.

– Các dung dịch đệm ghi trong Dược điển được dùng trong thực hành Dược khoa, đặc biệt là trong công thức pha chế thuốc nhỏ mắt. pH của nước mắt khoảng 7,4, thay đổi trong khoảng 7 - 8 hoặc hơi cao hơn. Dịch nước mắt có dung lượng đệm lớn, cho phép pha loãng 1: 15 với nước cất trung tính mà chưa có thay đổi về pH. Hệ đệm gồm acid boric, natri borat và NaCl đủ để tạo hỗn hợp đẳng trương, được sử dụng cho các dung dịch thuốc tra mắt có pH 7 - 9. Nói chung, các thuốc dùng ngoài đường tiêu hoá (như để tiêm vào máu, tra mắt, nhỏ tai, nhỏ mũi hoặc dùng cho các bề mặt trợt) có pH khác nhau, nhưng thường không cần đệm để có thể nhanh chóng đưa chúng về khoảng pH sinh lý. Trường hợp do pH của thuốc và dịch cơ thể khác nhau nhiều mà gây kích ứng tại chỗ thì có thể đệm nhẹ với dung lượng đệm thấp.

Cần biết rằng, *dạng không điện ly của một thuốc acid yếu hay base yếu thường có hoạt tính điều trị cao hơn dạng muối điện ly*. Bởi vì, dạng không điện ly tan trong lipid và có thể thẩm thấu vào các màng của cơ thể nhanh hơn, trong khi đó dạng ion của thuốc không tan trong lipid, khó thẩm thấu qua các màng để đến đích cần tác dụng. Chẳng hạn, các alcaloid base yếu làm thuốc tra mắt có sự tăng đáp ứng điều trị khi pH của dung dịch tăng, vì theo đó nồng độ của dạng base không điện ly tăng lên. Ở pH khoảng 4, các thuốc này ở dạng ion trội hơn, thẩm thấu chậm hoặc không đáng kể. Khi nước mắt đưa thuốc về pH 7,4, thuốc tồn tại ở mức đáng kể dạng base tự do, phụ thuộc vào hằng số điện ly của nó.

+ Ví dụ 9.29: Pilocarpin $C_{11}H_{16}N_2O_2$ (thuốc co đồng tử dùng cho mắt, điều trị tăng nhãn áp, glôcôm góc mở) là một alcaloid, có $pK_b = 7{,}15$ ở 25°C. Tính % mol của pilocarpin base tự do có trong nước mắt ở 25°C và pH = 7,4.

Giải

Khi tra thuốc, trong nước mắt có cân bằng:

$$\underset{\text{pilocarpin dạng base}}{C_{11}H_{16}N_2O_2} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{pilocarrpin ion (dạng acid, dạng muối)}}{C_{11}H_{16}N_2O_2H^+} + OH^-$$

Theo phương trình Henderson (9-78), ta có:

$$pH = pK_a + \lg\frac{[Base]}{[Acid]} = (14 - pK_b) + \lg\frac{[Base]}{[Muối]}$$

$$7,4 = (14 - 7,15) + \lg\frac{[Base]}{[Muối]}$$

$$\lg\frac{[Base]}{[Muối]} = 0,55$$

$$\%\ \text{mol base} = \frac{[Base]}{[Muối] + [Base]} \times 100$$

$$= \frac{3,55}{1 + 3,55} \times 100 = 78\%$$

Trong thực tế, để tăng độ tan của một base alcaloid, người ta pha chế thuốc ở pH thấp (vùng acid), hoặc sử dụng dạng muối dễ tan (chẳng hạn, pilocarpin hydroclorid), vì dạng base tự do ở pH cao thường bị kết tủa từ từ trong dung dịch. Như vậy, dung dịch phải được đệm ở pH đủ thấp để bảo quản (ngăn ngừa thuốc bị kết tủa do thuỷ tinh tạo pH kiềm, hoặc chống lại sự tăng độ acid do CO_2 từ không khí hoà tan). Thuốc được đệm nhẹ (β nhỏ) ở pH thấp sẽ được nước mắt điều hoà về pH cao và dạng base tự do được giải phóng nhiều hơn đáp ứng cho điều trị.

– Dung dịch đệm được dùng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực của hoá học, ví dụ trong phương pháp đo màu; trong phân tích định tính, định lượng; đặc biệt là trong tiến hành các phản ứng lên men vi sinh vật, cũng như trong tất cả các nghiên cứu mà cần giữ pH không đổi.

Có một đệm thường được sử dụng trong nghiên cứu sinh học là Tris - (hydroxymethyl) aminomethan $(HOCH_2)_3CNH_2$ gọi tắt là đệm Tris hay Tham.

5.2. Chất chỉ thị acid - base

Có hai cách thông dụng để đo pH trong phòng thí nghiệm là đo bằng máy (pH-meter) và đo bằng chất chỉ thị acid-base (còn gọi là chất chỉ thị màu). Nguyên lý đo pH bằng máy sẽ để cập ở chương 10.

Chất chỉ thị acid-base là những thuốc thử đặc biệt có màu sắc thay đổi tuỳ theo nồng độ ion H_3O^+ trong dung dịch, tức là tuỳ theo pH môi trường. Nói chung, có thể xem chất chỉ thị màu là một acid hữu cơ yếu mà dạng acid (ký hiệu HInd) có màu, gọi tắt là màu acid, khác với màu của dạng base liên hợp với nó (Ind^-), gọi tắt là màu base. Như vậy, sự thay đổi màu của chỉ thị là do sự biến đổi cấu trúc phân tử giữa hai dạng acid và base. Trong dung dịch, sự biến đổi giữa hai dạng đó thể hiện qua cân bằng điện ly phụ thuộc vào pH:

$$\underset{\substack{\text{acid 1}\\\text{màu acid}}}{HInd} + \underset{\text{base 2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{acid 2}}{H_3O^+} + \underset{\substack{\text{base 1}\\\text{màu base}}}{Ind^-} \qquad (9\text{-}83)$$

Hằng số cân bằng, cũng gọi là hằng số chỉ thị, theo (9-83) là:

$$K_{HInd} = \frac{[H_3O^+][Ind^-]}{[HInd]} \qquad (9\text{-}84)$$

Do đó, $$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} = \frac{K_{HInd}}{[H_3O^+]} \qquad (9\text{-}85)$$

Hoặc rút ra:

$$pH = pK_{HInd} + \lg\frac{[Ind^-]}{[HInd]} = pK_{HInd} + \lg\frac{[Base]}{[Acid]} \qquad (9\text{-}86)$$

Phương trình này tương đương với phương trình Henderson (9-78), vì cân bằng (9-83) được viết tương đương cho hệ đệm gồm 1 acid yếu và muối (base) của nó.

Theo phương trình (9-85), rõ ràng tỷ số giữa hai dạng base và acid của một chất chỉ thị, nói cách khác là tỷ số 2 màu, được quyết định bởi $[H_3O^+]$ của dung dịch cần tính pH. Sự cảm thụ màu của mắt người ảnh hưởng đến việc sử dụng các chất chỉ thị. Người làm thực nghiệm sẽ nhìn thấy màu của Ind^- nếu tỷ số $[Ind^-]$/HInd là 10/1 hoặc lớn hơn, và nhìn thấy màu của HInd nếu tỷ số $[Ind^-]$/HInd là 1/10 hoặc nhỏ hơn. Giữa 2 giới hạn này, các màu của 2 dạng acid, base trộn lẫn nhau tạo ra màu trung gian. Màu của chỉ thị, vì vậy là một hàm của pH của dung dịch.

Đưa 2 giá trị giới hạn 10 và 0,1 vào phương trình (9-86), ta tìm thấy:

$$pH = pK_{HInd} \pm 1 \qquad (9\text{-}87)$$

gọi là khoảng pH chuyển màu của chỉ thị, nằm trong khoảng 2 đơn vị pH. Trong vùng pH chuyển màu, màu của 2 dạng acid và base đang trong quá trình chuyển đổi nhau: màu của dạng này dần dần sang màu của dạng kia, hoặc ngược lại.

Bảng 9.11 cho biết khoảng pH chuyển màu của một số chỉ thị acid-base thường gặp.

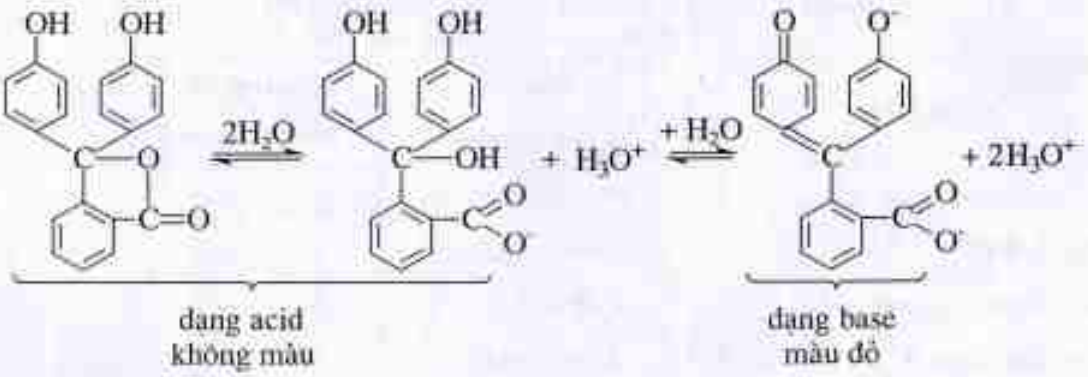
Bảng 9.11. *Màu, khoảng pH chuyển màu và pK_{Hind} của một số chỉ thị acid - base hay gặp*

Chất chỉ thị	Màu	Khoảng pH chuyển màu	pK_{Hind}
	Acid Base		
Xanh thymol (vùng acid)	đỏ – vàng	1,2 – 2,8	1,5
Tím methyl	xanh – tím	1,5 – 3,2	2,1
Da cam methyl (heliantin)	Hồng – vàng	3,1 – 4,2	3,7
Lục bromocresol	vàng – xanh	3,8 – 5,4	4,7
Đỏ methyl	đỏ – vàng	4,2 – 6,2	5,1
Quỳ	đỏ – xanh	5,0 – 8,0	
Xanh bromothymol	vàng – xanh	6,0 – 7,6	7,0
Đỏ cresol	vàng – đỏ	7,2 – 8,8	8,3
Xanh thymol (vùng kiềm)	vàng – xanh	8,0 – 9,6	8,9
Phenolphtalein	không màu – đỏ	8,2 – 10,0	9,4
Vàng alizarin	vàng – tím	10,0 – 12,0	11,0
Indigo carmin	xanh – vàng	11,6 – 14,0	

Ghi chú: mắt người ta có thể nhạy cảm với màu này, ít nhạy cảm với màu kia, nên ta có thể nhận biết được khoảng pH chuyển màu hẹp hơn, không nhất thiết phải cách nhau 2 đơn vị pH. Khi đó, giá trị pK_{Hind} không còn nằm chính giữa khoảng pH chuyển màu.

+ Ví dụ 9.30:

- Để thử sơ bộ pH của một dung dịch, người ta nhỏ vài giọt chỉ thị màu, chẳng hạn phenolphtalein vào dung dịch cần thử. Nếu dung dịch thử có pH < 8,2 thì sẽ không màu; nếu pH > 10,0 sẽ có màu đỏ; Còn nếu dung dịch thử có pH trong khoảng 8,2 - 10,0 thì màu hồng cánh sen xuất hiện do sự trộn lẫn dạng không màu và dạng màu đỏ của chất chỉ thị. Màu của phenolphtalein phụ thuộc pH môi trường thể hiện qua sự chuyển dịch của cân bằng sau:



- Để xác định gần đúng pH của các dung dịch người ta kết hợp một số chỉ thị màu với nhau để tạo ra cái gọi là *chỉ thị màu vạn năng*. Chẳng hạn hỗn hợp của 5 chỉ thị màu: methyl da cam, methyl đỏ, bromothymol xanh, thymol xanh và phenolphtalein được tẩm lên giấy là một trong những giấy chỉ thị vạn năng thường dùng. Nó bao phủ một vùng pH từ 1 đến 11. Khi muốn xác định pH của một dung dịch, người ta nhúng giấy này vào dung dịch thử rồi so sánh màu xuất hiện trên giấy với một thang màu mẫu (đã ghi chú giá trị pH cho mỗi màu sắc).

Ghi chú: bởi vì bản thân các chất chỉ thị là các acid (hay base), sự thêm chúng vào các dung dịch không đệm để xác định pH có thể làm thay đổi pH của chính dung dịch thử. Ngoài ra, các yếu tố nhiệt độ, dung môi khác nhau (ảnh hưởng đến sự điện ly của chất chỉ thị), sự có mặt của các ion khác trong dung dịch (ảnh hưởng đến lực ion chung và hệ số hoạt độ các chất) cũng làm màu sắc của chỉ thị thay đổi. Vì vậy, sử dụng chất chỉ thị để tìm pH cần phải lưu ý đến các điều kiện khi đo. Sai số tốt nhất đạt được trong phép đo bằng chỉ thị màu là vào khoảng ± 0,1 đơn vị pH.

6. CÂN BẰNG TRONG DUNG DỊCH CỦA CHẤT ĐIỆN LY ÍT TAN. TÍCH SỐ TAN

– Khi hoà tan một chất điện ly ít tan M_mX_n vào nước sẽ tạo ra một dung dịch bão hoà, trong đó tồn tại cân bằng dị thể giữa lượng chất rắn còn dư và các ion của nó trong dung dịch:

$$\underset{\text{(rắn)}}{M_mX_n\,(r)} \rightleftharpoons \underset{\text{(dung dịch)}}{m\,M^{n+}\,(aq) + n\,X^{m-}\,(aq)} \qquad (9\text{-}88)$$

Lượng M_mX_n đã tan vào dung dịch rất ít, gọi là độ tan S, được coi là điện ly hoàn toàn thành các ion M^{n+} và X^{m-} có hệ số hoạt độ f = 1. Giống như các hệ cân bằng khác, đối với dung dịch bão hoà của chất đang xét ta có biểu thức tác dụng khối lượng:

$$K = \frac{[M^{n+}]^m [X^{m-}]^n}{[M_mX_n]_{(r)}}$$

Nồng độ pha rắn là hằng số, nên:

$$[M^{n+}]^m [X^{m-}]^n = K [M_mX_n]_{(r)} = T_{M_mX_n} \quad (9\text{-}89)$$

Ký hiệu sau cùng gọi là tích số tan của M_mX_n. Như vậy, tích số nồng độ các ion của chất điện ly ít tan trong dung dịch bão hoà, mỗi nồng độ được luỹ thừa tương ứng với hệ số trong phương trình điện ly, là một hằng số ở nhiệt độ nhất định gọi là tích số tan, ký hiệu T.

Theo (9-88), nếu M_mX_n có độ tan là S (mol/L) thì sẽ tạo ra mS (mol/L) ion M^{n+} và nS (mol/L) ion X^{m-}. Thay vào (9-89), ta có:

$$T_{M_mX_n} = [mS]^m [nS]^n = m^m . n^n . S^{m+n} \quad (9\text{-}90)$$

và

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{T_{M_mX_n}}{m^m . n^n}} \text{ (mol/L)} \quad (9\text{-}91)$$

Chú ý: trong các sổ tay hoá học thường ghi độ tan là g/100g dung môi (H_2O). Khi làm các phép tính liên quan đến T, cần đổi đơn vị đó thành mol/L với sự gần đúng khi xem 100g $H_2O \approx$ 100mL dung dịch vì độ tan của chất rất nhỏ. Như vậy, biết được độ tan S thì tính được T, ngược lại biết T thì tính được độ tan S của một chất.

+ Ví dụ 9.31: Tính:

a) T_{PbSO_4}, biết độ tan của $PbSO_4$ trong nước ở 25°C là $4,25 \times 10^{-3}$ g/100g nước.

b) T_{PbF_2}, biết độ tan của PbF_2 trong nước ở 25°C là 0,64 g/L.

Giải

a) Cân bằng dị thể và biểu thức T của $PbSO_4$:

$$PbSO_4 (r) \rightleftharpoons Pb^{2+} (aq) + SO_4^{2-} (aq) \qquad T_{PbSO_4} = [Pb^{2+}] [SO_4^{2-}]$$

Xem 100g nước ≈ 100mL dung dịch, độ tan S (mol/L) của $PbSO_4$ là:

$$S = \frac{0,00425 \text{g } PbSO_4}{100 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol } PbSO_4}{303,3 \text{g } PbSO_4}$$

$$= 1,40 \times 10^{-4} \text{ M } PbSO_4$$

Sử dụng phương trình (9-90) cho cân bằng đã viết, đối với $PbSO_4$ thì m = n = 1, nên:

$$T_{PbSO_4} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = S^2$$

$$= (1{,}40 \times 10^{-4})^2 = 1{,}96 \times 10^{-8}$$

b) Đối với PbF_2 ta có:

$$PbF_2\,(r) \rightleftharpoons Pb^{2+}\,(aq) + 2F^-\,(aq) \qquad T_{PbF_2} = [Pb^{2+}][F^-]^2$$

$$S = \frac{0{,}64\text{g } PbF_2}{1\text{ L}} \times \frac{1\text{ mol } PbF_2}{245{,}2\text{g } PbF_2} = 2{,}6 \times 10^{-3}\text{ M } PbF_2$$

Theo (9-90) áp dụng cho cân bằng của PbF_2 đã viết thì m = 1 và n = 2, nên:

$$T_{PbF_2} = [Pb^{2+}][F^-]^2 = 1^1 \times 2^2 \times S^{1+2}$$

$$= 2^2 \times (2{,}6 \times 10^{-3})^3 = 7{,}0 \times 10^{-8}$$

+ Ví dụ 9.32: tính độ tan của $Ca(OH)_2$ trong nước, biết $T_{Ca(OH)_2} = 6{,}5 \times 10^{-6}$.

Giải

Cân bằng dị thể và biểu thức T của $Ca(OH)_2$:

$$Ca(OH)_2\,(r) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2OH^- \qquad T_{Ca(OH)_2} = [Ca^{2+}][OH^-]^2$$

Áp dụng phương trình (9-91) với m = 1, n = 2 ta có:

$$S = \sqrt[1+2]{\frac{T_{Ca(OH)_2}}{1^1 \times 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{6{,}5 \times 10^{-6}}{4}} = 1{,}2 \times 10^{-2}\text{ M}$$

– Các giá trị của T cho biết độ tan tương đối của các hợp chất ion. Khi các chất điện ly ra cùng số ion, nghĩa là m+n như nhau, và tỷ số cation/anion hoặc là m/n hay n/m thì *T của chất nào càng lớn, độ tan của nó càng lớn, và ngược lại* [suy từ phương trình (9-91)]. Điều này được thể hiện qua bảng 9.12.

Bảng 9.12. *Quan hệ giữa T và độ tan ở 25°C của một số hợp chất*

Số ion	Công thức	Cation/anion	T	Độ tan (M)
2	$MgCO_3$	1/1	$3{,}5 \times 10^{-8}$	$1{,}9 \times 10^{-4}$
2	$PbSO_4$	1/1	$1{,}9 \times 10^{-8}$	$1{,}3 \times 10^{-4}$
2	$BaCrO_4$	1/1	$2{,}1 \times 10^{-10}$	$1{,}4 \times 10^{-5}$
3	$Ca(OH)_2$	1/2	$6{,}5 \times 10^{-6}$	$1{,}2 \times 10^{-2}$
3	BaF_2	1/2	$1{,}5 \times 10^{-6}$	$7{,}2 \times 10^{-3}$
3	CaF_2	1/2	$3{,}2 \times 10^{-11}$	$2{,}0 \times 10^{-4}$
3	Ag_2CrO_4	2/1	$2{,}6 \times 10^{-12}$	$8{,}7 \times 10^{-5}$

– Một chất sẽ kết tủa khi tích số nồng độ các ion của nó trong dung dịch lớn hơn tích số tan. Ngược lại, khi tích số nồng độ các ion còn bé hơn tích số tan thì chất đó chưa kết tủa, hoặc nếu đã có tủa thì tủa sẽ tan ra.

Đây chính là điều kiện để kết tủa hay hoà tan một chất điện ly ít tan.

+ Ví dụ 9.33: Cho biết kết tủa có hình thành hay không trong các trường hợp sau:

a) Trộn lẫn 0,100L $Ca(NO_3)_2$ 0,30M với 0,200L NaF 0,060M.

b) Trong nước một dòng sông tìm thấy $[Ca^{2+}] = [PO_4^{3-}] = 1,0 \times 10^{-9}$M.

Cho biết $T_{CaF_2} = 3,2 \times 10^{-11}$; $T_{Ca_3(PO_4)_2} = 1,2 \times 10^{-29}$.

Giải

a) Các ion có mặt trong hỗn hợp là Ca^{2+}, Na^+, NO_3^- và F^-. Chỉ có CaF_2 là có thể kết tủa theo cân bằng:

$$CaF_2(r) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$$

Tính nồng độ mol/L cho các ion:

Số mol Ca^{2+} đưa vào hỗn hợp = 0,30M Ca^{2+} × 0,100L = 0,030 mol Ca^{2+}

và $$[Ca^{2+}] = \frac{0,030 \text{ mol}}{0,100 \text{ L} + 0,200 \text{ L}} = 0,10 \text{ M } Ca^{2+}$$

Số mol F^- đưa vào hỗn hợp = 0,060M × 0,200L = 0,012 mol F^-

và $$[F^-] = \frac{0,012 \text{ mol}}{0,100 \text{ L} + 0,200 \text{ L}} = 0,040\text{M } F^-$$

Trong hỗn hợp, ta có tích số nồng độ các ion, ký hiệu Q, là:

$Q = [Ca^{2+}][F^-]^2 = 0,10 \times 0,040^2 = 1,6 \times 10^{-4} > T_{CaF_2} = 3,2 \times 10^{-11}$

Vậy, kết tủa CaF_2 phải được tạo thành.

b) Tìm Q của $Ca_3(PO_4)_2$ theo cân bằng:

$$Ca_3(PO_4)_2(r) \rightleftharpoons 3Ca^{2+}(aq) + 2PO_4^{3-}(aq)$$

và sử dụng các dữ liệu đã cho, ta được:

$$Q = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = (1,0 \times 10^{-9})^3 (1,0 \times 10^{-9})^2$$
$$= 1,0 \times 10^{-45} < T_{Ca_3(PO_4)_2} = 1,2 \times 10^{-29}.$$

Vậy, chưa thể hình thành kết tủa $Ca_3(PO_4)_2$ ở dòng sông đang xét.

– Những yếu tố ảnh hưởng đến độ tan của chất điện ly ít tan:

• Ảnh hưởng của ion đồng loại:

Sự có mặt của một ion đồng loại làm giảm độ tan của chất điện ly. Giả sử ta có dung dịch bão hoà $BaSO_4$:

$$BaSO_4\,(r) \rightleftharpoons Ba^{2+}\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq) \qquad T_{BaSO_4} = 1{,}1 \times 10^{-10}$$

Ở nhiệt độ xác định, T chỉ phụ thuộc vào tích số nồng độ các ion. Nếu nồng độ của một ion nào đó tăng lên thì nồng độ của ion kia phải giảm xuống để giữ cho T là một hằng số. Chẳng hạn cho thêm vào dung dịch trên muối Na_2SO_4 dễ tan, nồng độ ion đồng loại SO_4^{2-} tăng mạnh, một phần SO_4^{2-} sẽ kết hợp với ion Ba^{2+} tạo tủa $BaSO_4$ nhiều hơn, cân bằng dị thể chuyển dịch sang trái theo đúng nguyên lý Le Chatelier:

$$BaSO_4\,(r) \rightleftharpoons Ba^{2+}\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq, \text{cộng thêm})$$

vì thế, độ tan của $BaSO_4$ giảm.

+ Ví dụ 9.34: Để làm rõ nét ảnh chụp bằng tia X đối với các viêm loét đường tiêu hoá, trước khi chụp, bệnh nhân được uống $BaSO_4$ (dạng huyền phù trong nước) làm thuốc cản quang. Vì ion Ba^{2+} tự do rất độc nên người ta đã cho thêm Na_2SO_4 dễ tan vào thuốc cản quang.

a) Vận dụng cân bằng dị thể và T của $BaSO_4$ đã biết ở trên, tính độ tan S_1 của $BaSO_4$ trong nước nguyên chất.

b) Tính độ tan S_2 của $BaSO_4$ trong nước đã có sẵn Na_2SO_4 0,10M.

c) So sánh S_1 và S_2 và cho biết $[Ba^{2+}]$ tự do đã giảm bao nhiêu lần khi có mặt Na_2SO_4 0,10M.

Giải

a) Trong nước nguyên chất độ tan của $BaSO_4$ tính theo phương trình (9-91) với m = n = 1 là:

$$S_1 = \sqrt{1{,}1 \times 10^{-10}} = 1{,}0 \times 10^{-5}\ M$$

b) Đặt S_2 là độ tan của $BaSO_4$ trong dung dịch Na_2SO_4 0,10M, căn cứ phương trình cân bằng dị thể, ta có:

$$[Ba^{2+}] = S_2; \quad [SO_4^{2-}] = S_2 + 0{,}10$$

$$T_{BaSO_4} = [Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = S_2\,(S_2 + 0{,}10) = 1{,}1 \times 10^{-10}$$

Giả thiết S_2 nhỏ có thể bỏ qua, nên $[SO_4^{2-}] \approx 0,10$. Vậy:

$$S_2 \times 0,10 = 1,1 \times 10^{-10}$$

$$S_2 = 1,1 \times 10^{-9}$$

Giả thiết đúng vì thoả mãn:

$$\frac{1,1 \times 10^{-9}}{0,10} \times 100 << 5\%$$

c) So sánh:

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{1,0 \times 10^{-5}\ M}{1,1 \times 10^{-9}\ M} \approx 9091 \text{ lần}$$

nghĩa là độ tan của $BaSO_4$ theo đó là $[Ba^{2+}]$ tự do trong dung dịch Na_2SO_4 0,10M đã giảm đi chừng ấy lần, độ an toàn sử dụng thuốc vì thế cũng tăng lên cùng số lần tương ứng.

• Ảnh hưởng của pH:

Ion hydroni H_3O^+ có ảnh hưởng lớn đến độ tan của hợp chất ion. Nếu hợp chất chứa anion của một acid yếu, sự thêm H_3O^+ (từ acid mạnh) làm tăng độ tan của nó.

+ Ví dụ 9.35:

Thêm H_3O^+ từ acid mạnh làm các cân bằng dị thể sau chuyển mạnh sang phải, do đó làm tăng độ tan của các chất điện ly ít tan:

$$1/\ CaCO_3(r) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \xrightarrow{H_3O^+} HCO_3^-$$

$$\xrightarrow{H_3O^+} [H_2CO_3] \longrightarrow CO_2(k) + H_2O$$

Vì CO_3^{2-} là anion của acid yếu H_2CO_3, nên có các phản ứng trên.

$$2/\ Cu(OH)_2(r) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

Vì OH^- là anion của acid rất yếu H_2O, nên có phản ứng:

$$OH^- + H_3O^+ \rightarrow 2\,H_2O$$

$$3/\ FeS(r) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + HS^-(aq) + OH^-(aq)$$

(Chú ý: biểu thức tích số tan ở đây phải viết: $T_{FeS} = [Fe^{2+}]\,[SH^-]\,[OH^-]$)

Vì SH^-, OH^- là những anion của acid rất yếu H_2S, H_2O nên có phản ứng:

$$HS^- + H_3O^+ \rightarrow H_2S$$

$$OH^- + H_3O^+ \rightarrow 2\,H_2O$$

- Ngược lại, H_3O^+ không ảnh hưởng đến các cân bằng:

$$AgCl\,(r) \rightleftharpoons Ag^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)$$

$$PbBr_2\,(r) \rightleftharpoons Pb^{2+}\,(aq) + 2Br^-\,(aq)$$

vì Cl^-, Br^- là anion của các acid mạnh nên H_3O^+ không phản ứng với chúng.

* Ảnh hưởng của sự tạo phức:

Một phối tử làm tăng độ tan của một chất điện ly ít tan nếu nó tạo được ion phức với cation của chất điện ly.

+ Ví dụ 9.36: Để hiện hình trên phim đen - trắng, người ta loại bỏ AgBr dư trên phim sau khi chụp bằng dung dịch natri thiosulfat ($Na_2S_2O_3$) nhờ sự tạo thành ion phức tan $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$.

Tính độ tan của AgBr a) Trong nước và b) Trong dung dịch $Na_2S_2O_3$ 1,0M. Cho biết: $T_{AgBr} = 5{,}0 \times 10^{-13}$ và hằng số bền (còn gọi là hằng số tạo phức) $K_b = 4{,}7 \times 10^{13}$.

Giải

a) Cân bằng dị thể và biểu thức T của AgBr:

$$AgBr\,(r) \rightleftharpoons Ag^+\,(aq) + Br^-\,(aq) \qquad (1)$$

$$T_{AgBr} = [Ag^+]\,[Br^-] = 5{,}0 \times 10^{-13}$$

Đặt độ tan của AgBr trong nước là S_1. Theo (9-91) với m = n = 1, ta có:

$$S_1 = \sqrt{5{,}0 \times 10^{-13}} = 7{,}1 \times 10^{-7}\ M$$

b) Phương trình tạo phức:

$$Ag^+\,(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}\,(aq) \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-} \qquad (2)$$

$$K_b = 4{,}7 \times 10^{13}$$

Cộng 2 phương trình (1) và (2) ta được phương trình tổng:

$$AgBr\,(r) + 2\,S_2O_3^{2-}\,(aq) \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-}\,(aq) + Br^-\,(aq) \qquad (3)$$

và $$K_{tổng} = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}][Br^-]}{[S_2O_3^{2-}]^2} = T_{AgBr} \times K_b$$

$$= (5{,}0 \times 10^{-13})(4{,}7 \times 10^{13}) = 24$$

Đặt độ tan của AgBr trong dung dịch $Na_2S_2O_3$ 1,0M là S_2. Theo (3) ta thấy ở cân bằng thì:

$$S_2 = [AgBr]_{hoà\ tan} = [Ag(S_2O_3)_2^{3-}] = [Br^-]$$

$$[S_2O_3^{2-}] = (1{,}0 - 2S_2)$$

Thay các nồng độ này vào $K_{tổng}$, thu được:

$$K_{tổng} = \frac{S_2 \times S_2}{(1{,}0 - 2S_2)^2} = 24$$

$$\frac{S_2}{1{,}0 - 2S_2} = \sqrt{24} = 4{,}9$$

$$S_2 = 0{,}45\ M$$

Do Ag^+ tạo phức với $S_2O_3^{2-}$ nên độ tan của AgBr đã tăng từ $7{,}1 \times 10^{-7}$ M (trong nước) lên 0,45 M (trong dung dịch $Na_2S_2O_3$ 1,0 M).

• Ảnh hưởng của lực ion:

Khi lực ion của dung dịch $\geq 10^{-4}$ (do kết tủa có độ tan lớn, hoặc do sự có mặt của chất điện ly khác dễ tan) thì mỗi nồng độ ion trong biểu thức tích số tan T phải được nhân với hệ số hoạt độ f_i của nó. Vì $f_i < 1$, tích số nồng độ các ion bằng T/f_i lớn lên, độ tan S của kết tủa vì thế tăng theo.

+ Ví dụ 9.37: Tính độ tan của chì iodat ($Pb(IO_3)_2$).

a) Trong nước nguyên chất.

b) Trong dung dịch $Mg(NO_3)_2$ 0,033 M. Biết $T_{Pb(IO_3)_2} = 1{,}2 \times 10^{-13}$.

Giải

Phương trình cân bằng dị thể của chì iodat được viết:

$$Pb(IO_3)_2\,(r) \rightleftharpoons Pb^{2+}\,(aq) + 2IO_3^-\,(aq)$$

a) Giả thiết trong nước nguyên chất lực ion của dung dịch $Pb(IO_3)_2$ bão hoà $< 10^{-4}$ nên hệ số hoạt độ các ion $f_i = 1$, độ tan tính theo (9-91) là:

$$S = \sqrt[1+2]{\frac{T_{Pb(IO_3)_2}}{1^1 \times 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{1{,}2 \times 10^{-13}}{4}} = 3{,}1 \times 10^{-5}\ M$$

[giả thiết đúng, vì lực ion của dung dịch tính theo (9-19)] thu được:

$$I = \frac{1}{2}([Pb^{2+}] \times 2^2 + [IO_3^-] \times 1^2)$$

$$= \frac{1}{2}(3{,}1 \times 10^{-5} \times 2^2 + 2 \times 3{,}1 \times 10^{-5} \times 1^2) = 9{,}3 \times 10^{-5} < 10^{-4}).$$

b) Dung dịch $Mg(NO_3)_2$ 0,033M có lực ion:

$$I = \frac{1}{2}([Mg^{2+}] \times 2^2 + [NO_3^-] \times 1^2)$$

$$= \frac{1}{2}(0{,}033 \times 2^2 + 2 \times 0{,}033 \times 1^2) = 0{,}099 \approx 0{,}1 > 10^{-4}$$ nên cần phải tính f_i của các ion theo phương trình (9-27) ứng với I = 0,1:

$$\lg f_{1+} = -\frac{0{,}51 \times 1^2 \times \sqrt{0{,}1}}{1 + \sqrt{0{,}1}} = -0{,}12 \qquad f_{1\pm} = 0{,}76$$

$$\lg f_{2\pm} = -\frac{0{,}51 \times 2^2 \times \sqrt{0{,}1}}{1 + \sqrt{0{,}1}} = -0{,}49 \qquad f_{2\pm} = 0{,}32$$

(cũng có thể tra bảng 9.3 để tìm f_i và cũng thu được các giá trị 0,76 và 0,32).

Do đó biểu thức T ở đây phải viết theo hoạt độ các ion:

$$T_{Pb(IO_3)_2} = a_{Pb^{2+}} \cdot a_{IO_3^-}^2 = ([Pb^{2+}] \cdot f_{Pb^{2+}})([IO_3^-] \cdot f_{IO_3^-})^2$$

$$= [Pb^{2+}] \cdot [IO_3^-]^2 \cdot f_{Pb^{2+}} \cdot f_{IO_3^-}^2$$

$$[Pb^{2+}] \cdot [IO_3^-]^2 = \frac{T_{Pb(IO_3)_2}}{f_{Pb^{2+}} \cdot f_{IO_3^-}^2} = \frac{1{,}2 \times 10^{-13}}{0{,}32 \times 0{,}76^2}$$

$$= 6{,}5 \times 10^{-13} = T'$$

Xem T' là tích số tan của chì iodat trong dung dịch $Mg(NO_3)_2$ 0,033M, vận dụng (9-91) ta có:

$$S' = \sqrt[1+2]{\frac{T'}{1^1 \times 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{6{,}5 \times 10^{-13}}{4}} = 5{,}5 \times 10^{-5}\ M$$

Vậy so với trong nước nguyên chất, độ tan của $Pb(IO_3)_2$ trong dung dịch $Mg(NO_3)_2$ có lực ion bằng 0,1 đã tăng:

$$\frac{(S' - S)}{S} \times 100\% = \frac{(5{,}5 \times 10^{-5}\,M - 3{,}1 \times 10^{-5}\,M)}{3{,}1 \times 10^{-5}\,M} \times 100\% = 77\%$$

7. PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH ĐIỆN LY

Chất điện ly trong dung dịch nước tách thành các ion. Các ion bị hydrat hoá và thiết lập những trạng thái cân bằng ở điều kiện xác định. Phản ứng giữa các ion trong dung dịch điện ly cũng tuân theo điều kiện nhiệt động, nghĩa là *phản ứng chỉ xảy ra khi $\Delta G_{pu} < 0$, cân bằng chuyển dịch mạnh sang phải tạo ra các sản phẩm là chất ít tan (hoặc ít tan hơn), chất ít điện ly (hoặc ít điện ly hơn), chất dễ bay hơi. Phản ứng giữa các chất điện ly trong dung dịch cũng xảy ra khi có tạo thành phức chất hoặc có trao đổi electron (phản ứng oxy hoá khử).*

Sau đây là những ví dụ minh hoạ cho tổng kết vừa nêu, đồng thời cũng cho biết cách trình bày các phản ứng, các quy tắc về độ tan rất cần trong thực hành hoá học đối với dung dịch các chất điện ly.

Chú ý các quy ước chung:

- Phương trình phản ứng chỉ viết một mũi tên (→) theo chiều xảy ra phản ứng. Để chỉ sự chuyển dịch một cân bằng thì thêm mũi tên đó, nhưng dài hơn, lên trên ký hiệu $\rightleftharpoons$ (xem ví dụ 9.35).
- Chất điện ly mạnh (xem mục 1.1 ở trên) được viết điện ly hoàn toàn thành các ion.
- Chất ít tan, chất ít điện ly, chất dễ bay hơi ở điều kiện thường viết dưới dạng nguyên tử, phân tử.
- Các chất, các ion trong dung dịch nước bị hydrat hoá thì viết ký hiệu (aq) kèm theo.

7.1. Phản ứng tạo thành chất ít tan (kết tủa)

- Thí dụ:
  + Phản ứng giữa bạc nitrat và natri cromat được biểu thị bởi phương trình phân tử:

$$2AgNO_3\,(aq) + Na_2CrO_4\,(aq) \rightarrow Ag_2CrO_4\,(r) + 2NaNO_3\,(aq)$$

Phương trình ion đầy đủ:

$$2Ag^+\,(aq) + 2NO_3^-\,(aq) + 2Na^+\,(aq) + CrO_4^{2-}\,(aq) \rightarrow Ag_2CrO_4\,(r) + 2Na^+\,(aq) + 2NO_3^-\,(aq)$$

Phương trình ion rút gọn:

$$2Ag^+\,(aq) + CrO_4^{2-}\,(aq) \rightarrow Ag_2CrO_4\,(r)$$

Lưu ý rằng phương trình sau cũng là phản ứng khái quát giữa mọi chất có thể tách ra ion Ag^+ với mọi chất có thể tách ra ion CrO_4^{2-}.

+ Phản ứng giữa bạc sulfat và bari clorid:

Phương trình phân tử:

$$Ag_2SO_4\,(r) + BaCl_2\,(aq) \rightarrow BaSO_4\,(r) + 2AgCl\,(r)$$

$T = 1,5 \times 10^{-5}$ $1,1 \times 10^{-10}$ $1,8 \times 10^{-10}$

chất ít tan chất ít tan hơn

Phương trình ion:

$$2Ag^+\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq) + Ba^{2+}\,(aq) + 2Cl^-\,(aq) \rightarrow BaSO_4\,(r) + 2AgCl\,(r)$$

Ở đây, phương trình ion đầy đủ và phương trình ion rút gọn là như nhau.

– Độ tan của các chất điện ly được đánh giá định lượng qua tích số tan T và đánh giá định tính qua các quy tắc hoà tan (bảng 9.13).

Bảng 9.13. *Những quy tắc về độ tan của các hợp chất ion trong nước*

Các chất tan	Ngoại lệ
1 - Các hợp chất của Na^+, K^+, NH_4^+	Hầu như không có
2 - Các clorid (Cl^-)	Không tan: $AgCl$, Hg_2Cl_2 Tan trong nước nóng: $PbCl_2$
3 - Các bromid (Br^-)	Không tan: $AgBr$, Hg_2Br_2, $PbBr_2$ Tan trung bình: $HgBr_2$
4 - Các iodid (I^-)	Không tan: iodid của nhiều kim loại nặng
5 - Các sulfat (SO_4^{2-})	Không tan: $BaSO_4$, $PbSO_4$, $HgSO_4$ Tan trung bình: $CaSO_4$, $SrSO_4$, Ag_2SO_4
6 - Các nitrat (NO_3^-) và nitrit (NO_2^-)	Tan trung bình: $AgNO_2$
7 - Các clorat (ClO_3^-), perclorat (ClO_4^-), permanganat (MnO_4^-)	Tan trung bình: $KClO_4$
8 - Các acetat (CH_3COO^-)	Tan trung bình: $AgCH_3COO$
Các chất không tan	Ngoại lệ
1 - Các sulfid (S^{2-})	Tan: sulfid của NH_4^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}
2 - Các oxyd (O^{2-}), hydroxyd (OH^-)	Tan: Li_2O, $LiOH$, Na_2O, $NaOH$, K_2O, KOH, BaO, $Ba(OH)_2$
3 - Các carbonat (CO_3^{2-}), phosphat (PO_4^{3-}), arsenat (AsO_4^{3-})	Tan: các hợp chất với NH_4^+, Na^+, K^+

7.2. Phản ứng tạo thành chất ít điện ly - chủ yếu là phản ứng trung hoà

– Phản ứng giữa acid mạnh và base mạnh:

$$2HCl\ (aq) + Ba(OH)_2\ (aq) \rightarrow BaCl_2\ (aq) + 2H_2O\ (l)$$

$$2H^+\ (aq) + 2Cl^-\ (aq) + Ba^{2+}\ (aq) + 2OH^-\ (aq)$$

$$\rightarrow Ba^{2+}\ (aq) + 2Cl^-\ (aq) + 2H_2O\ (l)$$

$$2H^+\ (aq) + 2OH^-\ (aq) \rightarrow 2H_2O\ (l)$$

hoặc $H^+\ (aq) + OH^-\ (aq) \rightarrow H_2O\ (l)$

Phương trình ion rút gọn sau cũng là phản ứng trung hoà tạo ra nước điện ly rất yếu.

– Phản ứng giữa acid yếu và base mạnh:

$$CH_3COOH\ (aq) + NaOH\ (aq) \rightarrow NaCH_3COO\ (aq) + H_2O\ (l)$$

$$CH_3COOH\ (aq) + Na^+\ (aq) + OH^-\ (aq)$$

$$\rightarrow Na^+\ (aq) + CH_3COO^-\ (aq) + H_2O\ (l)$$

$$CH_3COOH\ (aq) + OH^-\ (aq) \rightarrow CH_3COO^-\ (aq) + H_2O\ (l)$$

ít điện ly — ít điện ly hơn nhiều

– Phản ứng giữa base yếu và acid mạnh:

$$NH_4OH\ (aq) + HNO_3\ (aq) \rightarrow NH_4NO_3\ (aq) + H_2O\ (l)$$

$$NH_4OH\ (aq) + H^+\ (aq) + NO_3^-\ (aq)$$

$$\rightarrow NH_4^+\ (aq) + NO_3^-\ (aq) + H_2O\ (l)$$

$$NH_4OH\ (aq) + H^+\ (aq) \rightarrow NH_4^+\ (aq) + H_2O\ (l)$$

ít điện ly — ít điện ly hơn nhiều

7.3. Phản ứng tạo thành chất dễ bay hơi, chẳng hạn

$$Na_2SO_3\ (aq) + 2HCl\ (aq) \rightarrow 2NaCl\ (aq) + SO_2\ (k) + H_2O\ (l)$$

$$2Na^+\ (aq) + SO_3^{2-}\ (aq) + 2H^+\ (aq) + 2Cl^-\ (aq)$$

$$\rightarrow 2Na^+\ (aq) + 2Cl^-\ (aq) + SO_2\ (k) + H_2O\ (l)$$

$$SO_3^{2-}\ (aq) + 2H^+\ (aq) \rightarrow SO_2\ (k) + H_2O\ (l)$$

7.4. Phản ứng tạo thành phức chất

$$ZnSO_4\,(aq) + 4NH_3\,(aq) \rightarrow [Zn(NH_3)_4]SO_4\,(aq)$$

$$Zn(H_2O)_4^{2+}\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq) + 4NH_3\,(aq)$$

$$\rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq) + 4H_2O\,(l)$$

7.5. Phản ứng trao đổi electron (oxy hoá khử), chẳng hạn:

– Phương trình phân tử:

$$2KMnO_4\,(aq) + 5CaC_2O_4\,(aq) + 8H_2SO_4\,(aq) \rightarrow$$

kali permanganat calci oxalat

$$2MnSO_4\,(aq) + K_2SO_4\,(aq) + 5CaSO_4\,(aq) + 10CO_2\,(k) + 8H_2O\,(l)$$

– Phương trình ion đầy đủ:

$$2K^+\,(aq) + 2MnO_4^-\,(aq) + 5Ca^{2+}\,(aq) + 5C_2O_4^{2-}\,(aq) + 16H^+\,(aq) + 8SO_4^{2-}\,(aq)$$

$$\rightarrow 2Mn^{2+}\,(aq) + 8SO_4^{2-}\,(aq) + 2K^+\,(aq) + 5Ca^{2+}\,(aq) + 10CO_2\,(k) + 8H_2O\,(l)$$

– Phương trình ion rút gọn:

$$2MnO_4^-\,(aq) + 5C_2O_4^{2-}\,(aq) + 16H^+\,(aq) \rightarrow$$

$$2Mn^{2+}\,(aq) + 10CO_2\,(k) + 8H_2O\,(l)$$